



HAL
open science

Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés - Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires

Julien de Bonfils

► **To cite this version:**

Julien de Bonfils. Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés - Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2007. Français. NNT: . tel-00177241

HAL Id: tel-00177241

<https://theses.hal.science/tel-00177241>

Submitted on 5 Oct 2007

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 145-2007

Année 2007

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

présentée et soutenue publiquement le 12 septembre 2007

par

Julien de BONFILS

EFFETS D'IRRADIATIONS SUR LA STRUCTURE DE VERRES
BOROSILICATES - COMPORTEMENT A LONG TERME DES MATRICES
VITREUSES DE STOCKAGE DES DECHETS NUCLEAIRES

Directeur de thèse :
Gérard PANCZER

JURY :	M. Serge Bouffard,	Rapporteur
	Mme Marie-France Joubert,	Examineur
	M. Dominique de Ligny,	Invité
	M. Michel Mortier,	Rapporteur
	M. Gérard Panczer,	Directeur de thèse
	M. Sylvain Peugeot,	Examineur
	M. Pierre Toulhoat,	Examineur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université

M. le Professeur L. COLLET

Vice-Président du Conseil Scientifique

M. le Professeur J.F. MORNEX

Vice-Président du Conseil d'Administration

M. le Professeur J. LIETO

Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur D. SIMON

Secrétaire Général

M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND

UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche

Directeur : M. le Professeur X. MARTIN

UFR de Médecine Lyon-Nord

Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE

UFR de Médecine Lyon-Sud

Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY

UFR d'Odontologie

Directeur : M. O. ROBIN

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur F. LOCHER

Institut Techniques de Réadaptation

Directeur : M. le Professeur MATILLON

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU

UFR de Biologie

Directeur : M. le Professeur H. PINON

UFR de Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

UFR de Génie Electrique et des Procédés

Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET

UFR Sciences de la Terre

Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE

UFR de Mathématiques

Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE

UFR d'Informatique

Directeur : M. le Professeur M. EGEE

UFR de Chimie Biochimie

Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT

UFR STAPS

Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI

Observatoire de Lyon

Directeur : M. le Professeur R. BACON

Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon

Directeur : M. le Professeur J. LIETO

IUT A

Directeur : M. le Professeur M. C. COULET

IUT B

Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Je tiens à remercier Christian Pédrini et Marie-France Joubert, directeurs successifs du laboratoire durant mes trois années de thèse, pour leur accueil.

Je remercie également Bernard Champagnon pour son chaleureux accueil dans l'équipe « verres, nanostructures et géomatériaux » ainsi que pour la bonne humeur qu'il transmet à toute l'équipe chaque jour.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Gérard Panczer. Je tiens à le remercier très sincèrement pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail. Ses qualités humaines ont fait que ces trois années de travail se sont déroulées dans les meilleures conditions (mais se sont malheureusement écoulées trop rapidement !). Un grand merci également à Dominique de Ligny pour sa grande disponibilité, ses conseils - toujours judicieux - et sa gentillesse.

Je suis particulièrement reconnaissant à Messieurs Serge Bouffard et Michel Mortier d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Merci également à Madame Marie-France Joubert, Messieurs Sylvain Peugeot et Pierre Toulhoat pour avoir accepté de participer à ce jury. Je souhaiterais remercier plus particulièrement Sylvain Peugeot pour sa collaboration scientifique qui fut très enrichissante, pour ses conseils lors de la rédaction ainsi que sa disponibilité.

Ce travail n'aurait pas été possible sans un certain nombre de personnes que je souhaiterais remercier ici. Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude envers Stéphane Chaussevent et André Monteil pour leur aide dans la simulation des spectres d'émission et leur excellent accueil à Angers. Mes remerciements vont également à Jean-Marc Delaye pour m'avoir permis de découvrir les calculs de dynamique moléculaire. Je le

remercie pour son aide précieuse pour le calcul et l'interprétation des données de dynamique moléculaire. Merci à Thibault Charpentier pour la réalisation des spectres RMN ^{29}Si et ^{11}B . Je tiens à remercier également l'équipe de Jean-Luc Loubet et plus particulièrement Sophie Pavan pour les mesures optiques de gonflement sur les verres implantés.

Il m'est difficile de citer tous les membres du laboratoire qui, par leur bonne humeur, ont contribué à faire de ses trois années passées au laboratoire une période inoubliable. Mes remerciements les plus chaleureux vont à Bruno (Maiti B.) avec qui j'ai partagé d'excellents moments (en particulier en finissant les gâteaux !), Cam(om)ille, toujours de bonne humeur et toujours prête pour une « camillade », Laure (merci de m'avoir récupéré temps de fois mes clés de bureau), Arnaud (wow !), Thierry, Françoise (fournisseuse de Vichy et de Schokobon !), Sergeï, Léna, Philippe, bubu, Mohamed et bien sûr Val ! Merci également aux autres permanents de l'équipe : Christine, Alain, Eugène, Dominique V., Hervé et Laurent.

Je n'oublie pas non plus les amis extérieurs au monde des verres qui me regardaient parfois d'un œil bizarre lorsque je tentais d'expliquer mon travail de thèse. Merci Jojo, Nico, Axel, Céline, Greg, Fred, Fatima, Flo, Sylvain, Sandrine (la blonde !), Bertrand, Carine, Glendal, Zinou d'avoir toujours prêté une oreille attentive et pour tous les bons moments passés ensemble.

Merci enfin à mes parents et à ma famille pour leur confiance et leur encouragement lors de ces nombreuses années d'études.

Merci Anne. Merci pour ton soutien, ta patience, les soirées à chasser les fautes d'orthographe au milieu d'un charabia de physique. Ce travail est un peu le tien.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : MATERIAUX VITREUX DE CONFINEMENT, IRRADIATIONS ET CARACTERISATIONS	5
1.1 Les verres de confinement	6
1.1.1 Le verre R7T7	7
1.1.2 Le verre SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O (CJ1).....	9
1.1.2.a La silice SiO ₂	9
1.1.2.b Ajout de Na ₂ O.....	10
1.1.2.c Ajout de B ₂ O ₃	11
1.1.3 Le verre Si-B-Na-Al-Ca (CJ3).....	11
1.1.3.a Ajout d'alumine.....	11
1.1.3.b Ajout de CaO.....	12
1.1.4 Le verre Si-B-Na-Al-Zr (CJ7)	13
1.1.4.a Ajout de ZrO ₂	13
1.2 Elaboration des verres	14
1.2.1 Elaboration.....	14
1.2.2 Composition.....	14
1.2.2.a Verres non dopés.....	14
1.2.2.b Verres dopés terres-rares	15
1.3 Irradiations par implantation ionique	18
1.3.1 Interactions rayonnement-matière	19
1.3.2 Implantation par des ions or.....	20
1.3.3 Implantation par des ions hélium.....	23
1.4 Photoluminescence	24
1.4.1 Principe et théorie	24
1.4.1.a Description de l'hamiltonien	24

1.4.1.b	<i>Règle de sélection des transitions radiatives</i>	27
1.4.1.c	<i>Transferts d'énergie possibles</i>	28
1.4.2	Propriétés spectroscopiques des terres-rares dans les verres	29
1.4.2.a	<i>Cas de l'ion Nd³⁺</i>	29
1.4.2.b	<i>Cas de l'ion Eu³⁺</i>	30
1.4.3	Dispositifs expérimentaux	30
1.4.3.a	<i>Microluminescence</i>	30
1.4.3.b	<i>Spectroscopie d'affinement de raies de fluorescence (Fluorescence Line Narrowing Spectroscopy)</i>	31
1.5	Spectroscopies vibrationnelles	32
1.5.1	Spectroscopie Raman	33
1.5.1.a	<i>Principe</i>	33
1.5.1.b	<i>Description classique</i>	34
1.5.1.c	<i>Description quantique</i>	35
1.5.1.d	<i>Etude des verres par spectroscopie Raman</i>	36
1.5.1.e	<i>Dispositifs expérimentaux</i>	36
1.5.2	Infrarouge	38
1.5.2.a	<i>Principe</i>	39
1.5.2.b	<i>Comparaison Raman/IR</i>	40
1.5.2.c	<i>Dispositifs expérimentaux</i>	41
1.6	Dynamique moléculaire	44
1.6.1	Principe	44
1.6.2	Forces et potentiels	45
1.6.3	Outils d'analyse de la structure simulée par dynamique moléculaire	46
 CHAPITRE 2 : STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSIQUES MACROSCOPIQUES ET MESOSCOPIQUES DES VERRES SIMPLIFIES SOUS IRRADIATIONS		55
2.1	Influence de la composition sur la structure vitreuse	55
2.1.1	Caractérisation Raman des verres sains non dopés	55
2.1.1.a	<i>Verres simplifiés</i>	55

2.1.1.b	<i>Le verre inactif SON68</i>	59
2.1.2	Caractérisation Raman des verres sains dopés terres rares	60
2.1.2.a	<i>Verres dopés Eu^{3+}</i>	60
2.1.2.b	<i>Verres dopés Nd^{3+}</i>	64
2.2	Influence de l'irradiation sur les matrices vitreuses (implantation ionique)	68
2.2.1	Effets macroscopiques de l'irradiation	68
2.2.1.a	<i>Evolution de dureté</i>	68
2.2.1.b	<i>Gonflement macroscopique</i>	72
2.2.2	Modification structurale sous irradiation	79
2.2.2.a	<i>Cas des verres non dopés</i>	79
2.2.2.b	<i>Cas des verres dopés</i>	89
2.3	Conclusion	90
CHAPITRE 3 : CONFINEMENT DES TERRES RARES, SIMULANTS DES PRODUITS DE FISSION (HORS I ET Cs)		101
3.1	Verres non implantés	102
3.1.1	Microluminescence	102
3.1.1.a	<i>Luminescence du néodyme trivalent</i>	102
3.1.1.b	<i>Luminescence de l'euporium trivalent</i>	103
3.1.2	Détermination des environnements structuraux locaux de l'euporium trivalent (<i>Fluorescence Line Narrowing spectroscopy</i>)	105
3.1.2.a	<i>Excitations dans la bande d'absorption ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$</i>	105
3.1.2.b	<i>Spectroscopie de luminescence par affinement de raie</i>	106
3.1.2.c	<i>Identification des environnements locaux de Eu^{3+}</i>	110
3.2	Verres irradiés	117
3.2.1	XANES au seuil K du silicium	117
3.2.2	Microluminescence	121
3.2.3	Détermination des environnements structuraux locaux de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ1: Eu^{3+} implanté à l'or	127

3.3	Simulations de spectres de luminescence par dynamique moléculaire....	129
3.3.1	Simulations par dynamique moléculaire.....	130
3.3.1.a	<i>Verres simplifiés simulés.....</i>	<i>130</i>
3.3.1.b	<i>Cascades de simulation.....</i>	<i>138</i>
3.3.1.c	<i>Effet de la vitesse de trempe sur la structure.....</i>	<i>141</i>
3.3.2	Simulation de spectres de luminescence.....	144
3.3.2.a	<i>Principe.....</i>	<i>144</i>
3.3.2.b	<i>Méthode de reconstruction des spectres.....</i>	<i>146</i>
3.3.2.c	<i>Influence des principaux paramètres sur les spectres simulés.....</i>	<i>149</i>
3.3.2.d	<i>Résultats.....</i>	<i>150</i>
3.4	Conclusion	157
	CONCLUSION	165
	ANNEXE 1 : LES DECHETS NUCLEAIRES.....	169
	ANNEXE 2 : LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE.....	173
	ANNEXE 3 : LES VERRES BOROSILICATES ET LE MODELE DE YUN ET BRAY.....	183
	ANNEXE 4 : PUBLICATIONS	187

Liste des figures

Figure 1 : Représentation schématique de la cristobalite (silice cristallisée – à gauche) et de la silice vitreuse (à droite) – les oxygènes sont représentés par des cercles blancs, les siliciums par des points noirs	10
Figure 2 : Rupture d'un pont Si-O-Si par Na ₂ O avec création d'une paire d'oxygènes non pontants	11
Figure 3 : Substitution de deux molécules SiO ₂ par une molécule Al ₂ O ₃ dans la structure d'un verre silicate de sodium [13]	12
Figure 4 : Profils d'endommagements électroniques (colonne de gauche) et nucléaires (colonne de droite) obtenus par SRIM 2003 provoqués par l'irradiation d'ions or en mode multi-énergie dans les verres CJ1, 3 et 7 (respectivement. de haut en bas).....	21
Figure 5 : Equivalence temps de stockage - doses (implantations or) dans le cas du verre R7T7.	23
Figure 6 : Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Eu ³⁺ libre	26
Figure 7 : Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Nd ³⁺ libre.....	27
Figure 8 : Description énergétique des diffusions Rayleigh, Stokes et anti-Stokes	35
Figure 9 : Profil en z de l'intensité du pic de la bande à 495 cm ⁻¹ dans le verre CJ1. Les valeurs z<0 correspondent à un volume sondé à l'intérieur du matériau, les valeurs z>0 à un volume sondé à l'extérieur du matériau.....	38
Figure 10 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement de l'ATR-IR.....	43
Figure 11 : Evolution de la profondeur de propagation de l'onde évanescente dans un verre d'indice n=1.5 en fonction de l'énergie de la source pour deux types de cristaux (KRS-5 et germanium) [66].	43
Figure 12 : Exemple de fonctions de distribution radiale (en noir) et cumulée (en rouge) pour la paire Si-O dans le cas d'un verre borosilicaté (CJ1)	47
Figure 13 : Spectres Raman des verres CJ1, 3 et 7 (excitation continue à 514 nm).....	56
Figure 14 : Spectres Raman du verre SON68 (excitation continue à 514 nm).....	59
Figure 15 : Spectres Raman bruts du verre CJ1:Eu ³⁺ réalisés à 514 et 355 nm.....	60

Figure 16 : Comparaison des spectres Raman des verres CJ1, 3 et 7 dopé Eu^{3+} (sous une excitation à 355 nm) et non dopés (sous une excitation à 514 nm).	62
Figure 17 : Exemple de déconvolution de la bande Q_n dans le cas du verre CJ7 par 5 gaussiennes.	63
Figure 18 : Comparaison des spectres Raman des verres CJ1, 3 et 7 dopés Nd^{3+} et non dopés (sous une excitation à 514 nm).	65
Figure 19 : Spectres RMN ^{29}Si des verres CJ1, 3 et 7.	66
Figure 20 : Spectres RMN ^{29}Si des verres CJ, 3 et 7 dopés Eu^{3+}	67
Figure 21 : Test d'indentation Vickers (a) et schéma de l'empreinte à la surface de l'échantillon (b).	68
Figure 22 : Variation de la dureté Vickers en fonction de la charge pour un verre de type $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ implanté par des ions d'or à la fluence maximale (F6) [34].	70
Figure 23 : Variations de dureté Vickers des verres CJ1, 3 et 7 et R7T7 en fonction de l'implantation d'or.	71
Figure 24 : Photo d'un verre prêt à être implanter.	73
Figure 25 : Schéma de l'interféromètre WYKO du LTDS (<i>source : LTDS</i>).	74
Figure 26 : Représentation 3D de la surface du verre CJ3 implanté par des ions d'or à la fluence 6.	75
Figure 27 : Moyenne de 500 profils en z du verre CJ3 implanté par des ions d'or à la fluence 6 selon la direction de la ligne en pointillés bleus de la figure 26.	75
Figure 28 : Mesures du gonflement des verres CJ1, 3, 7 et R7T7 soumis à des implantations d'or comprise entre $2,10^{12}$ et $5,1.10^{14}$ at.cm^{-2}	77
Figure 29 : Evolution du spectre Raman du verre CJ1 en fonction de la dose d'implantation.	80
Figure 30 : Déplacement de la bande Raman des vibrations Si-O-Si dans les verres CJ1, 3 et 7 en fonction de la dose d'implantation. Les points concernant les verres non implantés ont été fixés arbitrairement à une dose de 1 at. cm^{-2}	83
Figure 31 : Evolution des espèces Q_n dans le verre CJ1 en fonction de la dose d'implantation en ions or.	84
Figure 32 : Evolution des espèces Q_n dans le verre CJ3 en fonction de la dose d'implantation en ions or.	84

Figure 33 : Evolution des espèces Q_n dans le verre CJ7 en fonction de la dose d'implantation en ions or.	85
Figure 34 : Spectres ATR-IR du verre CJ1 pour différentes doses d'implantation (F0 à F6).	86
Figure 35 : Comparaison du décalage Raman du maximum de la bande de vibration Si-O-Si du verre CJ1 pour des implantations or et hélium en fonction de la dose.	88
Figure 36 : Evolution de la position de la bande des modes de flexion des vibrations Si-O-Si pour tous les verres simplifiés dopés Eu^{3+} ou Nd^{3+} en fonction de la dose d'implantation (F0, F2, F4, F6). Les points concernant les verres non implantés ont été fixés arbitrairement à une dose (F0) de 1 at. cm^{-2}	89
Figure 37 : Représentation générale des évolutions structurales des verres simplifiés de stockage des déchets nucléaires sous implantations d'ions or.	90
Figure 38 : Spectres d'émission de Nd^{3+} dans les verres CJ1, 3 et 7 et dans une monazite naturelle $(\text{La,Ce})\text{PO}_4$ contenant des ions Nd^{3+} sous une excitation de 514 nm, à 300 K.	102
Figure 39 : Spectres d'émission d' Eu^{3+} dans les verres CJ1:Eu^{3+} , CJ3:Eu^{3+} et CJ7:Eu^{3+} obtenus à 300 K sous une excitation continue à 514 nm.	104
Figure 40 : spectre d'émission du verre CJ1 dopé Eu^{3+} , l'excitation est réalisée à 325 nm.	105
Figure 41 : Spectre d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ d' Eu^{3+} dans le verre CJ1:Eu^{3+} enregistré à 77 K pour l'émission à 612 nm (transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).	106
Figure 42 : Schéma du dispositif expérimental.	107
Figure 43 : Spectres d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0,1$ et 2) dans le verre CJ1:Eu^{3+} enregistrés à 77 K sous différentes excitations. La flèche bleue indique le barycentre de la position des sous-niveaux Stark ε_0 de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	108
Figure 44 : Déconvolution de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de Eu^{3+} dans le verre CJ1 (excitation à 578 nm).	109
Figure 45 : Evolution des sous-niveaux Stark de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ1:Eu^{3+} en fonction de l'excitation à 77K. Le niveau 7F_0 est positionné à 0 cm^{-1}	111

Figure 46 : Paramètres de champ de ligand B_2 en fonction de l'énergie d'excitation pour les verres CJ1, CJ3 et CJ7 dopés Eu^{3+} . Les carrés noirs définissent le premier type d'environnement, les ronds rouges le second.	114
Figure 47 : Détermination de l'environnement local de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ1: Eu^{3+} . Les symboles pleins correspondent aux valeurs expérimentales de ce travail, les creux à des valeurs de la littérature.	116
Figure 48 : Détermination de l'environnement local de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ3: Eu^{3+} . Les symboles pleins correspondent aux valeurs expérimentales de ce travail, les creux à des valeurs de la littérature.	116
Figure 49 : Détermination de l'environnement local de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ7: Eu^{3+} . Les symboles pleins correspondent aux valeurs expérimentales de ce travail, les creux à des valeurs de la littérature.	117
Figure 50 : Spectres d'absorption de rayon X au seuil K de Si obtenus à température ambiante sur des échantillons de silice de références en poudres.	118
Figure 51 : Information sur les profondeurs utilisées pour réaliser la correction d'auto-absorption.....	119
Figure 52 : Spectres d'absorption de rayon X au seuil K de Si pour les verres CJ1 implantés avec des ions or ou hélium. Les spectres de droite représentent un agrandissement de la zone principale des spectres d'absorption. Dans le cas de l'Hélium est rappelé le flux d'irradiation en $\text{Log}(\text{atomes cm}^{-2})$ après les fluences F.	120
Figure 53 : Evolution du spectre d'émission de l'ion Nd^{3+} dans le verre CJ1: Nd^{3+} en fonction de la fluence (enregistré sous une excitation de 514 nm, 300 K). Spectres du graphique du haut : transitions ${}^4F_{5/2}$ (880 nm), ${}^4F_{3/2}$ (807 nm) \rightarrow ${}^4I_{9/2}$	122
Figure 54 : Evolution du spectre d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ1: Eu^{3+} en fonction de la fluence d'implantation en ions or (enregistré sous une excitation de 514 nm, 300 K).	123
Figure 55 : Evolution du spectre d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ3: Eu^{3+} en fonction de la fluence en ions or (enregistré sous une excitation de 514 nm, 300 K). ...	124
Figure 56 : Evolution du spectre d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ7: Eu^{3+} en fonction de la fluence d'implantation en ions or (enregistré sous une excitation de 514 nm, 300 K).	124

Figure 57 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ en fonction de la fluence d'implantation en ions or.	126
Figure 58 : Schéma explicatif du montage expérimental vu du haut pour l'acquisition des spectres d'émission de Eu^{3+} dans les verres simplifiés implantés.	128
Figure 59 : Evolution du paramètre B_2 en fonction de la fluence dans le verre CJ1: Eu^{3+}	128
Figure 60 : a. Transformée de Fourier du spectre EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} de l'euprium du verre CJ1: Eu^{3+} (à gauche). b. Résultats de l'analyse du spectre EXAFS (à droite).	132
Figure 61 : Profil d'évolution simulé de la température du verre CJ1: Eu^{3+} en fonction du temps.	133
Figure 62 : Evolution de la pression en fonction du temps lors de la simulation du verre CJ1: Eu^{3+}	134
Figure 63 : Détermination de la taille optimum de la cellule pour les simulations.	134
Figure 64 : Fonctions de distribution radiale pour la paire Eu-O dans les trois verres étudiés.	135
Figure 65 : Détermination de l'environnement de Eu^{3+} dans les verres CJ1, 3 et 7.	136
Figure 66 : Schéma simplifié de la détermination des 2 ^{nds} voisins par dynamique moléculaire.	137
Figure 67 : Ajustement de la longueur de l'arrête de la boîte de simulation.	139
Figure 68 : Evolution du nombre d'oxygènes non pontants en fonction du nombre de cascades réalisées.	140
Figure 69 : Evolution du nombre de Si, B(III) et NBO autour des ions Eu^{3+} en fonction du nombre de cascades dans le verre simulé CJ1: Eu^{3+}	141
Figure 70 : Evolution des atomes de bore en coordinences III et IV et des oxygènes non pontants (NBO) en fonction de la vitesse de trempe dans le verre CJ1: Eu^{3+}	142
Figure 71 : Comparaison des environnements simulés du verre CJ1: Eu^{3+} pour des vitesses de trempe de 10^{14}K.s^{-1} et 10^{15}K.s^{-1}	144
Figure 72 : Schéma représentant les étapes de calcul d'un spectre de luminescence.	148
Figure 73 : Recherche de la largeur de convolution optimale (cas du verre CJ1: Eu^{3+}). ..	150

Figure 74 : Comparaison des spectres d'émission expérimentaux et théoriques des ions Eu^{3+} dans les verres CJ.....	152
Figure 75 : Comparaison entre les largeurs à mi-hauteur expérimentales et théoriques de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les verres CJ.	153
Figure 76 : Spectres d'émission des ions Eu^{3+} relatifs aux différents environnements dans les verres CJ.	154
Figure 77 : Décomposition de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dans le verre CJ7: Eu^{3+} simulé. ...	155
Figure 78 : Spectres d'émission simulés du verre CJ1: Eu^{3+} pour différentes vitesses de trempe.	156
Figure 79 : Variation de la FWHM de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ du verre simulé CJ1: Eu^{3+} en fonction de la vitesse de trempe.....	157
Figure 80. Masse des principaux éléments contenus dans les combustibles usés	171
Figure 81: Conditions aux limites périodiques dans le cas d'une cellule de simulation 2D	178
Figure 82 : Les grandes étapes dans un calcul de dynamique moléculaire pour la simulation d'un verre	180
Figure 83 : Fraction de bores tétracoordonnés (N_4) en fonction des rapports R et K [3] pour des verres de type $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	183

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Composition massique du verre R7T7 utilisé pour le confinement des déchets issus d'un combustible UOX (33 GWj/t, enrichi à 3,5 % en ^{235}U).....	7
Tableau 1-2 : Conditions d'élaboration des verres CJi ($i=1, 3$ et 7) et R7T7.....	14
Tableau 1-3 : Compositions chimiques des verres CJ1, 3 et 7 dopé ou non TR (Eu^{3+} , Nd^{3+}).....	15
Tableau 1-4 : Compositions chimiques des verres SON68 non dopés et dopés terres-rares ($\text{Eu}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$).....	16
Tableau 1-5 : Conditions d'implantation des verres par les ions d'or.....	22
Tableau 1-6 : Conditions d'irradiation du verre CJ1 par les ions hélium.....	24
Tableau 1-7 : Exemples de modes actifs en spectroscopies Raman et/ou infrarouge pour des molécules de type AB_4 [65].....	41
Tableau 2-1 : Rapport Q_3/Q_4 des aires pour les verres simplifiés dopés (Eu^{3+} ou Nd^{3+}) et non dopés.	63
Tableau 2-2 : Fraction de Bore tétracoordonnés estimée à partir des spectres ^{11}B MAS-NMR des verres CJ obtenus par T. Charpentier [40].....	77
Tableau 2-3 : Compositions des verres CJ1, 3 et 7 exprimées en pourcentage molaire élémentaire.....	78
Tableau 3-1 : Evolution du rapport d'asymétrie R en fonction de la fluence pour les trois verres simplifiés.	127
Tableau 3-2 : Composition des verres simplifiés dopés Eu^{3+} pour une boîte de simulation contenant 9000 atomes. Les nombres entre parenthèses correspondent aux pourcentages par rapport au nombre total d'atomes de la cellule de simulation.	130
Tableau 3-3 : Récapitulatif des potentiels d'interaction utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire.	131
Tableau 3-4 : Composition du verre CJ1: Eu^{3+} pour la simulation d'un verre à 64000 atomes bombardé par des atomes d'uranium de 4 keV. Les nombres entre parenthèses correspondent aux pourcentages par rapport au nombre total d'atomes de la cellule de simulation.....	138

Tableau 3-5 : Charges effectives ajustées pour la simulation des spectres d'émission. .	149
Tableau 3-6 : Facteurs d'échelle appliqués aux multiplets 7F_J pour l'obtention des spectres d'émission.	150

Introduction

A la suite des deux chocs pétroliers, la France a choisi, dans les années 70, de devenir énergétiquement (et donc économiquement) indépendante en produisant la majorité de son électricité par voie nucléaire. Actuellement, 78 % de la production totale française d'électricité est d'origine nucléaire. Les réacteurs produisant cette électricité sont alimentés par du combustible constitué d'éléments fissiles qui libèrent, lors des réactions nucléaires, de l'énergie récupérée sous forme de chaleur. Ces réactions nucléaires provoquent un appauvrissement du combustible en éléments fissiles. Le combustible utilisé est retiré du cœur du réacteur et stocké en piscines pour permettre la décroissance radioactive des éléments à vie courte et la diminution en température.

Le combustible utilisé est ensuite retraité afin d'en extraire les éléments valorisables comme l'uranium et le plutonium (combustible MOX). Cette politique de recyclage est adoptée par de nombreux pays comme la France, l'Angleterre, ou le Japon. Les produits de fission (lanthanides, Cs, Zr...), les actinides mineurs (Am, Cm, Np) et les rares produits de corrosion (Fe, Ni, Cr) provenant des installations de retraitement sont incorporés au centre de retraitement de la Hague dans la matrice borosilicatée R7T7 (annexe 1) pour limiter le plus possible leur dispersion dans la biosphère. Ces déchets ultimes ne sont pas seulement enrobés dans le verre mais participent aussi à sa structure. La prédiction du comportement à long terme de ce verre est par conséquent primordiale. De nombreuses études sur la tenue du verre sous irradiation ainsi que sur son comportement face à la lixiviation (intrusion d'eau au contact du verre) ont donc été menées. Néanmoins, des questions subsistent, en particulier sur l'évolution de la structure de la matrice vitreuse et sur celle de l'environnement local autour des actinides mineurs incorporés dans le verre soumis à sa propre autoirradiation.

S'inscrivant dans cette problématique, cette thèse porte sur le vieillissement physique sous irradiation de verres analogues inactifs. Ce travail consiste à suivre

l'évolution de la structure, à différentes échelles, de verres simplifiés (à 3 ou 5 oxydes) en fonction d'implantations ioniques qui permettent de simuler le même type de dégâts que ceux créés par les éléments actifs.

Le manuscrit compte trois chapitres.

Le premier présente les matériaux et techniques d'analyses retenus. Le choix des verres a été orienté de manière à ce que ces derniers soient composés des oxydes majeurs formant le verre nucléaire actif R7T7, à savoir : une base borosilicate de sodium (CJ1) à laquelle est ajoutée soit de l'alumine (Al_2O_3) et du CaO (CJ3), soit de l'alumine et du ZrO_2 (CJ7). Les actinides difficilement manipulables en raison de leur toxicité seront remplacés par des lanthanides trivalents (Eu^{3+} et Nd^{3+}) connus pour être de bons homologues des actinides mineurs $3+$ et parce qu'ils font partie également des produits de fission (annexe 1). La description des techniques expérimentales sera principalement orientée sur les spectroscopies Raman (diffusion inélastique de la lumière) et de luminescence, deux techniques permettant d'aborder la structure du verre à deux échelles différentes. Nous aborderons également la technique de simulation par dynamique moléculaire.

Les résultats expérimentaux obtenus sur la structure des verres simplifiés aux échelles macroscopique et mésoscopique feront l'objet du deuxième chapitre. Après l'évaluation de l'influence de l'ajout d'oxydes sur l'ordre à moyenne distance dans les verres, nous étudierons les modifications structurales engendrées par les implantations ioniques. Nous traiterons en particulier de l'influence respective des contributions nucléaires et électroniques sur la structure en réalisant deux types d'implantations (or et hélium). Nous mettrons aussi en évidence des modifications sur des grandeurs macroscopiques de nos verres (variation de volume et de dureté Vickers).

Le troisième chapitre, enfin, sera consacré à l'étude à l'échelle microscopique de l'environnement des terres-rares (TR) dans les verres simplifiés. Nous verrons que les ions Eu^{3+} et Nd^{3+} sont des sondes luminescentes bien adaptées pour l'étude des verres par des techniques de spectroscopies de luminescence. Avant d'évoquer les effets liés aux

implantations ioniques, nous étudierons les modifications de l'environnement local des TR en fonction de la composition des verres. Nous comparerons par la suite les environnements locaux obtenus par spectroscopie d'affinement de raie aux données issues de la littérature afin de clairement les identifier. Nous réaliserons en parallèle des simulations par dynamique moléculaire apportant des éléments complémentaires (distance TR-O, coordinence...) sur l'environnement de la TR. La validité de ces résultats théoriques sera enfin éprouvée par la construction des spectres d'émission de la TR à partir des positions atomiques obtenues par dynamique moléculaire et par la comparaison avec les spectres expérimentaux.

Chapitre 1 : Matériaux vitreux de confinement, irradiations et caractérisations

Le devenir des déchets non recyclables issus du combustible utilisé des centrales nucléaires est défini aux termes des lois du 30 décembre 1991 (loi Bataille) et du 29 juin 2006 (cf. annexe 1). Il est recommandé que ces déchets soient conditionnés dans une matrice solide susceptible d'être stockée de manière réversible en profondeur ou en subsurface. Plusieurs objectifs doivent être atteints par la matrice de conditionnement choisie pour qu'elle soit retenue comme solution de stockage : la matrice doit être capable d'incorporer les solutions de **produits fissions** (PF) et d'**actinides mineurs** (AM) sous une forme solide pour éviter toute fuite, être stable, confinante (meilleure rétention de la radiotoxicité grâce à une excellente durabilité chimique), être peu sensible aux agents d'agressions externes (minimisation de la surface de contact), et doit aussi aboutir à un colis facilement transportable. Parmi tous les procédés de solidification, la vitrification est aujourd'hui le seul à aboutir à une application industrielle. Les matrices de conditionnement utilisées industriellement sont majoritairement des verres borosilicatés. En effet, les verres ont une bonne capacité à incorporer la plupart des oxydes des solutions de PF et sont peu sensibles aux variations de composition de ces solutions. Notons néanmoins que des études sur des céramiques comme matrice de confinement de l'ensemble des déchets de haute activité à vie longue ont été menées, mais n'ont pas conduit à une application industrielle principalement à cause de la difficulté d'incorporation dans le réseau cristallin de tous les éléments de la solution de PF (apparition de nombreuses phases au sein du matériau). Le verre retenu pour le conditionnement est le verre R7T7.

Ce travail porte sur le vieillissement physique de ce verre complexe (plus d'une trentaine d'éléments chimiques) ainsi que sur trois autres séries de verres simplifiés -

dopés ou non en terres-rares (TR) - dont les composants sont les oxydes majeurs du verre nucléaire.

1.1 Les verres de confinement

Après vitrification des déchets, les colis sont entreposés en subsurface sur le site de la Hague dans des puits pour une durée d'une cinquantaine d'années afin d'abaisser leur température par un système de ventilation d'air. Il est envisagé que, d'ici 2015, ces colis soient ensuite stockés en couches géologiques profondes. Un tel stockage doit répondre à des normes de sécurité draconiennes pour éviter toute pollution. Les verres destinés au stockage des déchets nucléaires sont donc soumis à de nombreuses contraintes :

- La matrice vitreuse doit être capable d'incorporer l'ensemble des constituants de la solution de déchets et garder une bonne homogénéité.
- Le verre doit avoir une bonne **stabilité thermique**. En effet, le matériau est susceptible de cristalliser localement lors de l'échauffement créé par la décroissance radioactive de certains éléments ou lors du refroidissement du colis si la température à l'intérieur du colis est supérieure à la température de transition vitreuse T_g . Dans le cas contraire, des cristaux se forment et peuvent provoquer des fissures. Ces fissures entraînent alors des gonflements dans le verre qui conduisent à des modifications de compositions locales (diminution de la durabilité chimique). De plus, dans le cas d'un colis abîmé, il peut y avoir une plus grande surface de contact entre le verre et l'eau extérieure induisant une lixiviation plus rapide.
- Le comportement de ce matériau à long terme, vis-à-vis de l'autoirradiation (vieillissement physique) et de la lixiviation (vieillissement chimique), doit être optimal afin d'éviter le relâchement des espèces radioactives pendant leur décroissance radioactive.
- Les autres contraintes sont essentiellement d'ordre technologique : la température d'élaboration des verres ne doit pas dépasser 1100 °C afin d'assurer une durée de vie optimale des fours, des rejets inférieurs aux

seuils légaux et faciliter le traitement des gaz émis ; la viscosité ne doit pas dépasser 200 poises à 1100 °C (au-delà, le verre est trop visqueux).

Le verre utilisé actuellement est un verre de type borosilicate appelé R7T7 du nom des deux ateliers de vitrification de la Hague.

1.1.1 Le verre R7T7

Le verre R7T7 est composé d'une trentaine d'oxydes qui peuvent être séparés en deux groupes : le premier ensemble constitue la fritte de verre (Si, B, Na, Al, Ca, Fe, Ni, Cr, P, Zr, Li et Zn) destinée à réaliser la matrice de conditionnement, le deuxième regroupe l'intégralité des déchets ultimes issus du combustible usé (PF + AM). Cependant, notons que les déchets apportent aussi des éléments formateurs de réseau. La composition de ce verre est donnée dans le tableau 1-1. Bien que le verre R7T7 n'intègre que 12,7 % massique de déchets, des études ont montrées que le taux d'intégration pouvait atteindre 18,5 % massique sans détérioration du verre.

<i>Oxyde</i>	<i>% massique</i>
SiO ₂	45.12
B ₂ O ₃	13.92
Al ₂ O ₃	4.92
Na ₂ O	10.06
CaO	4.01
Fe ₂ O ₃	2.98
NiO	0.42
Cr ₂ O ₃	0.52
P ₂ O ₅	0.29
ZrO ₂	1.01
Li ₂ O	1.96
ZnO	2.49
Platinoïdes (Ru, Pd, Rh)	1.59
Oxydes de PF (hors platinoïdes)	10.34
Oxydes d'actinides	0.37

Tableau 1-1 : Composition massique du verre R7T7 utilisé pour le confinement des déchets issus d'un combustible UOX (33 GWj/t, enrichi à 3,5 % en ²³⁵U)

Les éléments relatifs à la fritte de verre (et leur quantité) ont été choisis pour optimiser la tenue à long terme du verre R7T7 : certains ont une bonne disposition à la vitrification, d'autres permettent une meilleure tenue à l'autoirradiation... Les propriétés des oxydes des verres étudiés seront détaillées dans les paragraphes 1.1.2 à 1.1.4, citons juste ici quelques caractéristiques des oxydes formant ce verre :

- Les oxydes majeurs c'est-à-dire les oxydes majoritaires (SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3) sont introduits en tant que formateur de réseau. Le bore est un agent fluidifiant qui, en plus de diminuer la viscosité lors de la fusion, abaisse le point de fusion du verre.
- Les oxydes alcalins et alcalino-terreux agissent comme modificateurs de réseau et comme fluidifiants. De part leur quantité dans le verre R7T7, Na_2O et CaO sont aussi considérés comme des oxydes majeurs. La durabilité chimique de l'ensemble est accrue grâce à la présence de CaO .
- Le zirconium est présent dans le verre parce qu'il est un PF (il provient des gaines de combustibles en zircalloy) et qu'il améliore la tenue à long terme du verre compte tenu de la faible solubilité de ZrO_2 dans l'eau.
- Le zinc augmente la durabilité chimique du verre. D'après les travaux de Petit-Maire [1] et Jacquet-Francillon [2], le zinc aide aussi à l'incorporation d'éléments comme le molybdène.
- Les platinoïdes provoquent une augmentation de la viscosité et peuvent créer des centres de nucléation hétérogène s'ils sont introduits sous forme métallique [3].

Toutes les contraintes d'élaboration d'un verre nucléaire décrites précédemment (§ 1.1) ont été prises en compte pour l'élaboration du verre R7T7 : la température d'élaboration ne dépasse pas 1100 °C , la température de transition vitreuse est de 515 °C (température plus élevée que celle du colis (400 °C après 4h)). La viscosité à 1100 °C est de l'ordre de 87 poises. Le verre est homogène dans le sens où aucun phénomène de démixtion n'est observé. En ce qui concerne la durabilité chimique, le verre possède une très bonne résistance face à la lixiviation [4] ; la formation d'une couche protectrice de

gel à la surface limite les contacts eau-verre sain et réduit ainsi la fuite des radionucléides.

Afin de mieux le caractériser, de nombreux travaux ont été réalisés sur le verre **R7T7** (autoirradiation [5, 6], tenue mécanique [7]), et sur son équivalent non actif, le verre **SON68** [1-4, 8] (dévitrification [9], lixiviation [10, 11]) dont les éléments radioactifs sont remplacés par des équivalents non actifs : les platinoïdes sont remplacés par Mn, Co et Ni [4]; les PF par leur isotopes stables lorsque c'est possible et les actinides sont simulés par l'uranium et le thorium. La complexité de leur composition en font des matériaux très délicats à étudier.

Dans le cadre d'une étude par spectroscopie optique de ce verre, l'interprétation des bandes de vibration des liaisons interatomiques dans les verres peut rapidement s'avérer complexe si l'on ne connaît pas parfaitement le rôle de chaque oxyde introduit. Il est donc judicieux de commencer avec des verres dits simplifiés dont les compositions suivent les pourcentages massiques des oxydes majeurs du verre R7T7. Dans cette optique, trois types de verre ont été étudiés dans ce travail : un verre à 3 oxydes (CJ1), et deux verres à 5 oxydes (CJ3 et CJ7).

1.1.2 Le verre $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (CJ1)

1.1.2.a La silice SiO_2

La silice est le premier oxyde à avoir été utilisé dans la fabrication de verres (elle est connue depuis plus de 4500 ans)¹. Actuellement, la silice est encore un oxyde majeur que l'on retrouve dans la plupart des verres industriels. Elle est, de part sa capacité à former un réseau tridimensionnel, un oxyde dit « formateur ».

¹ Il est dit que Sésostri (Egypte - Moyen Empire) ait eu en sa possession, grâce à la science des prêtres de Thèbes et de Memphis, un sceptre en verre imitant l'émeraude. Les peintures des hypogées de Beni-Hassan qui représentent les phases principales de la fusion et du soufflage du verre paraissent remonter à l'an 2500 avant notre ère.

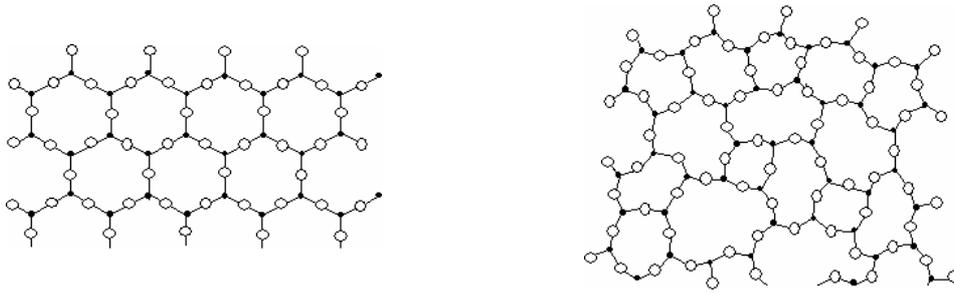


Figure 1 : Représentation schématique de la cristobalite (silice cristallisée – à gauche) et de la silice vitreuse (à droite) – les oxygènes sont représentés par des cercles blancs, les siliciums par des points noirs

A l'état vitreux, le silicium adopte une coordinence tétraédrique. La distance Si-O est en général comprise entre 1,60 et 1,63 Å. Afin de minimiser l'énergie de répulsion coulombienne, les tétraèdres sont reliés entre eux par les sommets. Contrairement à la cristobalite, la silice vitreuse a un réseau très désordonné dans lequel il est possible d'observer couramment des anneaux à 6 membres (figure 1).

1.1.2.b Ajout de Na₂O

L'oxyde Na₂O est un oxyde dit modificateur. C'est-à-dire qu'il ne peut pas former, à lui seul, un verre seul. En présence de formateurs de réseau (comme la silice), chaque molécule de Na₂O va couper une liaison Si-O-Si par l'introduction d'oxygènes supplémentaires dans le réseau vitreux (figure 2). L'oxygène supplémentaire va alors compléter la liaison d'un des siliciums avec la formation d'une paire Si-O⁻. Chacune des charges négatives est compensée par un Na⁺ au voisinage, le sodium ayant alors un rôle de compensateur de charge. Les oxygènes liés à un seul atome sont appelés des oxygènes non pontants, les autres sont dits pontants. Ce mécanisme de rupture induit une dépolymérisation de la silice et une diminution de la température du liquidus du mélange d'oxydes limitant les risques de dévitrification dans les zones de haute viscosité.

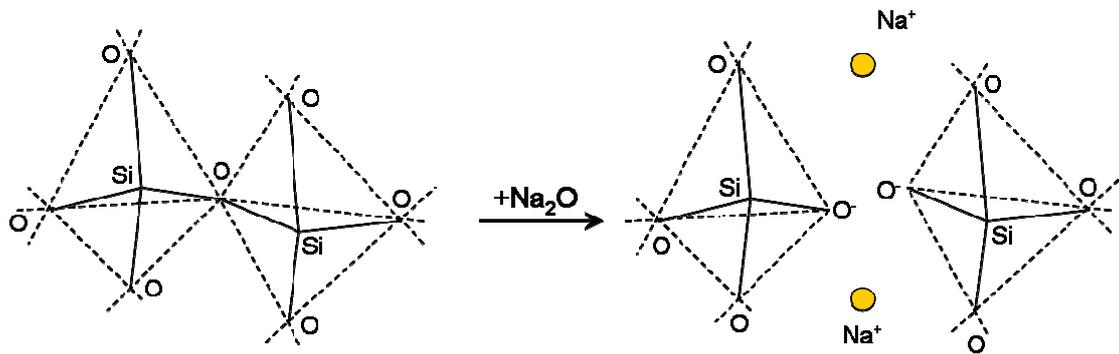


Figure 2 : Rupture d'un pont Si-O-Si par Na_2O avec création d'une paire d'oxygènes non pontants

1.1.2.c Ajout de B_2O_3

L'oxyde B_2O_3 joue un rôle important dans le phénomène de vitrification : il est à la fois un formateur de réseau et un fluidifiant. En effet, la structure de B_2O_3 (structure bidimensionnelle en triangle) est beaucoup moins rigide que le réseau tridimensionnel de la silice, ce qui *in fine* conduit à une fonte plus aisée (c'est-à-dire plus liquide) comme dans le cas de l'ajout de Na_2O . L'avantage de B_2O_3 est qu'il augmente la durabilité chimique de l'ensemble en le rendant moins sensible à l'attaque par l'eau comparativement à un verre de type $\text{Si}_x\text{Na}_{x-1}\text{O}$ ($0 < x < 1$). Dans les verres borosilicatés sodiques, le bore se trouve sous les coordinences 3 et 4 (pour cette dernière, BO_4^- s'associe avec un alcalin qui va agir en tant que compensateur de charge).

1.1.3 Le verre Si-B-Na-Al-Ca (CJ3)

Le verre CJ3 a la composition du verre CJ1 à laquelle viennent s'ajouter les oxydes Al_2O_3 et CaO . Al_2O_3 est un oxyde intermédiaire [12] alors que CaO est un oxyde modificateur.

1.1.3.a Ajout d'alumine

L'alumine, oxyde intermédiaire, est un oxyde dont le comportement va être guidé par les autres constituants du verre. Lorsqu'elle est seule, elle ne peut pas vitrifier. En présence de silice pure, Al^{3+} a la coordinence 6 et joue alors le rôle de modificateur de réseau. Cependant lorsque Al_2O_3 est mis en présence de silice et d'un alcalin, Al^{3+} peut alors se substituer à un Si^{4+} dans le réseau si un Na^+ (rôle de compensateur de charge) est dans

son voisinage (figure 3). Dans ce cas l'alumine est introduite dans le verre en tant que formateur de réseau.

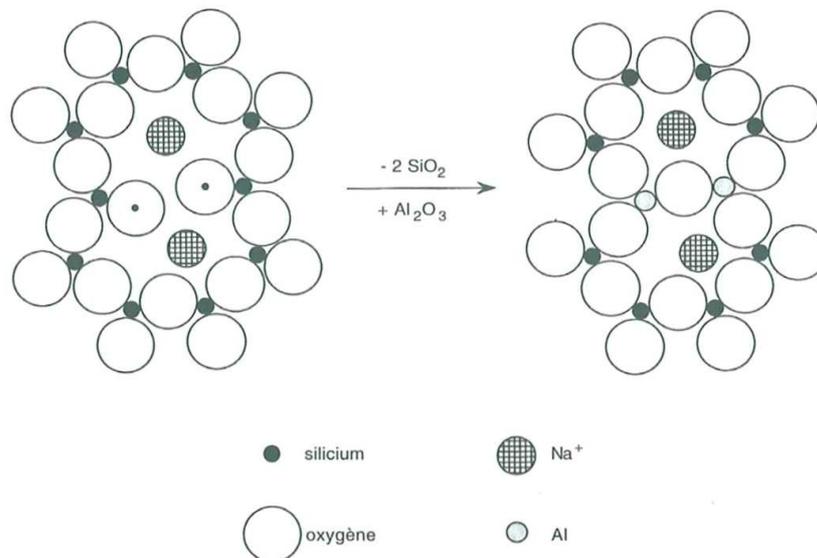
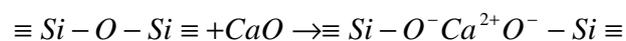


Figure 3 : Substitution de deux molécules SiO_2 par une molécule Al_2O_3 dans la structure d'un verre silicate de sodium [13]

1.1.3.b Ajout de CaO

Les oxydes alcalino-terreux comme CaO jouent également un rôle de modificateurs. De la même manière que les alcalins, ils provoquent la rupture de liaisons de type Si-O-Si à ceci près qu'ils ont une mobilité plus réduite en raison de leur taille. L'introduction de CaO dans un verre silicaté peut être représentée de la manière suivante :



La présence de CaO provoque l'apparition de deux oxygènes non pontants qui entraînent une baisse de la viscosité, mais moins importante que dans le cas d'un alcalin puisque les liaisons du réseau sont en partie conservées grâce à l'intermédiaire de Ca^{2+} qui joue le rôle de liaison entre les deux oxygènes non pontants [14] (force de champ élevée). On peut noter que les oxydes alcalino-terreux, plus réfractaires que les oxydes alcalins, favorisent moins la formation du verre.

1.1.4 Le verre Si-B-Na-Al-Zr (CJ7)

Le verre CJ7 a une composition proche du verre CJ3. L'oxyde CaO (modificateur) a été remplacé par ZrO₂, oxyde de type intermédiaire.

1.1.4.a Ajout de ZrO₂

L'oxyde ZrO₂ n'est pas un oxyde intermédiaire classique. Contrairement à l'alumine, il ne conduit pas à la formation d'un verre, qu'il soit seul ou en présence d'oxydes modificateurs. A l'état cristallin, Zr⁴⁺ adopte une coordinence de 7 dans le cas de la zirconite et de 8 pour le zircon.

Des études par EXAFS et XANES [15-18] ont été réalisées dans les verres borosilicatés et ont montrées que le zirconium adopte une coordinence de 6 avec des distances Zr-O évaluées à 2,07-2,12 Å. Dans ce type de matériau, les octaèdres ZrO₆ sont relativement bien définis et peu sensibles aux variations d'environnements d'une matrice à l'autre. Bien que Zr⁴⁺ impose son environnement, on peut noter que les octaèdres sont d'autant plus réguliers que le réseau est dépolymérisé. La valence de liaison de Zr-O (0,67 en coordinence 6) ne permet pas de créer des liaisons entre Zr⁴⁺ et des oxygènes pontants. Dès lors, le zirconium se lie à des oxygènes non pontants par les sommets des octaèdres pour minimiser la répulsion coulombienne. Il est alors nécessaire de faire intervenir des compensateurs de charge afin d'assurer l'électroneutralité du système. Le zirconium ne peut cependant pas être considéré comme un formateur en raison de sa faible liaison avec l'oxygène : en se liant au réseau silicaté, il mobilise des compensateurs de charge qui ne pourront pas jouer le rôle de modificateurs de réseau. A ce titre, le zirconium peut être considéré comme un agent réticulant. Enfin, notons que Zr⁴⁺ est préférentiellement compensé par Na⁺ plutôt que par Ca²⁺ [19, 20].

L'intérêt de l'incorporation du zirconium dans ce type de verre est multiple puisque, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.1.1, il est un PF issu du combustible usé et il permet une meilleure durabilité chimique vis-à-vis de l'attaque par l'eau du colis de déchets.

1.2 Elaboration des verres

1.2.1 Elaboration

L'ensemble des verres (série des CJ et SON68) ont été fabriqués au Laboratoire d'étude de Base des Verres (LEBV) du Commissariat à l'Energie Atomique de Marcoule. Les verres de cette étude ont été élaborés en creuset platine par fusion d'un mélange de phosphates, d'oxydes et de carbonates à des températures différentes selon la composition chimique de manière à pouvoir les couler facilement. L'affinage des verres a été réalisé sur une durée de trois heures à ces températures. Les verres ont ensuite été coulés dans des moules en graphite préchauffés puis recuits à des températures permettant d'évacuer les contraintes survenant au cours du refroidissement lors de la coulée. Les conditions d'élaboration sont résumées dans le tableau 1-2.

Les verres dopés TR (Nd^{3+} et/ou Eu^{3+}), dont la composition est discutée au paragraphe 1.2.2.b, ont subi les mêmes conditions d'élaboration que leurs homologues non dopés.

	$T_{\text{élaboration}} (^{\circ}\text{C})$	$\text{Durée d'affinage (h)}$	$T_{\text{recuit}} (^{\circ}\text{C})$	$\text{Durée du recuit (h)}$
CJ1	1500	3	590	1
CJ3	1400	3	530	1
CJ7	1400	3	530	1
R7T7	1200	3	520	1

Tableau 1-2 : Conditions d'élaboration des verres CJ_i ($i=1, 3$ et 7) et R7T7

1.2.2 Composition

1.2.2.a Verres non dopés

Les compositions des verres non dopés sont réunies dans le tableau 1-3 pour les verres CJ1, 3, 7 et dans le tableau 1-4 pour le verre SON68. Celle des verres de type CJ a été choisie de manière à se rapprocher le plus possible de la composition du verre inactif SON68. La composition du verre inactif est presque similaire à celle du verre R7T7 actif : il ne diffère de ce dernier que par l'absence de platinoïdes [4] qui sont remplacés

par d'autres éléments (voir § 1.1.1). Les autres PF sont remplacés par leurs isotopes stables et les actinides mineurs par des lanthanides.

	<i>CJ1</i>	<i>CJ3</i>	<i>CJ7</i>	<i>CJ1:Eu³⁺</i>	<i>CJ3:Eu³⁺</i>	<i>CJ7:Eu³⁺</i>	<i>CJ1:Nd³⁺</i>	<i>CJ3:Nd³⁺</i>	<i>CJ7:Nd³⁺</i>
<i>SiO₂</i>	67.73	61.16	63.77	67.09	60.55	63.13	67.09	60.55	63.13
<i>Na₂O</i>	14.23	12.85	13.39	14.08	12.72	13.26	14.08	12.72	13.26
<i>B₂O₃</i>	18.04	16.29	16.98	17.83	16.13	16.81	17.83	16.13	16.81
<i>Al₂O₃</i>	-	3.89	4.05	-	3.85	4.01	-	3.85	4.01
<i>CaO</i>	-	5.81	-	-	5.75	-	-	5.75	-
<i>ZrO₂</i>	-	-	1.81	-	-	1.79	-	-	1.79
<i>Eu₂O₃</i>	-	-	-	1.00	1.00	1.00	-	-	-
<i>Nd₂O₃</i>	-	-	-	-	-	-	1.00	1.00	1.00

Tableau 1-3 : Compositions chimiques des verres CJ1, 3 et 7 dopé ou non TR (Eu³⁺, Nd³⁺)
(Exprimées en % molaire d'oxyde)

1.2.2.b Verres dopés terres-rares

Les travaux concernant les matrices de confinement des déchets nucléaires devraient en principe être réalisés avec les éléments radioactifs. Pour des raisons de sécurité, d'équipement liées au travail en milieu actif (et de coût)², nous avons choisi d'étudier, dans ce travail, des verres non actifs. Pour étudier les différents aspects physiques et chimiques de l'incorporation des éléments radioactifs dans les matrices, il est d'usage d'utiliser des TR dont les propriétés physico-chimiques sont très proches de celles des actinides mineurs. Les verres dopés TR sont connus pour être de bons candidats à de nombreuses applications comme par exemple l'amplification de fibre optique ou la fabrication de lasers [21-24].

² Soulignons que des études de ce type ont pu être réalisées sur l'incorporation d'actinides naturels (Th, U) et d'actinides plus spécifiques (Pu). Le neptunium (faible activité et relativement abondant) a été aussi étudié dans la zirconolite. Des études sur des verres dopés Np, Am ou Cm ont aussi été réalisées au CEA.

	SON68	SON68 :Eu ³⁺	SON68 :Nd ³⁺	SON68 :Eu ³⁺ , Nd ³⁺
SiO ₂	52.73	52.42	52.42	51.89
B ₂ O ₃	14.03	13.95	13.95	13.81
Na ₂ O	11.39	11.33	11.33	11.21
Al ₂ O ₃	3.39	3.37	3.37	3.33
CaO	5.01	4.99	4.99	4.93
Li ₂ O	4.60	4.57	4.57	4.52
Fe ₂ O ₃	1.31	1.30	1.30	1.29
NiO	0.40	0.40	0.40	0.39
Cr ₂ O ₃	0.24	0.24	0.24	0.24
ZnO	2.15	2.14	2.14	2.11
P ₂ O ₅	0.14	0.14	0.14	0.14
SrO	0.23	0.23	0.23	0.23
ZrO ₂	1.54	1.53	1.53	1.52
MoO ₃	0.85	0.85	0.85	0.84
MnO ₂	0.31	0.31	0.31	0.30
Cs ₂ O	0.27	0.27	0.27	0.27
BaO	0.28	0.28	0.28	0.28
Y ₂ O ₃	0.06	0.06	0.06	0.06
La ₂ O ₃	0.20	0.20	0.20	0.19
Ce ₂ O ₃	0.20	0.20	0.20	0.20
Nd ₂ O ₃	0.42	-	1.00	1.00
Pr ₂ O ₃	0.10	0.10	0.10	0.10
Ag ₂ O	0.01	0.01	0.01	0.01
CdO	0.02	0.02	0.02	0.02
SnO ₂	0.01	0.01	0.01	0.01
TeO ₂	0.10	0.10	0.10	0.10
Eu ₂ O ₃	-	1.00	-	1.00

Tableau 1-4 : Compositions chimiques des verres SON68 non dopés et dopés terres-rares (Eu³⁺/Nd³⁺)
(Exprimées en % molaire)

Les lanthanides et les actinides sont similaires sur plusieurs aspects. Du point de vue électronique, les couches remplies sont respectivement les couches 4f et 5f. Tous ces éléments ont une configuration de type [Xe]4fⁿ (pour les lanthanides) et [Rn]5fⁿ (pour les actinides) lorsqu'ils se trouvent au degré d'oxydation +3. Dans les deux séries, on peut

remarquer une augmentation de la charge nucléaire effective (due à un blindage relativement faible) ainsi qu'une diminution du rayon ionique en fonction de l'augmentation du numéro atomique, ce phénomène est appelé « contraction lanthanidique ». Ces similitudes entre les deux séries justifient l'emploi des lanthanides, et en particulier l'euporium et le néodyme, comme simulants des actinides mineurs dans les verres de déchets nucléaires.

Il existe toutefois des différences relativement importantes entre les deux séries. Les orbitales 5f des actinides participent plus à la liaison chimique que les orbitales 4f des lanthanides [25]. Mais à partir de l'américium, ce phénomène n'est plus vrai : le comportement des orbitales 5f des actinides se rapproche de celui des orbitales 4f des lanthanides ; le caractère liant des électrons de cette couche est moins fort et ces électrons deviennent alors beaucoup plus localisés. L'américium et les éléments suivants ont donc un comportement proche des lanthanides trivalents (à partir de l'américium, tous les éléments suivants ont un degré d'oxydation le plus stable égal à +3).

Cette similarité constitue donc un avantage mais est aussi à l'origine des difficultés de séparation de l'américium et du curium des lanthanides par le procédé SANEX [26].

Pour cette étude, nous retiendrons, au final, uniquement les éléments euporium et néodyme. En effet, les ions Eu^{3+} et Nd^{3+} sont communément utilisés comme sonde structurale luminescente [27-30] dans les verres nucléaires [31-34] puisqu'ils sont considérés comme analogues des actinides mineurs [35], et se retrouvent comme produits de fission dans les verres de déchets nucléaires. De plus, ces deux éléments ont des rayons ioniques et des valences proches de ceux des actinides mineurs Am^{3+} et Cm^{3+} . Les compositions des verres CJ dopés sont données dans le tableau 1-3, celles du verre SON68 dopé figurent dans le tableau 1-4. Les propriétés spectroscopiques de ces TR seront quant à elles évoquées au paragraphe 1.4.2.

Nous avons donc supposé que la substitution des éléments radioactifs par des TR était complètement transparente. Néanmoins, l'effet des désintégrations à l'intérieur de la matrice de confinement n'est pas simulé. Pour reproduire les effets des désintégrations α

dans le verre, il est possible de réaliser des implantations ioniques qui induisent les mêmes types de dommages que ceux engendrés par l'autoirradiation du verre de stockage.

1.3 Irradiations par implantation ionique

De nombreuses études [31, 36-42] ont été réalisées pour apprécier l'impact des rayonnements associés aux désintégrations β et α . Ces études démontrent en particulier certaines évolutions de propriétés macroscopiques provoquées par l'accumulation des désintégrations α au sein des matrices vitreuses. Selon leur composition chimique, les verres nucléaires peuvent ainsi présenter un gonflement ou une densification, des variations de propriétés mécaniques sont également mises en évidence [39]. Ces évolutions de propriétés sont observées jusqu'à des doses de désintégrations α d'environ 2.10^{18} α/g , suivies d'une phase de stabilisation largement mise en évidence jusqu'à 6.10^{18} α /g . Même si de récentes études tendent à montrer que les interactions nucléaires des noyaux de recul des désintégrations α sont vraisemblablement à l'origine de la modification de comportement (diminution de dureté) du verre de type R7T7 [38, 39], l'origine structurale de ces modifications et de leur stabilisation n'est par clairement établie. En effet, la complexité chimique de ces systèmes ainsi que le caractère radioactif des principaux matériaux d'études de l'effet des désintégrations alpha (verres dopés en actinides) rendent délicates les études structurales et leurs interprétations. La représentation la plus réaliste de l'autoirradiation sur des périodes assez courtes est l'incorporation d'actinides à vie courte (^{244}Cm) en présence de simulants de PF dans les verres de stockage. Une autre méthode, couramment utilisée, consiste à implanter des ions en vue de simuler l'autoirradiation dans le matériau. Outre le fait de manipuler le matériau plus facilement (il n'est pas radioactif), elle permet de reproduire des doses importantes, similaires à ce qu'aurait subit le matériau au bout de plusieurs milliers d'années.

Suivant le type de dommages étudiés, différentes implantations ioniques sont utilisées : les ions lourds (Bi^{3+} , Pb^{3+} , Au^{3+}) pour reproduire les effets du noyau de recul provenant des désintégrations α , ou des ions plus légers comme l'hélium pour étudier les

effets des particules α . Dans ce travail, deux types d'implantations ont été réalisés : des irradiations aux ions or pour tous les verres et des irradiations aux ions hélium uniquement pour la série CJ1.

1.3.1 Interactions rayonnement-matière

Le passage d'un ion à travers la matière génère une zone endommagée tout le long de sa trajectoire. L'altération du matériau est principalement due à deux interactions entre la particule incidente et la cible :

- Interactions nucléaires : c'est la diffusion élastique entre la particule incidente et les noyaux des atomes du matériau. Ces interactions sont les principales sources de déplacement atomique. Elles ont lieu pour des atomes lourds faiblement énergétiques ou lors de la fin de parcours d'un ion ayant une énergie plus importante.
- Interactions électroniques : ce sont des interactions inélastiques entre les électrons du matériau et le champ électrique de l'ion incident. Dans ce cas, la particule incidente a une trajectoire rectiligne puisque la masse des électrons est négligeable devant la masse de cette dernière. Ces interactions sont prédominantes pour de fortes énergies.

Les contributions de ces deux types d'interactions vont dépendre de l'énergie de la particule incidente, de sa masse (et donc de sa vitesse), de sa charge et de la nature du matériau cible. Dans ces processus, les ions incidents subissent un ralentissement qui est caractérisé par le pouvoir d'arrêt (ou perte d'énergie si on parle de la cible comme référence) :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{total} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucléaire} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{électronique}, \quad (1-1)$$

Remarque *Les deux contributions, nucléaire et électronique, sont indépendantes l'une de l'autre.*

Dans le cas des interactions nucléaires, on trouve, en plus des atomes déplacés directement à partir de la particule incidente, des atomes déplacés par des transferts

d'énergies provenant d'atomes préalablement touchés (soit par la particule incidente soit par un atome déplacé). A partir de ce phénomène appelé cascade de déplacements, on peut calculer alors le nombre de déplacements par atome si la fluence et la section efficace des particules incidentes sont connues. En ce qui concerne les interactions électroniques, deux grands types de défauts sont créés (bien que les matériaux amorphes soient en général uniquement sensibles au deuxième) :

- La radiolyse : défauts créés par un faible transfert d'énergie
- La création de traces latente due à une réponse collective du matériau.

1.3.2 Implantation par des ions or

Les différents verres ont été polis, puis irradiés en condition multi-énergétique par des ions Au⁺ au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse d'Orsay. Les énergies des différents ions et les rapports de leur fluence respective ont été définis de manière à obtenir une énergie nucléaire déposée constante sur une profondeur irradiée d'environ 2µm, permettant ainsi la caractérisation des zones irradiées par micro-indentation Vickers et micro-spectrométrie Raman en mode confocal. L'énergie initiale apportée par ces ions est cédée à 75 % par interaction électronique, le reste étant dissipé sous forme d'interactions nucléaires. La figure 4 montre les profils des pertes d'énergie nucléaire et électronique pour les verres CJ1, 3 et 7, déterminés avec SRIM 2006 [43] : ils sont provoqués par des ions d'or d'énergies respectives de 1, 3.5 et 7 MeV, les fluences sont reprises dans le tableau 1-5. Les énergies utilisées, bien que beaucoup plus grandes que la valeur réelle de l'énergie du noyau de recul (de l'ordre de 0.1 MeV), permettent une implantation des ions sur une profondeur de 2µm. Contrairement à l'endommagement nucléaire, les pertes d'énergies électroniques sont légèrement inhomogènes en fonction de la profondeur, la surface étant plus endommagée par les interactions provoquées par les ions incidents.

Les fluences d'irradiations ont été choisies pour simuler des énergies nucléaires déposées, représentatives de celles induites par des doses de désintégrations alpha comprises entre 8.10^{16} et $1.9 \cdot 10^{19}$ α/g. Ces doses peuvent être comparées à une durée équivalente de stockage du verre R7T7 (figure 5).

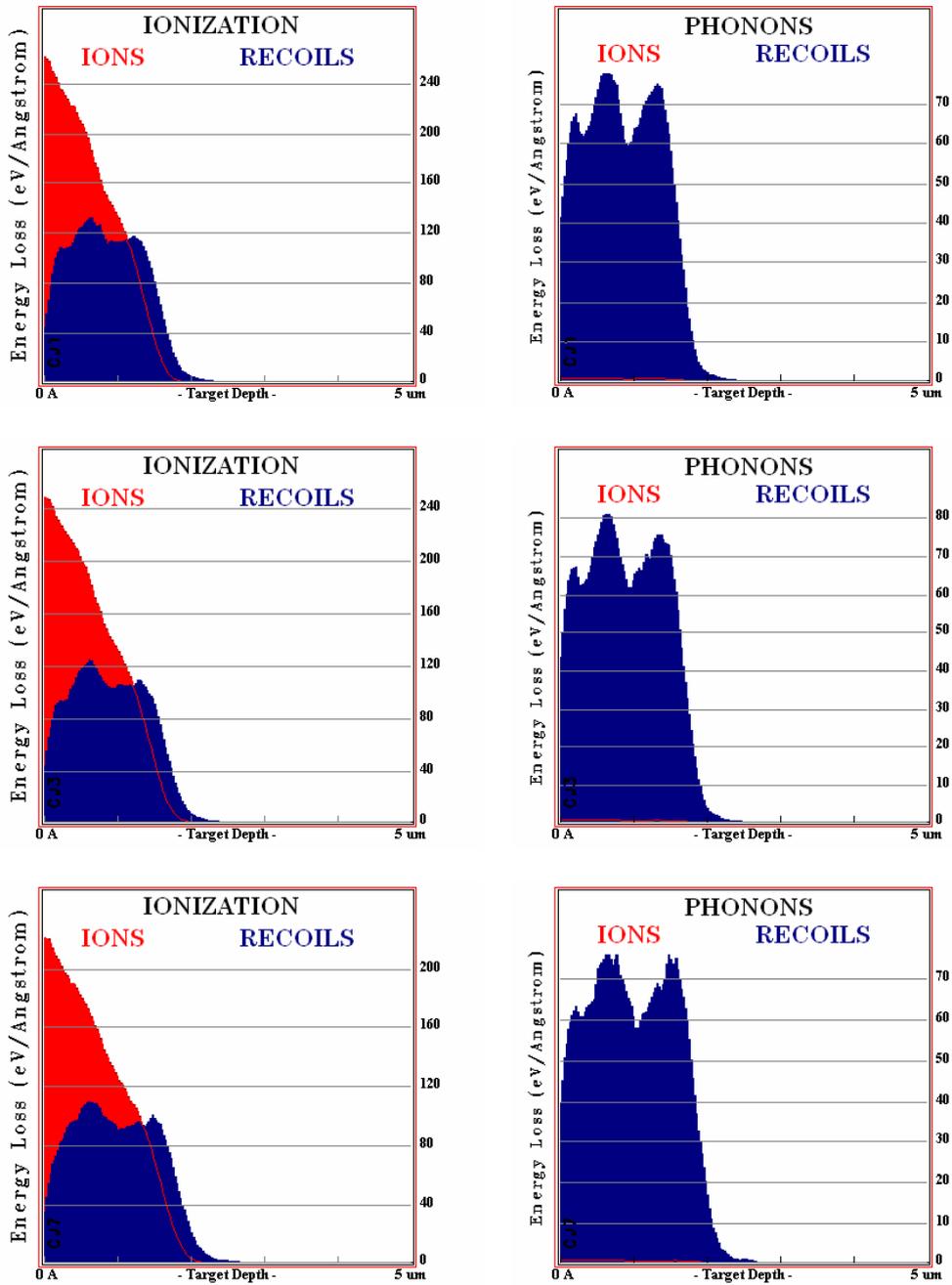


Figure 4 : Profils d'endommagements électroniques (colonne de gauche) et nucléaires (colonne de droite) obtenus par SRIM 2003 provoqués par l'irradiation d'ions or en mode multi-énergie dans les verres CJ1, 3 et 7 (respectivement. de haut en bas)

	<i>Dose (ions/cm²)</i>	<i>E (MeV)</i>	<i>Enucl (keV/cm³)</i>	<i>Eélec (keV/cm³)</i>
F1	1.9 x 10 ¹¹	1		
	5.8 x 10 ¹¹	3.5	1.6 x 10 ¹⁹	5.5 x 10 ¹⁹
	1.4 x 10 ¹²	7		
F2	6.1 x 10 ¹¹	1		
	1.8 x 10 ¹²	3.5	5.0 x 10 ¹⁹	1.7 x 10 ²⁰
	4.2 x 10 ¹²	7		
F3	1.1 x 10 ¹²	1		
	3.3 x 10 ¹²	3.5	9.0 x 10 ¹⁹	3.1 x 10 ²⁰
	7.6 x 10 ¹²	7		
F4	2.4 x 10 ¹²	1		
	7.3 x 10 ¹²	3.5	2.0 x 10 ²⁰	6.8 x 10 ²⁰
	1.7 x 10 ¹³	7		
F5	6.1 x 10 ¹²	1		
	1.8 x 10 ¹³	3.5	5.0 x 10 ²⁰	1.7 x 10 ²¹
	4.2 x 10 ¹³	7		
F6	4.6 x 10 ¹³	1		
	1.4 x 10 ¹⁴	3.5	3.8 x 10 ²¹	1.3 x 10 ²²
	3.2 x 10 ¹⁴	7		

Tableau 1-5 : Conditions d'implantation des verres par les ions d'or

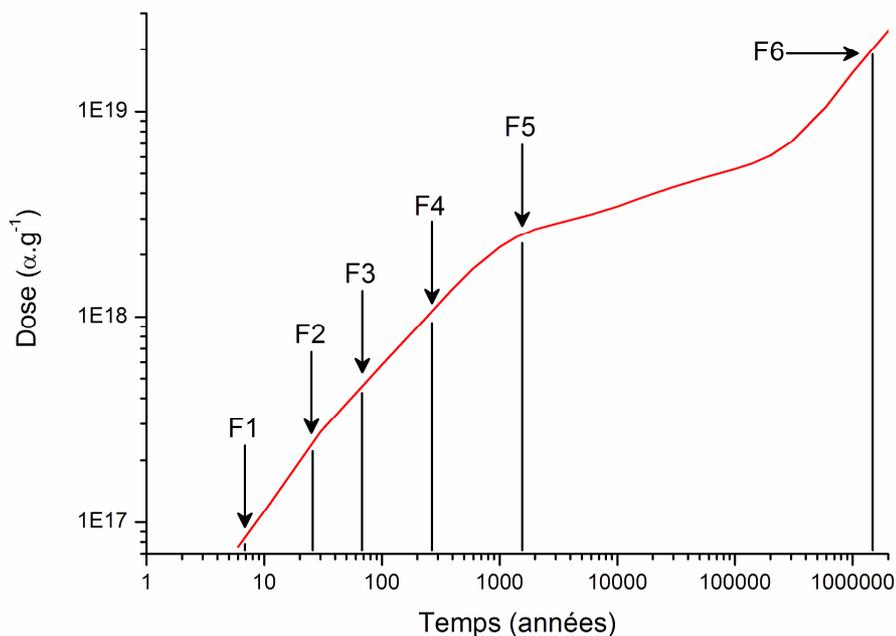


Figure 5 : Equivalence temps de stockage - doses (implantations or) dans le cas du verre R7T7.

1.3.3 Implantation par des ions hélium

Des irradiations aux ions hélium (He^+) ont été réalisées pour évaluer la différence entre les pertes par processus élastiques et celle par processus inélastiques. En effet, la perte d'énergie par ionisation représente 99% de l'énergie totale et la perte d'énergie dû au processus balistique est de moins de 1% dans le cas de l'hélium. Ainsi, en comparant les deux types d'implantations (or et hélium), il est possible de déterminer si un des deux processus est prédominant sur la création de dommages dans le matériau.

Les échantillons de verres CJ1 ont été polis puis irradiés par des ions hélium monoénergétiques de 1,7 MeV à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon. Les énergies des différents ions et leur fluence respective (tableau 1-6) ont été définies de manière à obtenir une énergie déposée constante sur une profondeur irradiée d'environ 5 μm .

	<i>Dose (ions/cm²)</i>	<i>E (MeV)</i>	<i>Eélec (keV/cm³)</i>
F1'	1.2×10^{13}	1.7	4.4×10^{19}
F2'	10^{14}	1.7	3.7×10^{20}
F3'	10^{15}	1.7	3.7×10^{21}
F4'	5×10^{15}	1.7	1.8×10^{22}
F5'	10^{16}	1.7	3.7×10^{22}
F6'	5×10^{16}	1.7	1.8×10^{23}

Tableau 1-6 : Conditions d'irradiation du verre CJ1 par les ions hélium

Après avoir déterminé les conditions de simulation des éléments radioactifs dans les verres nucléaires (rôle des différents oxydes, nécessité des TR, implantation ionique), nous allons maintenant aborder les différents types de dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude.

1.4 Photoluminescence

Après quelques rappels théoriques sur le principe de luminescence, nous nous attarderons sur les propriétés spectroscopiques des TR retenues pour ce travail. A la suite de cela, une description des dispositifs expérimentaux de photoluminescence sera réalisée.

1.4.1 Principe et théorie

La compréhension de la spectroscopie des TR a réellement pris son envol avec la théorie du champ cristallin développé par Bethe [44] en 1929. Depuis cette époque, de nombreuses améliorations ont été apportées, permettant d'appliquer cette théorie au cas des TR dans les matériaux amorphes.

1.4.1.a Description de l'hamiltonien

La spécificité des TR est de ne pas avoir leurs électrons de valence sur la couche électronique externe : en effet, l'orbitale 4f est masquée par les orbitales saturées 5d et 5s. Les niveaux électroniques, bien que sensibles à l'environnement, ne sont pas très perturbés. Ainsi, l'hamiltonien utilisé pour décrire l'environnement local des TR peut être

considéré comme une perturbation de la configuration de l'ion libre. L'hamiltonien total s'écrit alors :

$$H = H_0 + H_1 + H_{s-o} + H_{CC}, \quad (1-2)$$

Où :

- Le terme H_0 est l'hamiltonien de configuration. Il contient les termes qui décrivent l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des électrons de la couche 4f dans le champ créé par le noyau. Ce terme traduit donc l'attraction coulombienne de chaque électron avec le noyau.
- Le terme H_1 correspond à l'hamiltonien dû à la répulsion électrostatique entre les électrons. Cette interaction conduit à l'obtention des termes spectroscopiques ^{2S+1}L , dégénérés $(2S+1)(2L+1)$ fois. L'intensité de la répulsion, obtenue grâce aux paramètres de Racah [45-48], est exprimée en cm^{-1} . Ces paramètres sont maximums dans le cas de l'ion libre.
- Les interactions magnétiques entre les orbitales électroniques et les moments de spins magnétiques sont prises en compte dans le terme de couplage spin-orbite (aussi appelé « couplage de Russel Sanders ») noté H_{s-o} . Ce terme lève partiellement la dégénérescence des termes $L-S$. Ce couplage décompose chaque terme spectroscopique en $2S+1$ ou $2L+1$ niveaux selon que $s < l$ ou $s > l^3$. Les niveaux $^{2S+1}L_J$ de l'ion libre obtenus sont des multiplets.
- Le dernier terme, H_{CC} , est l'hamiltonien qui décrit l'influence du champ cristallin dû aux ions environnants sur l'électron considéré. Le terme « champ cristallin » provient à l'origine de l'application de cette théorie à des terres-rares introduites dans des matrices cristallines. Ce terme est aussi utilisé dans le cas des matériaux amorphes tels que les verres au même titre que celui de « champ de ligands ». Ce travail portant uniquement sur des verres, les deux termes seront employés

³ Le nombre quantique de spin, s , caractérise le comportement de l'électron sous l'effet de la symétrie de rotation de l'espace. Le nombre quantique secondaire, l , symbolise la forme de l'orbitale.

indifféremment. Les multiplets $^{2S+1}L_J$ sont décomposés en sous-niveaux Stark. Lorsque J est entier (cas de l'ion Eu^{3+}), on obtient au maximum $2J+1$ sous-niveaux Stark. Si J est demi-entier (cas de l'ion Nd^{3+}), la levée de dégénérescence est partielle, on obtient alors $J+1/2$ doublets de Kramers.

Les figures 6 et 7 représentent la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie pour les ions Eu^{3+} et Nd^{3+} .

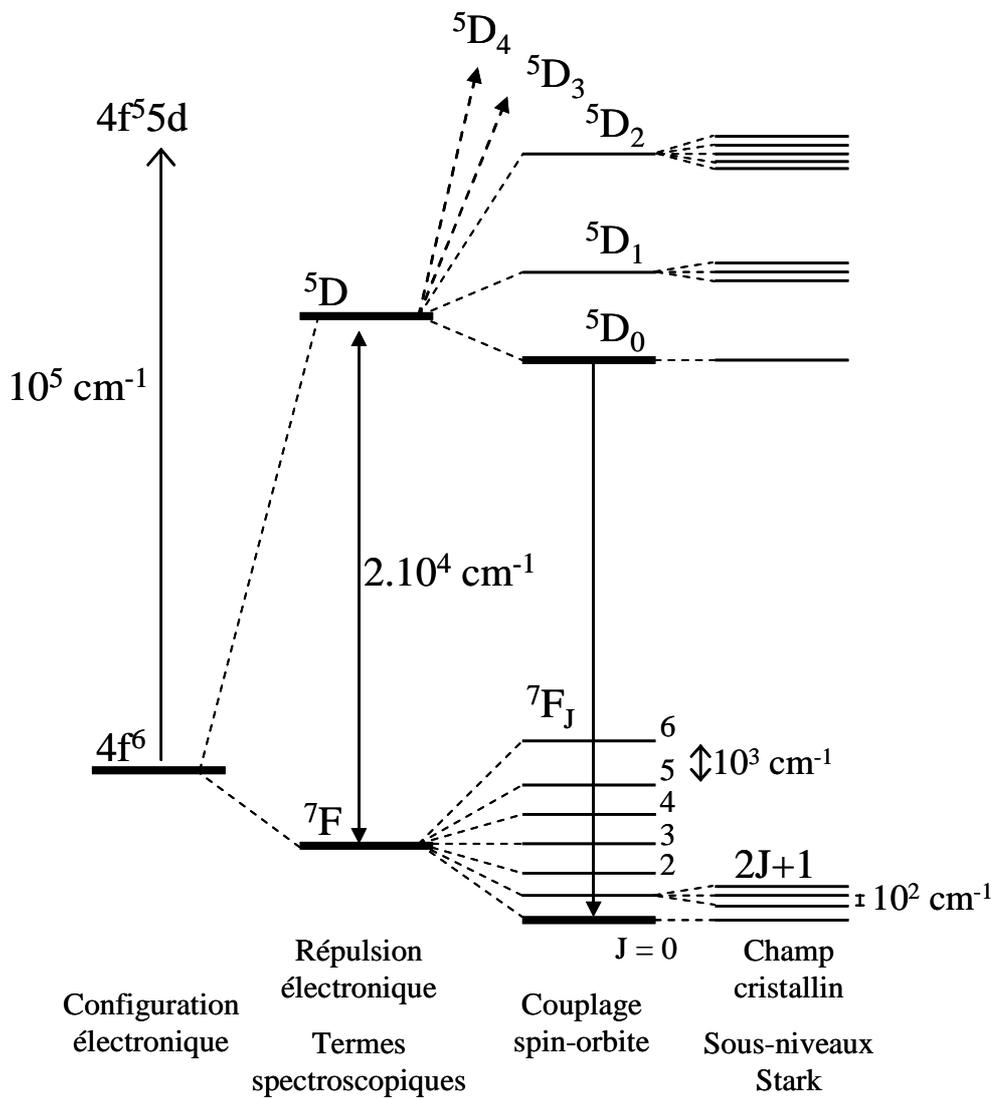


Figure 6 : Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Eu^{3+} libre

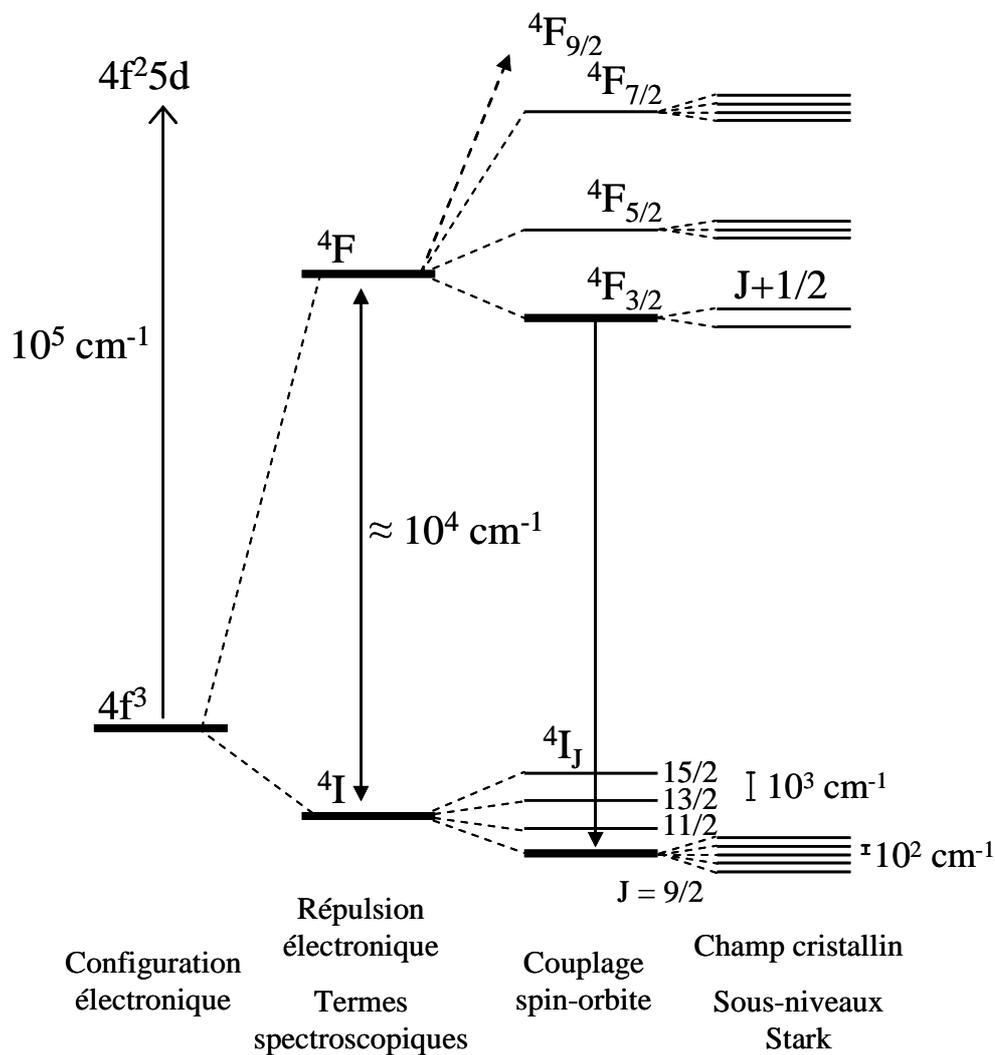


Figure 7 : Levée de dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion Nd³⁺ libre

1.4.1.b Règle de sélection des transitions radiatives

L'émission (et l'absorption optique) permet de caractériser l'énergie (longueur d'onde) à laquelle s'effectuent les transitions électroniques entre les différents niveaux. Les intensités de ces transitions dépendent de l'état fondamental et des états excités dans lesquels peuvent se trouver les électrons, il existe alors des règles de sélection permettant de prévoir l'existence de ces transitions. Deux types de transitions radiatives coexistent : les transitions dipolaires électriques (DE) et les dipolaires magnétiques (DM). Dans le cas des lanthanides, les transitions DE sont théoriquement interdites par la règle de Laporte, qui impose que les niveaux émetteurs et récepteurs soient de parité opposée ($\Delta l = \pm 1$), ce

qui n'est pas le cas pour la série des lanthanides. Néanmoins, ces transitions DE existent la plupart du temps dans cette série car l'interdiction $\Delta l \neq 0$ est levée lorsque l'environnement de l'ion luminescent ne possède pas de centre de symétrie (c'est le cas pour la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de Eu^{3+} pour des groupes de symétrie de type C_s , C_n et C_{nv}). Les transitions DE sont dites « forcées » lorsqu'une interaction de configuration mélange les niveaux de parité opposée issus des configurations 4f et 5d. Dans ce cas précis, les règles de sélection pour les transitions DE sont les suivantes :

$$\Delta l = \pm 1 \quad |\Delta L| < 2l \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta J| < 2l$$

Pour les transitions DM, les règles de sélection sont :

$$\Delta l = 0 \quad |\Delta L| = 0 \quad \Delta S = 0 \quad |\Delta J| = 0, \pm 1$$

Ces dernières sont permises à l'intérieure d'une même configuration ou entre deux configurations de même parité (la transition $0 \leftrightarrow 0$ est cependant interdite).

1.4.1.c Transferts d'énergie possibles

Il existe trois catégories de transferts d'énergie entre ions activateurs : les transferts résonants radiatifs, les transferts résonants non radiatifs et les transferts d'énergie assistés par phonons [49]. Ces mécanismes font intervenir un ion dit sensibilisateur qui est dans un état excité et un ion activateur qui se trouve dans son état fondamental.

- Transfert résonant radiatif : l'ion activateur absorbe le photon émis par l'ion sensibilisateur. Ce type de transfert, pouvant se faire à longue distance, modifie le spectre d'émission de l'ion sensibilisateur.
- Transfert résonant non radiatif : ce transfert a lieu lors d'interaction multipolaire de type dipôle-dipôle, dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle. Des interactions d'échanges à courtes distances sont également possibles. La nature exacte des interactions multipolaires peut être connue grâce aux travaux d'Inokuti et Hirayama [50] (si l'on néglige la diffusion entre les sensibilisateurs) et ceux de Yokota et Tanimoto [51] (la diffusion est alors prise en compte). Notons que des relaxations croisées peuvent intervenir entre ions (de même nature ou de nature différente). Ces

dernières sont à l'origine des extinctions de luminescence par concentration des ions luminescents.

- Transfert assisté par phonons : les phonons intervenant dans ce transfert assez courant dans les verres sont issus des vibrations du réseau vitreux.

Dans les matrices borosilicatés dopées Eu^{3+} , il a été montré [8] que les transferts d'énergie non radiatifs ainsi que ceux assistés par phonons ne sont pas possibles. De plus, les phénomènes de diffusion entre les ions Eu^{3+} n'intervenant pas, aucun transfert énergétique entre ces ions n'est observé.

1.4.2 Propriétés spectroscopiques des terres-rares dans les verres

1.4.2.a Cas de l'ion Nd^{3+}

Comme Eu^{3+} , Nd^{3+} peut être utilisé comme sonde structurale. Certaines transitions f-f, connues pour être extrêmement sensibles aux changements d'environnement autour des ions lanthanides, sont observables dans le domaine du visible : les transitions des niveaux ${}^4F_{3/2}$ et ${}^4F_{5/2}$ vers le niveau fondamental ${}^4I_{9/2}$ sont identifiées dans la gamme 750-950 nm. Cependant, l'interprétation et l'identification des bandes de luminescence de Nd^{3+} à température ambiante peut être délicate dans les verres : pour chaque type d'environnement de la TR : il peut y avoir jusqu'à 10 contributions pour la transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (2 sous-niveaux Stark pour ${}^4F_{3/2}$ et 5 pour ${}^4I_{9/2}$) et 15 pour la transition ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (3 sous-niveaux Stark pour ${}^4F_{5/2}$). Notons qu'il existe de plus une superposition entre les niveaux ${}^4F_{5/2}$ et ${}^2H_{9/2}$ observable dans les spectres d'absorption mais que la transition ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ n'est pas permise ($\Delta S=1$). Néanmoins, des études sur des cristaux de type apatites ont montré la présence de deux sites d'insertion du néodyme [52]. En effet, à basse température (inférieure à 15K), seul le doublet de Kramers du niveau fondamental ${}^4I_{9/2}$ est peuplé ce qui simplifie fortement les études.

1.4.2.b Cas de l'ion Eu^{3+}

Bien que la configuration de l'ion Eu^{3+} ($[\text{Xe}]4f^6$) possède l'un des plus grands nombres d'états dégénérés (3003) de la série des lanthanides [53], l'euporium est le plus adapté pour la caractérisation des propriétés optiques d'une TR dans une matrice cristallisée ou amorphe : l'état fondamental 7F est divisé en 7 sous-niveaux Stark (figure 6) et le quintuplet 5D (premiers niveaux excités) est relativement bien isolé des autres niveaux. Généralement, un spectre de luminescence d'un matériau dopé Eu^{3+} est composé de transitions entre un niveau émetteur 5D_J ($J=0$ à 4) vers un niveau 7F_J ($J=0$ à 6). Dans les verres étudiés, les transitions ont lieu uniquement à partir du niveau 5D_0 puisque les transitions ${}^5D_I \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0$ à 6) de ces ions luminescents ne sont pas possible en raison de transferts non radiatifs du niveau 5D_I vers le niveau 5D_0 induits par des processus multiphonons [54], les niveaux supérieurs étant, quant à eux, non accessibles avec les excitations utilisées. Dans le cas d'un groupe ponctuel de symétrie C_1 , C_s , C_n ou C_{nv} , le nombre de sites (pour un cristal) ou d'environnements (cas des verres) occupés par les ions Eu^{3+} dans le matériau est déterminé grâce au décompte du nombre de contributions intervenant dans la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, les niveaux émetteur et récepteur de celle-ci n'étant pas splittés par le champ cristallin [55]. Les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ sont observables dans le visible.

1.4.3 Dispositifs expérimentaux

1.4.3.a Microluminescence

Les spectres de luminescence ont été enregistrés sur un spectromètre Raman RENISHAW RM1000 équipé d'un microscope OLYMPUS (objectifs disponibles : x10, x50, x100). Le laser utilisé est un laser Ar^+ SPECTRA PHYSICS ayant une puissance réglable jusqu'à 100 mW (14 mW maximum sur l'échantillon) à 514 nm. La détection du signal se fait par une caméra CCD refroidie par effet Peltier après dispersion par un réseau à 1800 t/mm. Ce type de spectromètre permet la détection des signaux Raman et de luminescence (cela peut poser des problèmes importants lorsque ces deux signaux sont détectés simultanément : l'intensité de la luminescence, beaucoup plus forte, est susceptible de cacher le signal Raman). Le dispositif sonde uniquement la couche

implantée de l'échantillon (voir § 1.5.1.e, page 36) sur une gamme de longueur d'ondes variant de 520 nm à 1000 nm.

Pour l'ion europium trivalent, les informations structurales sont obtenues par l'observation des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$. Bien qu'interdites par les règles de sélection, celles-ci sont observables grâce au mélange des états J . Dans les cas les plus favorables (cristaux ou verres dans lesquels la séparation des sous-niveaux Stark est complète), le recensement du nombre de sites est directement obtenu par le dénombrement des composantes de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. La largeur à mi-hauteur de cette dernière indique la distribution des sites (ou des environnements dans le cas des verres) des ions Eu^{3+} . Le degré de distorsion des sites (ou des environnements) est obtenu en calculant le rapport d'asymétrie R (eq.(1-3)), rapport entre les intensités des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

$$R = \frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}, \quad (1-3)$$

La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dipolaire électrique, forcée par le champ cristallin, implique une plus grande sensibilité aux charges environnantes (une intensité plus grande) que la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ qui est, elle, dipolaire magnétique. Cette dernière est donc moins sensible aux charges entourant les ions europium. Selon les travaux de Gatterer *et al.* [56], le rapport R augmente lorsque l'intensité de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ croît c'est-à-dire lorsque la symétrie du site diminue et que le caractère covalent des ligands est plus prononcé.

Pour l'ion néodyme trivalent, le système expérimental permet l'observation des transitions ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ et ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$.

1.4.3.b Spectroscopie d'affinement de raies de fluorescence (Fluorescence Line Narrowing Spectroscopy)

Dans les verres, les différences entre les environnements locaux autour des ions luminescents proviennent de variations à la fois dans les distances TR-O et dans les nombres de coordination de ces éléments. Ces variations provoquent des élargissements inhomogènes des bandes d'émission et d'absorption [57]. La spectroscopie par

affinement de raie de fluorescence ou FLN permet de caractériser le nombre d'environnements des ions luminescents présents dans le verre. Brecher et Riseberg ont été les premiers à utiliser ce type de spectroscopie dans des verres de type $\text{SiO}_2\text{-BaO-Na}_2\text{O-ZnO-Eu}_2\text{O}_3$ [23]. Cette technique s'est ensuite généralisée à d'autres ions luminescents tels que Nd^{3+} [30, 58] ou Cr^{3+} [59]. Des travaux sur l'effet de la teneur en alcalins ont par ailleurs montré que le caractère modificateur de NaO participe à l'élargissement inhomogène des bandes d'émissions observées par luminescence [57] et que le caractère ionique ou covalent de la liaison Eu-O dépend de la présence ou non de BO_3 et BO_4 dans les verres boratés [60] (le caractère covalent étant plus marqué lorsque les groupements borates environnants la TR sont tétracoordonnés). Plus récemment, des études FLN ont permis de suivre l'évolution de l'environnement de l' Eu^{3+} dans les gels obtenus après lixiviation de verres simplifiés de stockage de déchets [32].

La FLN consiste à exciter de manière sélective et à basse température (77K), dans la bande d'absorption du matériau, un sous-groupe d'ions qui se trouve en résonance avec la longueur d'onde du laser. Cette excitation est obtenue grâce à l'utilisation d'un laser accordable, c'est-à-dire un laser dont la longueur d'onde peut varier sur une gamme définie par l'utilisateur : typiquement, un laser OPO ou à colorant. Au laboratoire, nous utilisons un laser excimère XeCl (LUMONICS 520, longueur 308 nm, pulse de 10 ns, largeur spectral 0.1 cm^{-1} , 30 mW/pulse environ) qui excite un colorant dans un deuxième laser (LUMONICS HD 300) permettant d'obtenir la longueur d'onde désirée. Le colorant utilisé est la Rhodamine 590 qui possède une zone d'émission (570-590 nm) et permet d'exciter dans la bande d'absorption ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ des ions Eu^{3+} de nos verres (cf. chapitre 3). L'échantillon est placé dans un cryostat azote (77K) sous vide. Le signal de luminescence est récupéré par une fibre optique avant d'être dispersé par un réseau à 1200 tr/mm vers une caméra CCD (ORIEL Instaspec V) refroidie par effet Peltier.

1.5 Spectroscopies vibrationnelles

Les techniques de spectroscopies optiques vibrationnelles sont très intéressantes : tout comme la luminescence, elles ne sont pas destructives pour l'échantillon, aucune préparation n'est généralement nécessaire, le matériau (solide, liquide ou gazeux) peut

être utilisé tel quel. Dans le cas des verres, ces caractéristiques sont très importantes : outre le fait qu'aucune mise en forme particulière n'est requise pour ce type de matériau, il n'est pas nécessaire de réaliser une nouvelle implantation (coût relativement élevé) des échantillons après analyses Raman ou infrarouge en cas d'études complémentaires.

1.5.1 Spectroscopie Raman

L'effet Raman a été découvert en 1928 par Chandrasekhara Venkata Raman [61, 62]. Cette technique étudie les transitions vibrationnelles des atomes d'un matériau (le déplacement est mesuré en nombre d'ondes = 0 à 4000 cm^{-1} par rapport à l'excitatrice) à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière [63].

1.5.1.a Principe

L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon. Approximativement 1 photon sur 10 000 est diffusé élastiquement par les molécules (sans changement d'énergie) ; on appelle ce phénomène la diffusion Rayleigh. Occasionnellement un photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 10^8) avec une légère perte en énergie (diffusion Raman) correspondant à une transition vibrationnelle. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires. Pour que la diffusion Raman se produise, le champ électrique de la lumière excitatrice doit aussi induire un changement de polarisabilité de la molécule. Deux familles de raies Raman peuvent être observées selon la valeur de la fréquence du photon diffusé :

- Les raies Stokes, où le photon incident transfère de l'énergie à la molécule,
- Les raies anti-Stokes, où le photon incident récupère de l'énergie de la molécule.

La mesure de la fréquence de vibration (en cm^{-1}) est toujours obtenue en mesurant le déplacement de la vibration par rapport à la longueur d'onde incidente.

1.5.1.b Description classique

Classiquement, la diffusion Raman est expliquée par des fluctuations dans le temps du champ électrique E :

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (1-4)$$

Où E_0 est l'amplitude de vibration et ν_0 la fréquence du laser. Lorsque l'on irradie une molécule avec un laser, on induit alors un moment dipolaire électrique P (α étant la polarisabilité du matériau) :

$$P = \alpha E, \quad (1-5)$$

Si l'on suppose que la molécule vibre à une fréquence ν_m , son déplacement q peut se mettre sous la forme :

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t, \quad (1-6)$$

Où q_0 est l'amplitude maximale de vibration. Pour de petites vibrations, la polarisabilité s'exprime sous la forme d'un développement linéaire autour de la position d'équilibre :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots, \quad (1-7)$$

Où α_0 est la polarisabilité à l'équilibre. Ainsi, en combinant les équations (1-5) à (1-7), le moment dipolaire peut s'écrire sous la forme de deux termes :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 + \nu_m)t) + \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_m)t)], \quad (1-8)$$

Le premier terme correspond à la diffusion Rayleigh et représente les oscillations d'un dipôle à la fréquence ν_0 . Le deuxième correspond à la diffusion Raman aux fréquences $\nu_0 + \nu_m$ (diffusion Stokes) et $\nu_0 - \nu_m$ (diffusion anti-Stokes). La diffusion Raman ne peut avoir lieu si la dérivée (modulation du champ électrique par la molécule vibrante) est nulle, en d'autres termes, la diffusion Raman n'est possible que si les mouvements de vibrations provoquent une variation de la polarisabilité de la molécule.

1.5.1.c Description quantique

En mécanique quantique, un mouvement moléculaire peut avoir seulement des états discrets d'énergie. Un changement d'état est ainsi accompagné par un gain (ou une perte) d'un ou plusieurs quanta d'énergie. Une molécule initialement dans l'état $|n\rangle$ est excitée vers un état intermédiaire virtuel (figure 8). Cet état intermédiaire se désexcite immédiatement vers les états $|n\rangle$ (diffusion Rayleigh), $|n+1\rangle$ (diffusion Raman Stokes) ou $|n-1\rangle$ (diffusion Raman anti-Stokes). Un seul de ces niveaux est accessible en raison des règles de sélection. Notons que les raies Stokes sont plus intenses que les raies anti-Stokes puisque la population des états excités est bien plus faible que celle de l'état fondamental à température ambiante.

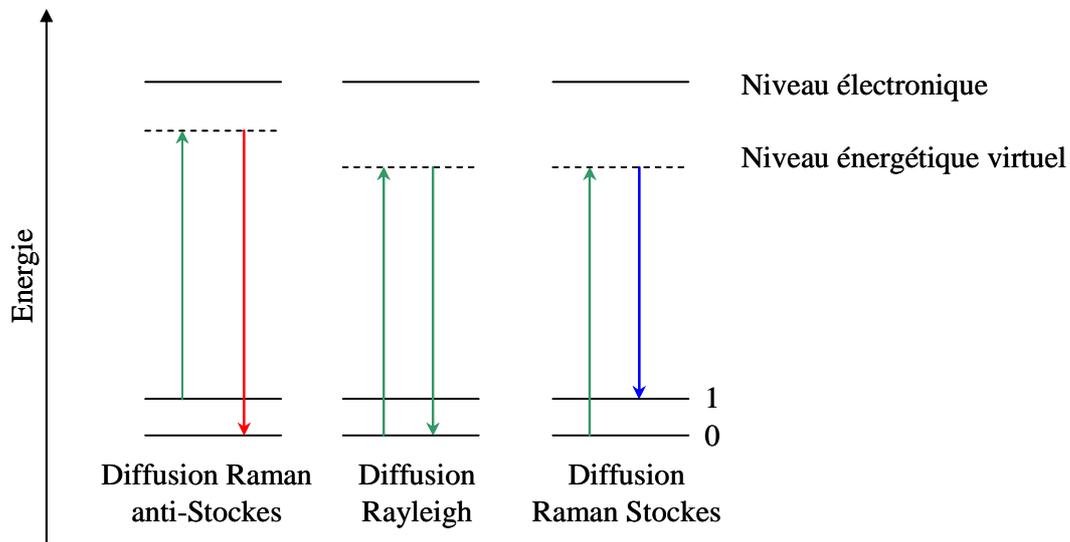


Figure 8 : Description énergétique des diffusions Rayleigh, Stokes et anti-Stokes

NB : Les flèches indiquent des transitions qui ne sont pas des absorptions mais des perturbations de la molécule

Remarque Lorsque l'état virtuel coïncide avec un niveau électronique, on parle alors de Raman résonnant. Ce processus peut augmenter l'intensité de certains pics d'un facteur pouvant aller jusqu'à 10^6 .

1.5.1.d Etude des verres par spectroscopie Raman

Rappelons que la spectroscopie Raman est une technique non destructive qui permet d'identifier les différents groupements structuraux de divers types de matériaux. Le caractère amorphe des verres permet difficilement le calcul des modes actifs en Raman. L'identification des groupements se base donc essentiellement sur la comparaison soit avec des cristaux de compositions proches, soit avec d'autres verres connus. Le spectre Raman d'un verre (ou d'un matériau amorphe en général) se caractérise principalement par un élargissement des raies de vibration par rapport à celui d'un cristal. Cet élargissement, dû au désordre dans le matériau, nous informe sur les distributions angulaires des vibrations considérées. Aux basses fréquences (à moins de 100 cm^{-1} de la raie Rayleigh), est observée également la présence d'une bande appelée pic de boson caractérisant l'excès d'états vibrationnels dans les matériaux amorphes [64]. Ce pic est lié à la structure vitreuse à l'échelle nanométrique.

1.5.1.e Dispositifs expérimentaux

Deux dispositifs Raman sont utilisés. Au laboratoire, un spectromètre Raman RENISHAW RM1000 à une longueur d'onde de 514nm sert pour les mesures sur les verres non dopés Eu^{3+} (cf. paragraphe 1.4.3.a, page 30, pour la description du dispositif). Les mesures sont réalisées en mode confocal (fente à $10 \mu\text{m}$) dans la gamme d'énergie $150\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ de manière à observer toutes les vibrations caractéristiques de la zone implantée de nos verres à température ambiante. Les spectres Raman des verres dopés Eu^{3+} à 514 nm présentent un front de luminescence beaucoup trop important dû à la présence de l'émission de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (autour de 570 nm). Pour éviter la superposition de ces deux signaux, les mesures sur ces verres ont été réalisées avec un spectromètre Raman UV ARAMIS (JOBIN-YVON). La luminescence des ions Eu^{3+} est ainsi éloignée de l'excitatrice (325 nm) et donc du signal Raman. L'acquisition des spectres ne peut cependant être réalisée de la même manière qu'avec le spectromètre RENISHAW : les longueurs d'ondes de l'ultraviolet (UV) imposent en effet des optiques spécifiques pour limiter l'absorption dans l'UV lorsque le laser passe à travers ces optiques. La limitation principale se situe au niveau de l'objectif. Actuellement, le grossissement le plus fort utilisable en UV est de x40. Dans ces conditions, il n'est plus

possible de sonder uniquement la zone irradiée lorsque le laser arrive à 90° de la surface (le volume sondé est trop important). La solution consiste à injecter le laser par la tranche dans la couche implantée. La différence d'indice est suffisante pour assurer un guidage optique du laser uniquement dans la zone implantée.

- *Détermination de la profondeur sondée en mode confocal*

Afin de vérifier la pertinence des conditions de caractérisation des échantillons sur le spectromètre RENISHAW RM1000, une mesure de la résolution axiale a été réalisée en enregistrant des spectres sur une gamme de positions autour de la surface de l'échantillon. La mesure de l'aire d'une raie caractéristique de l'échantillon permet de déduire la dimension z du volume confocal analysé : lorsque la valeur est nulle, le volume sondé est totalement hors de l'échantillon ; lorsqu'elle atteint son maximum, le volume sondé est entièrement dans l'échantillon. La dimension z est définie entre 20 % et 80 % du signal. Le profil en z de la figure 9 a été réalisé sur le verre *CJI*. Ces résultats ont été obtenus avec un réglage du trou confocal à 10 μm , en réalisant une traversée verticale de l'échantillon avec le laser. Nous avons relevé l'aire du pic correspondant à la bande attribuée aux vibrations *Si-O-Si* située à 495 cm^{-1} pour des profondeurs de focalisation variant de 5 μm à -5 μm par pas de 0,5 μm . Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 1500 s. Le résultat de cette étude montre que la profondeur analysée se situe à environ 0,9 μm , soit une profondeur inférieure à celle sur laquelle le verre a été endommagé (>1,5 μm).

Dans ces conditions, les spectres Raman enregistrés à la surface des échantillons irradiés sont caractéristiques uniquement de la zone irradiée. En ce qui concerne le spectromètre Raman UV ARAMIS de JOBIN-YVON, aucune mesure de la profondeur sondée n'est nécessaire puisque l'injection du laser se fait par la tranche de l'échantillon dans la couche irradiée.

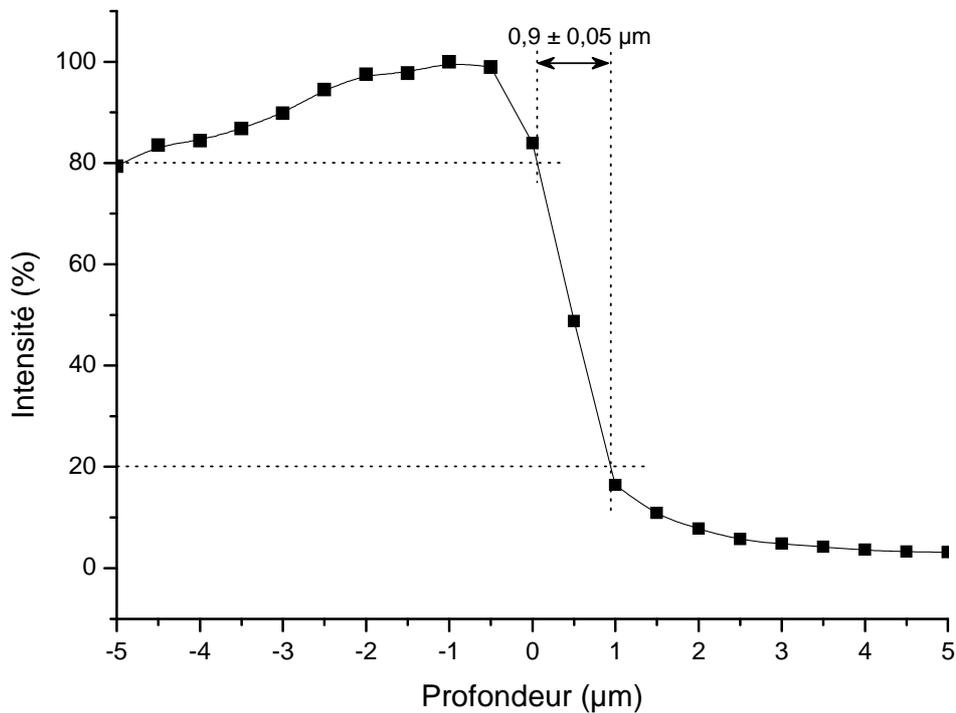


Figure 9 : Profil en z de l'intensité du pic de la bande à 495 cm^{-1} dans le verre CJ1. Les valeurs $z < 0$ correspondent à un volume sondé à l'intérieur du matériau, les valeurs $z > 0$ à un volume sondé à l'extérieur du matériau

1.5.2 Infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) permet l'étude des matériaux grâce à l'observation des vibrations moléculaires dans le domaine $10\text{-}13000\text{ cm}^{-1}$. On peut distinguer trois sous-domaines à l'intérieur de cette gamme d'énergie :

- L'IR lointain, compris entre 10 et 400 cm^{-1} (soit 1000 à $25\text{ }\mu\text{m}$), pour l'étude plus spécifique des rotations moléculaires.
- Le moyen IR, compris entre 400 et 4000 cm^{-1} (soit 25 à $2,5\text{ }\mu\text{m}$), pour l'observation des niveaux vibrationnels de la molécule.

-
- Le proche IR compris entre 4000 et 13000 cm^{-1} (soit 2,5 à 0,75 μm) communément utilisé pour l'observation de certaines transitions électroniques.

Deux familles de modes de vibrations sont observables en IR : les modes d'élongation (symétrique ou antisymétriques) et les modes de déformation (torsion, cisaillement...). Ces derniers mettent en jeu des variations d'angles entre les liaisons atomiques.

1.5.2.a Principe

Lorsque l'énergie apportée par la source IR est voisine de celle des vibrations de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre entre autre de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Les modes de vibration actifs en infrarouge sont déterminés grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre principalement de la masse des atomes (1-9) et de leur différence d'électronégativité. Le matériau peut ainsi être identifié de manière unique comme en spectroscopie Raman.

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}, \quad (1-9)$$

Avec ν_0 , fréquence de vibration de l'oscillateur, $\mu = mM/(m+M)$, masse réduite de l'oscillateur reliant entre elles les masses m et M et k la constante de raideur.

Les spectres infrarouge mesurent donc l'absorbance A , grandeur dépendante du rapport entre l'intensité de départ I_0 et l'intensité transmise I_t (loi de Beer-Lambert (1-10)), en fonction de la fréquence de vibration.

$$A = -\log \left(\frac{I_t}{I_0} \right), \quad (1-10)$$

Il est possible d'exprimer la variation d'absorption due à l'échantillon avec le rapport $T = I_t/I_0$ où T est appelé la transmittance.

1.5.2.b Comparaison Raman/IR

Comme la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge permet l'observation des vibrations interatomiques. Néanmoins, les phénomènes engendrant ces observations sont différents entre les deux techniques. Comme nous l'avons vu précédemment, la diffusion Raman peut avoir lieu uniquement s'il y a une variation de la polarisabilité de la molécule. En ce qui concerne la spectroscopie infrarouge, les phénomènes d'absorption sont présents à la seule condition d'avoir une variation du moment dipolaire électrique de la molécule induit par le mouvement de la vibration du mode considéré. Au point de vue de la résolution spatiale, la spectrométrie infrarouge est limitée à 25 μm par les phénomènes de diffraction. En diffusion Raman, la résolution est bien meilleure, puisque l'on peut avoir en mode confocal une valeur inférieure à 1 μm en z .

Ces deux types de spectroscopies sont complémentaires car ils font intervenir des règles de sélection différentes. Le tableau 1-7 fournit quelques exemples de prévisions théoriques des modes actifs en spectroscopies Raman et/ou en infrarouge. Remarquons que pour nos verres nous utiliserons l'hypothèse d'un groupe de symétrie de type C_{2v} . La justification de cette hypothèse est discutée au chapitre 3.

Hypothèses structurales	Plan carré	Tétraèdre régulier	Tétraèdre irrégulier	Tétraèdre irrégulier	Pyramide à base carrée
Angles entre liaisons	90°	109° 28'	≠ 109° 28'	≠ 109° 28'	≠ 109° 28'
Groupes ponctuels	D _{4h}	T _d	C _{3v}	C _{2v}	C _{4v}
Dénombrement et activité des modes de vibration					
Mode inactif	B _{2u}				
Spectre Raman - raies polarisées	1 A _{1g}	1 A ₁	3 A ₁	4 A ₁	2 A ₁
Spectre Raman - raies dépolarisées	1 B _{1g} 1 B _{2g}	1 E 2 F ₂	3 E	1 A ₂ 2 B ₁ 2 B ₂	2 B ₁ 1 B ₂ 2 E
Spectre infrarouge	1 A _{2u} 2 E _u	2 F ₂	3 A ₁ 3 E	4 A ₁ 2 B ₁ 2 B ₂	2 A ₁ 2 E
Nombre de raies communes aux spectres IR et Raman	0 (mutuelle exclusion)	2	6	8	4
Exemples	(AuCl ₄) ⁻	CCl ₄ SnCl ₄ (SO ₄) ²⁻ (CrO ₄) ²⁻		SF ₄	

Tableau 1-7 : Exemples de modes actifs en spectroscopies Raman et/ou infrarouge pour des molécules de type AB₄ [65].

Enfin, en ce qui concerne la préparation des échantillons, des différences sont encore présentes : contrairement à la spectroscopie infrarouge, la diffusion Raman ne demande aucune préparation d'échantillon. En revanche, les phénomènes de luminescence gênants en spectroscopie Raman ne le sont plus du tout en infrarouge.

1.5.2.c Dispositifs expérimentaux

Il existe deux méthodes pour enregistrer les spectres d'absorption d'un matériau à partir d'une source infrarouge : la méthode dite séquentielle et la méthode multiplex.

La première méthode consiste à irradier l'échantillon de manière séquentielle dans la gamme spectrale souhaitée et à enregistrer le rapport I/I_0 . Le spectromètre utilisé dans ce cas est un spectromètre infrarouge à balayage. La méthode multiplex consiste à irradier l'échantillon avec toutes les longueurs d'ondes du domaine spectral simultanément pour recueillir un interférogramme. Le spectre de vibration est ensuite obtenu par la transformée de Fourier de cet interférogramme.

Actuellement, les spectromètres IR à transformée de Fourier (FTIR) sont préférés aux spectromètres à balayage pour leur vitesse d'acquisition qui augmente le rapport signal/bruit.

- *IR classique : caractéristiques et limitations*

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier dont nous disposons au laboratoire est un spectromètre PERKIN-ELMER GXFT-IR. Il est doté de deux sources IR : une lampe tungstène produisant un rayonnement proche IR (NIR - Near InfraRed) et un filament chauffé à 1350 K fournissant les rayonnements infrarouges moyens (MIR - Middle InfraRed) et lointains (FIR - Far InfraRed). La lame séparatrice dans la partie interféromètre de Michelson du spectromètre est soit une lame KBr pour les détections MIR et NIR, soit une séparatrice grille. Il est possible de travailler en mode macro en effectuant des mesures en transmission dans les trois domaines IR ou en mode microscope (seulement en MIR mais avec un choix réflexion/transmission). La mesure est réalisée par un détecteur pyroélectrique DTGS (Deuterated TriGlycerine Sulfate) refroidi par effet Peltier. Pour nos mesures, la résolution en énergie du spectromètre est de 4 cm^{-1} .

Cependant, en mode macro, seuls les verres non implantés peuvent être analysés en transmission. De plus, le microscope ne permet pas d'avoir une résolution suffisante pour analyser nos verres implantés. Il faut alors adapter un système permettant de sonder uniquement la zone implantée de nos matériaux.

- *Apport de la réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflexion - ATR)*

En éclairant sous un angle approprié un cristal (dans notre cas, c'est un cristal de germanium, angle d'incidence : 45°), on peut générer à l'interface une onde évanescente dont le champ électrique s'atténue de manière exponentielle suivant la normale à la surface. Ce phénomène est appelé réflexion totale. En plaçant un échantillon (liquide, gaz, solide) à la surface du cristal (figure 10), le champ électrique de l'onde évanescente peut se coupler avec les modes de vibration de l'échantillon et donner lieu à une absorption.

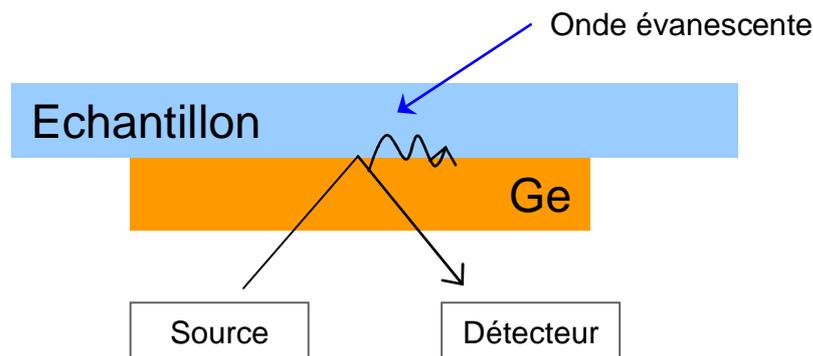


Figure 10 : Schéma illustrant le principe de fonctionnement de l'ATR-IR

Le spectre d'absorption est obtenu en calculant le rapport du spectre enregistré entre le cristal seul et le spectre du cristal + échantillon. Le principal avantage de cette technique est de pouvoir analyser uniquement le premier micromètre de l'échantillon en contact avec le cristal. La figure 11 représente l'évolution de la profondeur analysée en fonction de la gamme d'énergie étudiée. Pour des énergies supérieures à 500 cm^{-1} , la propagation de l'onde évanescente est limitée à $1,1 \mu\text{m}$ en profondeur, valeur suffisante pour nos verres (profondeur implantée de l'ordre de $1,5 \mu\text{m}$).

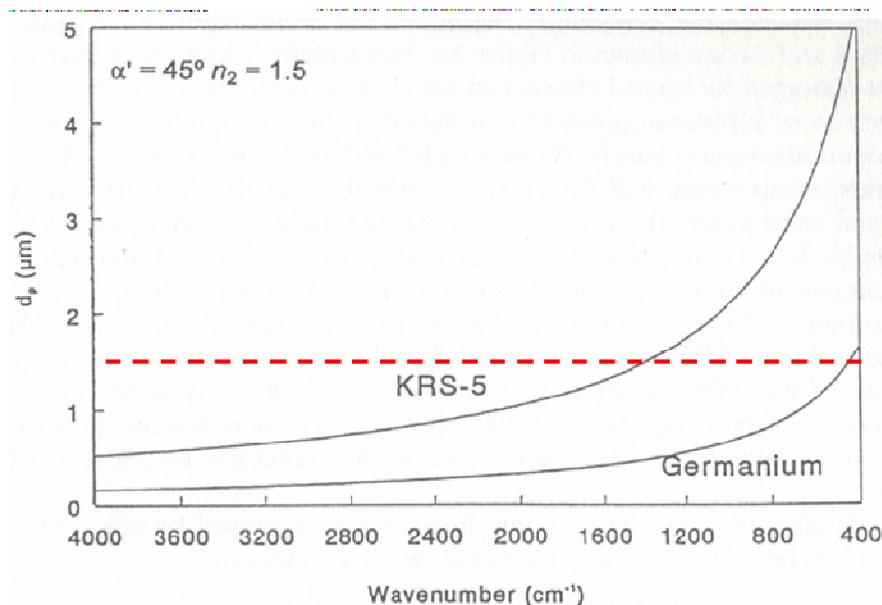


Figure 11 : Evolution de la profondeur de propagation de l'onde évanescente dans un verre d'indice $n=1.5$ en fonction de l'énergie de la source pour deux types de cristaux (KRS-5 et germanium) [66].

La droite en pointillés rouges représente la limite de la zone implantée des verres étudiés dans ce travail.

1.6 Dynamique moléculaire

En complément des techniques expérimentales, nous nous sommes penchés sur les méthodes de simulations numériques des verres. Les techniques de Monte-Carlo et de dynamique moléculaire, intéressantes à plusieurs niveaux, ont fait la preuve de leur efficacité dans le domaine de l'analyse structurale des matériaux amorphes (verres ou liquides) [15, 67-69]. Outre leur capacité à expliquer d'un point de vue microscopique les propriétés macroscopiques des matériaux, elles permettent de valider les modèles théoriques en comparant les résultats simulés avec les données expérimentales. Enfin, la dynamique moléculaire donne accès à l'évolution temporelle de toutes les positions atomiques individuellement, ce qui permet de caractériser complètement le matériau. Le calcul utilisé pour les simulations de dynamique moléculaire de nos verres est détaillé en annexe 2.

Le but du travail de simulation est d'obtenir par calcul les spectres de luminescence de nos verres dopés Eu^{3+} avant et après implantations, avec pour objectif d'obtenir des informations structurales à l'échelle atomique expliquant les modifications induites par l'implantation ionique au sein du matériau. Dans un premier temps la dynamique moléculaire nous fournit les positions atomiques dans une boîte de simulation qui représente nos verres. Ces positions sont ensuite utilisées pour reconstruire les spectres de luminescence théoriques de nos échantillons grâce au calcul des probabilités de transition pour l'ion europium. La technique de reconstruction des spectres de luminescence sera exposée au chapitre 3.

1.6.1 Principe

La dynamique moléculaire se base sur la résolution des équations du mouvement. Le point de départ de nos calculs est une configuration atomique aléatoire, mais néanmoins réaliste, représentant un verre de forme cubique. La dynamique moléculaire consiste à connaître à chaque instant les forces (et donc les potentiels d'interactions) qui s'exercent sur tous les atomes de la boîte de simulation, ainsi que leurs positions et vitesses. A chaque itération de temps, le programme résout les équations du principe fondamental de

la dynamique pour tous les atomes. Trois grandes étapes, similaires à la synthèse d'un verre réel, sont nécessaires à la fabrication du verre simulé :

- Evolution de la structure à haute température vers un équilibre stable du liquide.
- Trempe thermique du liquide.
- Relaxation à température ambiante du verre.

La partie la plus coûteuse en temps de calcul est celle qui détermine les forces s'exerçant sur les atomes. En effet, l'évaluation de ces forces, pour être précise, devrait théoriquement prendre en compte l'ensemble des atomes de la boîte de simulation. Pour une raison de temps de calculs évidente, il est d'usage d'appliquer un rayon de coupure autour de chaque atome au-delà duquel les interactions avec les autres atomes sont considérées comme négligeables.

Pour intégrer les équations de mouvement, il existe différents algorithmes dont le choix est important : la complexité de l'algorithme importe peu sur la durée du calcul, mais il est important qu'il soit capable d'intégrer les équations du mouvement avec un pas de temps Δt grand. Une intégration est convenablement réalisée si l'énergie est conservée (ensemble NVE). Il faut alors considérer :

- La conservation de l'énergie à temps court (quelques femtosecondes).
- La conservation de l'énergie à temps long (quelques picosecondes).

Les algorithmes sophistiqués ont normalement une bonne conservation d'énergie à temps court, mais montrent souvent une dérivée de l'énergie à long terme. Un algorithme simple comme celui de Verlet (cf. annexe 2) a une moins bonne conservation d'énergie à temps court mais la dérivée de l'énergie est très petite. Pour cette raison, il est le plus utilisé en dynamique moléculaire.

1.6.2 Forces et potentiels

Comme nous venons de le voir au paragraphe précédent, la détermination des trajectoires des atomes nécessite la connaissance des forces agissant sur les atomes. Ces forces dérivent d'un potentiel (cf. annexe 2).

Historiquement, les premières simulations de dynamique moléculaire, initiées par Rahman *et al.* [70], utilisaient un potentiel d'interactions à deux corps qui ne dépendait que de la distance entre deux atomes. Ce potentiel comprenait un terme de Coulomb, un terme de répulsion et des corrections d'ordres supérieurs. Mais, ce modèle a montré ses limites lors des premières simulations dans les verres, et en particulier pour les verres silicatés. En effet, l'utilisation de ce potentiel entraînait des anomalies dans les structures simulées, comme par exemple une distribution des angles Si-O-Si trop élevée ou une coordinence du silicium trop forte. L'utilisation d'un terme à trois corps en complément du potentiel à deux corps a été proposée par Feuston et Garofalini [71] dans le cas de la silice vitreuse. Cette correction a permis de diminuer la distribution angulaire, améliorant de manière significative la représentation de la structure vitreuse. Actuellement, l'utilisation de potentiels de type Born-Mayer-Huggins (terme à deux corps) couplée à un terme à trois corps (cf. annexe 2) permet de rendre compte de façon relativement précise de la structure des verres. Soulignons néanmoins que suivant l'étude que l'on souhaite réalisée, il est possible d'utiliser d'autres potentiels qui décrivent mieux certains phénomènes que d'autres (par exemple, la description des vibrations entre atomes doit être précise pour la simulation de spectre Raman ou infrarouge). Le potentiel est seulement un modèle théorique représentant de manière plus ou moins juste les phénomènes physiques.

Les potentiels utilisés dans ce travail sont donc de type Born-Mayer-Huggins auxquels il est ajouté un terme à trois corps prenant en compte les distances et les angles entre 3 atomes (détail en annexe 2).

1.6.3 Outils d'analyse de la structure simulée par dynamique moléculaire

Afin de confronter la structure calculée à des données expérimentales, il est nécessaire d'extraire des grandeurs physiques à partir de la configuration simulée. Les fonctions de distributions radiales sont les grandeurs les plus utilisées. Ces grandeurs statistiques permettent de décrire de manière statistique la structure du matériau. Les fonctions de distributions radiales $g(r)$ nous informent sur les distances entre atomes voisins et sur leur coordinence : elles indiquent la probabilité de trouver une paire d'atomes ($i-j$) séparés

d'une distance r , par rapport à la probabilité attendue pour une distribution aléatoire à la même densité. Il s'agit donc d'une mesure à courte distance de l'organisation des atomes les uns par rapport aux autres indicative de la structure locale. L'expression de la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ est donnée par l'équation (1-11) :

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{\rho_j} \cdot \frac{dN_{ij}}{4\pi r^2 dr}, \quad (1-11)$$

Où $\rho_j = N_j/V$ est la densité moyenne des atomes j dans le volume V , dN_{ij} est le nombre d'atomes j moyen contenu dans le volume élémentaire $4\pi r^2 dr$ centré sur l'atome i . Lorsque r tend vers ∞ , la fonction $g_{ij}(r)$ tend vers 1. Lorsque $g_{ij}(r)=0$, il n'y a aucun atome j dans le volume considéré autour de l'atome i . La figure 12 représente la fonction de distribution radiale (en noir) pour la paire d'atomes Si-O. La position du premier pic donne la distance Si-O, elle est ici de 1.605 Å.

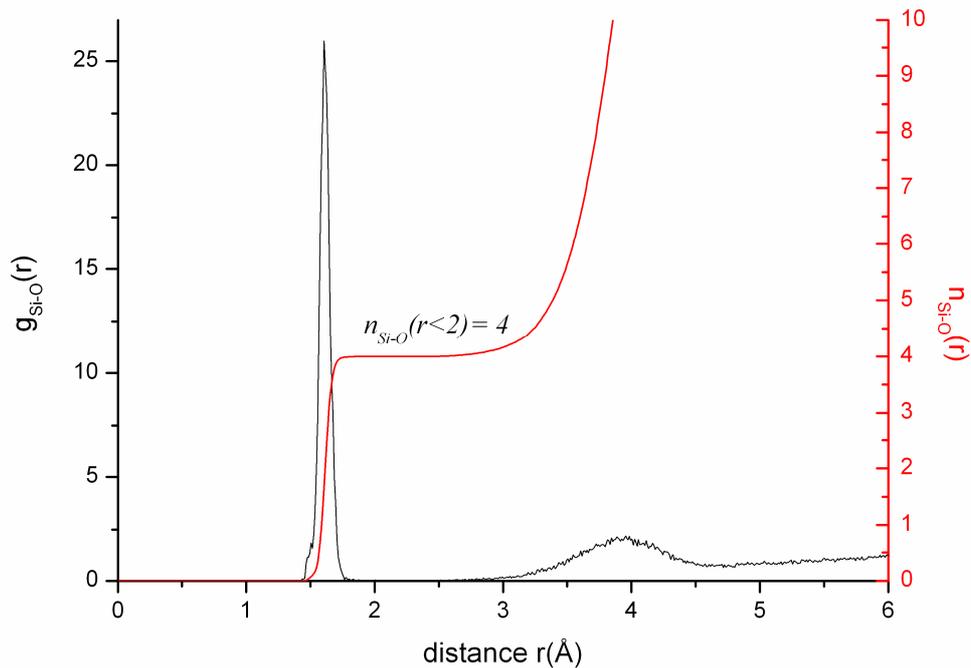


Figure 12 : Exemple de fonctions de distribution radiale (en noir) et cumulée (en rouge) pour la paire Si-O dans le cas d'un verre borosilicaté (CJ1)

Le nombre d'atomes j présents dans une sphère de rayon r_1 peut être obtenu en intégrant de 0 à r_1 le nombre dN_{ij} . Le résultat est appelé fonction de distribution radiale cumulée $n_{ij}(r)$:

$$n_{ij}(r) = \int_0^r dN_{ij}(r) = \int_0^r \rho_j \cdot g_{ij}(r) \cdot 4\pi \cdot r^2 dr, \quad (1-12)$$

Si l'on intègre uniquement jusqu'à la distance r_0 correspondant au premier minimum de la fonction $g_{ij}(r)$, on obtient la coordinence de l'atome i , c'est-à-dire le nombre d'atomes j autour de l'atome i , en relevant la valeur du plateau (cf. figure 12, courbe en rouge) : la coordinence de Si vaut alors 4. Cette valeur indique donc le nombre (moyen) d'atomes d'oxygène autour d'un atome de silicium.

Comme nous venons de le voir, il est possible d'analyser la structure du matériau avec les fonctions de distributions radiales. En ajustant les potentiels d'interactions des calculs de dynamique moléculaire nous sommes à même, comme nous le verrons dans le dernier chapitre, de reproduire le plus fidèlement possible la structure du matériau. Cet ajustement est obtenu par comparaison des spectres de luminescence expérimentaux avec des spectres de luminescence simulés à partir des positions atomiques issues des calculs de dynamique moléculaire.

Après avoir décrit les matériaux et les différentes techniques expérimentales, nous allons désormais présenter les résultats du comportement des matrices vitreuses sous implantations ioniques ainsi que les évolutions structurales locales induites autour des éléments simulant les actinides mineurs dans les verres.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Petit-Maire. *Structure locale autour d'actinides et d'éléments nucléants dans des verres borosilicatés d'intérêt nucléaire: Résultats de spectroscopie d'absorption des rayons X*, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). (1988) 198 p.
- [2] N. Jacquet-Francillon. *Les verres dans les stockages*, CEA rapport interne R-5656. (1994) 190 p.
- [3] M. Le Grand. *Les platinoïdes et le molybdène dans les verres d'intérêt nucléaire : étude structurale*, Thèse de doctorat de l'université Denis Diderot (Paris VII). (1999).
- [4] S. Ricol. *Etude du gel d'altération des verres nucléaires et synthèse de gels modèles*, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). (1995).
- [5] H. Matzke and E. Vernaz. *Thermal and physicochemical properties important for the long term behavior of nuclear waste glasses*, Journal of Nuclear Materials 201 (1993) 295.
- [6] J. M. Delaye and D. Ghaleb. *Dynamic processes during displacement cascades in oxide glasses: A molecular-dynamics study*, Physical Review B 61 (2000) 14481.
- [7] C. Kocer and R. E. Collins. *Measurement of Very Slow Crack Growth in Glass*, Journal of the American Ceramic Society 84 (2001) 2585.
- [8] N. Ollier. *Verres de confinement de déchets nucléaires de type SON68 et leurs produits d'altération : spectroscopie optique des terres rares et de l'uranium*, Thèse de doctorat de l'Université Lyon 1. (2002) 200 p.
- [9] X. Orhac, C. Fillet, R. Sempere, and J. Phalippou. *An assessment of isothermal crystallization kinetics in glass by mathematical modeling*, Journal of Non-Crystalline Solids 291 (2001) 1.
- [10] O. Deruelle, O. Spalla, P. Barboux, and J. Lambard. *Growth and ripening of porous layers in water altered glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 261 (2000) 237.

- [11] S. Gin, I. Ribet, and M. Couillard. *Role and properties of the gel formed during nuclear glass alteration: importance of gel formation conditions*, Journal of Nuclear Materials 298 (2001) 1.
- [12] J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, Paris, 1982.
- [13] J. Barton and C. Guillemet, *Le verre - Science et technologie*, les Ulis, 2005.
- [14] A. N. Cormack and J. Du. *Molecular dynamics simulations of soda-lime-silicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 283.
- [15] L. Cormier, D. Ghaleb, J. M. Delaye, and G. Calas. *Competition for charge compensation in borosilicate glasses: Wide-angle x-ray scattering and molecular dynamics calculations*, Physical Review B 61 (2000) 14495.
- [16] L. Galois, E. Pelegrin, M.-A. Arrio, P. Ildefonse, G. Calas, D. Ghaleb, C. Fillet, and F. Pacaud. *Evidence for 6-Coordinated Zirconium in Inactive Nuclear Waste Glasses*, Journal of the American Ceramic Society 82 (1999) 2219.
- [17] F. Farges, C. W. Ponader, and G. E. Brown. *Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: I. Zirconium at trace levels*, Geochimica et Cosmochimica Acta 55 (1991) 1563.
- [18] F. Farges and S. Rossano. *Water in Zr-bearing synthetic and natural glasses*, European Journal of Mineralogy 12 (2000) 1093.
- [19] E. B. Watson. *Zircon saturation in felsic liquids: Experimental results and applications to trace element geochemistry*, Contributions to Mineralogy and Petrology V70 (1979) 407.
- [20] A. J. Ellison and P. C. Hess. *Solution behavior of +4 cations in high silica melts: petrologic and geochemical implications*, Contributions to Mineralogy and Petrology V94 (1986) 343.
- [21] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag Telos, 1994.
- [22] G. Pucker, K. Gatterer, H. P. Fritzer, M. Bettinelli, and M. Ferrari. *Optical investigation of Eu^{3+} in a sodium borosilicate glass: Evidence for two different site distributions*, Physical Review B 53 (1996) 6225.

-
- [23] C. Brecher and L. A. Riseberg. *Laser-induced fluorescence line narrowing in Eu glass: A spectroscopic analysis of coordination structure*, Physical Review B 13 (1976) 81.
- [24] M. J. Lochhead and K. L. Bray. *High-pressure fluorescence line narrowing of Eu(III)-doped sodium disilicate glass*, Physical Review B 52 (1995) 15763.
- [25] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, and M. Bochman, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-VCH, 1999.
- [26] C. Abou, V. Laramée, and J. Spaes, CEA, Déchets radioactifs - Les défis du CEA - Hors série, juin 2005.
- [27] K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H. P. Fritzer, and S. Arafa. *Suitability of Nd(III) absorption spectroscopy to probe the structure of glasses from the ternary system Na₂O-B₂O₃-SiO₂*, Journal of Non-Crystalline Solids 231 (1998) 189.
- [28] H. Li, L. Li, J. D. Vienna, M. Qian, Z. Wang, J. G. Darab, and D. K. Peeler. *Neodymium(III) in alumino-borosilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 278 (2000) 35.
- [29] J. Hegarty, W. M. Yen, M. J. Weber, and D. H. Blackburn. *Laser-induced fluorescence line narrowing of Eu³⁺ in lithium borate glass*, Journal of Luminescence 18-19 (1979) 657.
- [30] C. Brecher, L. A. Riseberg, and M. J. Weber. *Site-dependent variation of spectroscopic relaxation parameters in Nd glasses*, Journal of Luminescence 18-19 (1979) 651.
- [31] J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, S. Peugeot, and B. Champagnon. *Behaviour of simplified nuclear waste glasses under gold ions implantation: A microluminescence study*, Journal of Nuclear Materials 362 (2007) 480.
- [32] N. Ollier, G. Concas, G. Panczer, B. Champagnon, and T. Charpentier. *Structural features of a Eu³⁺ doped nuclear glass and gels obtained from glass leaching*, Journal of Non-Crystalline Solids 328 (2003) 207.
- [33] N. Ollier, G. Panczer, B. Champagnon, G. Boulon, and P. Jollivet. *Europium as a luminescent probe of an aluminoborosilicate nuclear glass and its weathering gels*, Journal of Luminescence 94-95 (2001) 197.
- [34] F. Thevenet, G. Panczer, P. Jollivet, and B. Champagnon. *Determination of the environment of lanthanide ions in a simplified non-active nuclear glass and its*

- weathering gel products - Europium as a structural luminescent probe*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 673.
- [35] S.-G. Lee, K. Y. Lee, S. Y. Cho, Y. Y. Yoon, and Y. Kim. *Sorption properties of ^{152}Eu and ^{241}Am in geological materials: Eu as an analogue for monitoring the Am behaviour in heterogeneous geological environments*, Geosciences Journal 10 (2006) 103.
- [36] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. A. Angel, G. W. Arnold, A. N. Cormack, J. M. Delaye, D. L. Griscom, L. W. Hobbs, A. Navrotsky, D. L. Price, A. M. Stoneham, and M. C. Weinberg. *Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition*, Journal of Materials Research 12 (1997) 1946.
- [37] R. C. Ewing, W. J. Weber, and F. W. Clinard. *Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactive waste*, Progress in Nuclear Energy 29 (1995) 63.
- [38] S. Peugeot, J. N. Cachia, C. Jegou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J. M. Delaye, and J. M. Bart. *Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass*, Journal of Nuclear Materials 354 (2006) 1.
- [39] S. Peugeot, P. Y. Noel, J. L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet, and A. Chenet. *Effects of deposited nuclear and electronic energy on the hardness of R7T7-type containment glass*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 246 (2006) 379.
- [40] N. Ollier, B. Champagnon, B. Boizot, Y. Guyot, G. Panczer, and B. Padlyak. *Influence of external β -irradiation in oxide glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 323 (2003) 200.
- [41] S. Peugeot, P. Nivet, J. Ducros, J. M. Bart, J. L. Loubet, and S. Pavan. *Irradiation effects on mechanical properties of nuclear borosilicate glasses*, International Congress on glass Proc. (2004)
- [42] S. Peugeot, J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, P.-Y. Noël, and A. Chenet. *Effect of chemical composition on behavior under irradiation*, Journal of Non-Crystalline Solids (Submitted 2007)
- [43] J. F. Ziegler, *The stopping and range of ions in matter*, Pergamon Press, 1985.
- [44] H. A. Bethe. *Splitting of Terms in Crystals*, Annalen der Physik 3 (1929) 133.
- [45] G. Racah. *Theory of Complex Spectra. I*, Physical Review 61 (1942) 186.

-
- [46] G. Racah. *Theory of Complex Spectra. II*, Physical Review 62 (1942) 438.
- [47] G. Racah. *Theory of Complex Spectra. III*, Physical Review 63 (1943) 367.
- [48] G. Racah. *Theory of Complex Spectra. IV*, Physical Review 76 (1949) 1352.
- [49] R. Reisfeld and C. K. Jorgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New-York, 1977.
- [50] M. Inokuti and F. Hirayama. *Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence*, The Journal of Chemical Physics 43 (1965) 1978.
- [51] M. Yokota and O. Tanimoto. *Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance*, Journal of the Physical Society of Japan 22 (1966) 779.
- [52] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, S. Shoval, B. Champagnon, and G. Boulon. *Eu³⁺ luminescence in high-symmetry sites of natural apatite*, Journal of Luminescence 72-74 (1997) 572.
- [53] R. Saez and P. A. Caro, *Rare Earths*, Editorial Complutense, Madrid, 1998.
- [54] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber. *Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses*, Physical Review B 16 (1977) 10.
- [55] W. C. Nieuwpoort and G. Blasse. *Linear crystal-field terms and the ⁵D₀→⁷F₀ transition of the Eu³⁺ ion*, Solid State Communications 4 (1966) 227.
- [56] K. Gatterer, G. Pucker, and H. P. Fritzer. *Structural information in the optical spectra of Eu³⁺ doped glasses from the ternary system Na₂O–B₂O₃–SiO₂*, Physic and Chemistry of glasses 38 (1997) 293.
- [57] S. Todoroki, K. Hirao, and N. Soga. *Origin of inhomogeneous linewidth of Eu³⁺ fluorescence in several oxide glasses*, Journal of Applied Physics 72 (1992) 5853.
- [58] C. Brecher and L. A. Riseberg. *Laser-induced fluorescence line-narrowing in rare-earth-doped glasses: Spectroscopic variations and their structural implications*, Journal of Non-Crystalline Solids 40 (1980) 469.
- [59] Y. Gao, M. Yamaga, C. Ogihara, K. P. O'Donnell, and B. Henderson. *Fluorescence line narrowing-Zeeman spectroscopy of Cr³⁺-doped Gd₃Sc₂Al₃O₁₂ garnet crystals*, Journal of Physics: Condensed Matter 4 (1992) 7307.

- [60] V. Ponçon. *Spectroscopie laser appliquée à l'analyse microstructurale. La nucléation et la croissance dans les matrices vitreuses réactionnelles dopées par les ions Eu^{3+} et Cr^{3+} sondes locales luminescentes*, Thèse de doctorat de l'Université Lyon 1. (1987) 221 p.
- [61] C. V. Raman. *A New Radiation*, Indian Journal of Physic 2 (1928) 387.
- [62] C. V. Raman and K. S. Krishnan. *A New Class of Spectra due to Secondary Radiation. Part I.*, Indian Journal of Physic 3 (1928) 399.
- [63] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy - 2nd edition*, Elsevier Science, San Diego (USA), 2003.
- [64] L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, I. A. Kudriavtsev, and A. I. Ekimov. *Size dependence of acoustic and optical vibrational modes of CdSe nanocrystals in glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 197 (1996) 238.
- [65] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntix, M. Delhayé, P. Dhamelincourt, and F. Filliaux, in *Techniques de l'ingénieur*, Vol. P 2 865, 1986, p. 1.
- [66] M. W. Urban, *Attenuated Total Reflectance Spectroscopy of Polymers: Theory and Practice*, American Chemical Society, Washington, DC, 1996.
- [67] S. Chaussedent. *Etude par simulation numérique de la structure et de la dynamique d'un ion luminescent en solution dans l'eau. Calcul des propriétés spectroscopiques.*, Thèse de doctorat de l'Université d'Angers. (1997) 181.
- [68] S. Chaussedent, V. Teboul, and A. Monteil. *Molecular dynamics simulations of rare-earth-doped glasses*, Current Opinion in Solid State and Materials Science 7 (2003) 111.
- [69] J. M. Delaye, L. Cormier, D. Ghaleb, and G. Calas. *Investigation of multicomponent silicate glasses by coupling WAXS and molecular dynamics*, Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 290.
- [70] A. Rahman, R. H. Fowler, and A. H. Narten. *Structure and Motion in Liquid BeF_2 , LiBeF_3 , and LiF from Molecular Dynamics Calculations*, The Journal of Chemical Physics 57 (1972) 3010.
- [71] B. P. Feuston and S. H. Garofalini. *Empirical three-body potential for vitreous silica*, The Journal of Chemical Physics 89 (1988) 5818.

Chapitre 2 : Structure et propriétés physiques macroscopiques et mésoscopiques des verres simplifiés sous irradiations

L'évaluation du comportement sous irradiation des verres d'oxydes utilisés pour confiner les déchets issus de l'industrie nucléaire est de première importance pour qualifier le comportement à long terme du matériau. Cette étude est centrée sur une série de verres borosilicatés de complexité chimique croissante. Ce chapitre est donc axé sur les modifications structurales de la matrice vitreuse vis-à-vis de l'endommagement créé par implantations ioniques. Les effets d'irradiations dans ces matériaux ont été simulés par implantations d'ions d'or et d'hélium en conditions multi-énergétiques afin d'obtenir un niveau d'endommagement nucléaire constant sur une profondeur déterminée. Le comportement macroscopique des verres a été évalué par la mesure de la dureté Vickers des matériaux et par des mesures optiques de gonflement. L'influence de la composition et les effets d'implantations ioniques sur l'ordre à moyenne distance a été suivie par spectroscopies Raman (sous différentes excitations) et infrarouge.

2.1 Influence de la composition sur la structure vitreuse

2.1.1 Caractérisation Raman des verres sains non dopés

2.1.1.a Verres simplifiés

La figure 13 représente les modes de diffusion inélastiques des verres CJ1, 3 et 7. Les spectres Raman ont été réalisés à la longueur d'onde 514 nm sur le spectromètre

RENISHAW RM1000. Les spectres ont été réalisés en mode normal pour les verres non implantés avec un temps d'acquisition de 1500 s (accumulé 3 fois pour réduire le bruit). La puissance sur l'échantillon a été évaluée à 7 mW. Tous ont été corrigés à l'aide du logiciel GRAM'S avec une ligne de base de type « quartic » : Cette ligne de base permet de définir 5 points du spectre comme étant à la valeur nulle. La forme de la ligne de base permet de s'affranchir de la présence du pic de boson pour les faibles nombres d'ondes.

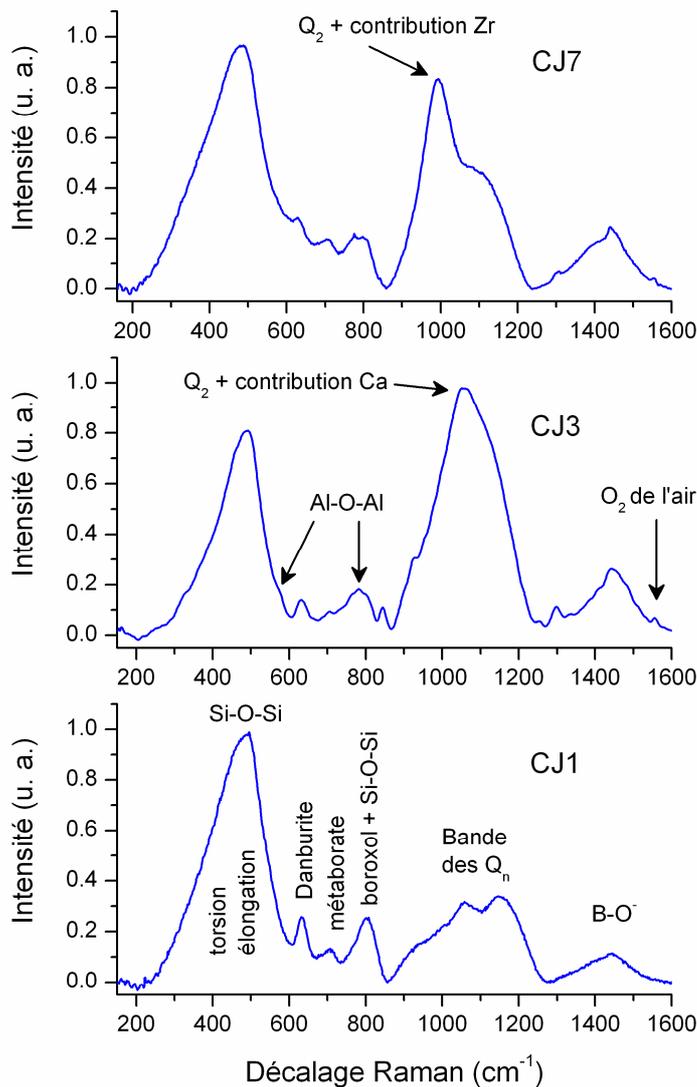


Figure 13 : Spectres Raman des verres CJ1, 3 et 7 (excitation continue à 514 nm).

Les allures des spectres sont relativement proches puisque les oxydes majoritaires (SiO_2 , Na_2O et B_2O_3) sont en quantités quasiment égales d'un verre à l'autre. Les énergies des différents modes de vibrations des atomes dans ce type de verre, largement étudiées, sont bien connues. Les bandes communes aux trois échantillons sont identifiées de la manière suivante (la description correspond au spectre du verre CJ1 de composition $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$) :

- La large bande située à 490 cm^{-1} est attribuée aux modes de vibration de torsion et d'élongation des liaisons **Si-O-Si** [1-3], sa largeur à la dispersion en angle de la liaison et sa position à la valeur de l'angle moyen.
- Le pic centré à 633 cm^{-1} est attribué aux vibrations mettant en jeu des anneaux de type danburite **$\text{B}_2\text{O}_7\text{-Si}_2\text{O}_7$** [4, 5].
- Le pic situé à 703 cm^{-1} correspond aux vibrations des groupements **métaborates** [6].
- La large bande comprise entre 750 et 850 cm^{-1} provient de la somme de plusieurs contributions. Les vibrations des anneaux **boroxols** (anneaux à 6 membres contenant un ou deux bores en coordinence 4) sont situées dans la gamme $755\text{-}770\text{ cm}^{-1}$, avec l'identification d'une contribution qui correspond à leur vibration symétrique [7-11] aux alentours de 805 cm^{-1} . Toujours vers 800 cm^{-1} , une contribution est associée aux vibrations symétriques des atomes de silicium autour des oxygènes pontés **Si-O-Si** [12].
- La large bande comprise entre 850 et 1200 cm^{-1} est associée aux modes d'élongation symétrique de la liaison Si-O des espèces Q_n dans les verres silicatés. Les espèces Q_n sont définies comme des tétraèdres SiO_4 constitués de n oxygènes pontants :
 - Les espèces Q_0 sont centrées à 850 cm^{-1}
 - Les espèces Q_1 sont centrées à 900 cm^{-1}
 - Les espèces Q_2 sont situées à $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$

- Les espèces Q_3 sont situées à 1050-1100 cm^{-1}
 - Les espèces Q_4 sont situées à 1100-1200 cm^{-1}
- La large bande centrée vers 1430-1450 cm^{-1} est assignée aux modes de vibration d'élongation de la liaison **B-O** [6, 10, 13-16]. Selon Li *et al.* [15], ces vibrations proviennent des modes d'élongation B-O⁻ des chaînes et anneaux métaborates. Maniu *et al.*, quant à eux, attribuent une contribution aux alentours de 1360 cm^{-1} aux vibrations B-O⁻ dans de larges réseaux boratés sans appartenance à des groupements particuliers [17].

Pour les verres CJ3 et CJ7, on relève la présence de contributions centrées à 560 cm^{-1} (léger épaulement) et à 790 cm^{-1} caractéristiques des vibrations des liaisons **Al-O-Al** [18]. Le pic peu intense centré à 1552 cm^{-1} , présent sur les spectres des verres CJ3 et 7, est caractéristique des vibrations d'élongation de la molécule d'**O₂** de l'air ambiant. La diminution de l'intensité de la bande de la danburite sur les spectres CJ3 et 7 par rapport à celle du spectre du verre CJ1 est expliquée par la présence d'atomes d'aluminium (et de zirconium dans le cas de CJ7) : le sodium va compenser préférentiellement ces derniers plutôt que les atomes de bore, le nombre d'unités danburite va donc diminuer puisqu'il y aura moins de bores en coordinence 4. Enfin, le pic observé à 1300 cm^{-1} sur les verres CJ3 et 7 est dû à des impuretés carbonées issues de la synthèse des oxydes.

De manière générale, les bandes Q_1 à Q_4 du verre CJ1 proviennent de la dépolymérisation de SiO_2 par ajout de B_2O_3 et Na_2O . Pour le verre CJ3, l'aluminium, formateur, a tendance à repolymériser le réseau (Q_1 diminue et $Q_{2,3,4}$ augmentent) mais l'ajout de calcium tend à contrer cette repolymérisation ($Q_1, 2$ augmentent et $Q_{3, 4}$ diminuent). Dans le cas de CJ7, l'aluminium a le même rôle que dans le verre CJ3 et le zirconium augmente fortement la contribution Q_2 . Néanmoins, l'évolution de la bande des Q_n est assez délicate pour les verres CJ3 et 7. En effet, dans le cas du verre CJ3, l'ajout de calcium et d'aluminium favorise la création de composés de type $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ répondant comme les espèces Q_2 [18]. Pour le verre CJ7, l'ajout du zirconium et d'aluminium fait croître très fortement la contribution Q_2 . Le zircon, ZrSiO_4 , possède un pic relativement intense à 960 cm^{-1} , nous pouvons donc supposer que l'augmentation de la contribution Q_2 est due à la vibration de la liaison entre un atome de Si lié à un atome

de Zr compensé [19]. La bande Q_n prend donc en compte les vibrations Si-O-M (avec $M=Al, Zr, Ca$). Selon Zotov [11, 20], il est nécessaire de tenir aussi compte des contributions de type Q_j-O-Q_i .

2.1.1.b Le verre inactif SON68

La figure 14 représente le spectre de diffusion Raman du verre SON68 réalisé sous excitation continue à 514 nm avec le spectromètre Raman RENISHAW.

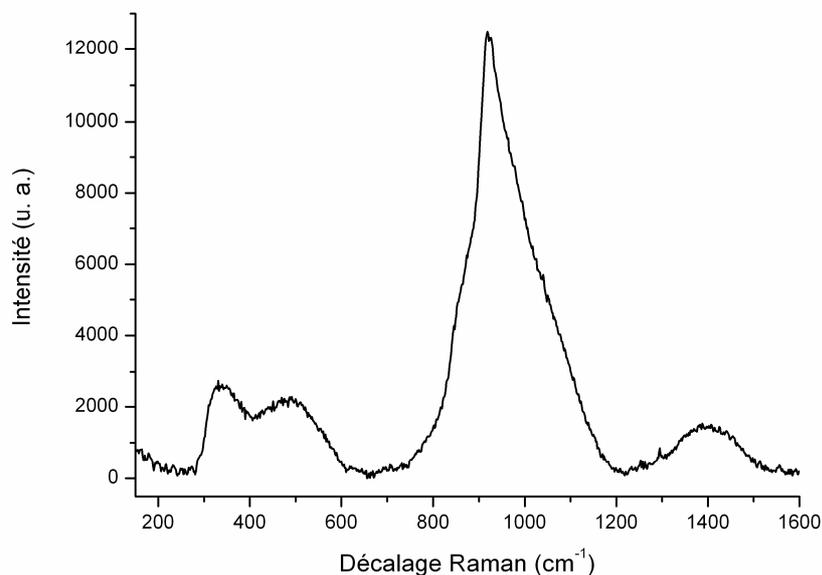


Figure 14 : Spectres Raman du verre SON68 (excitation continue à 514 nm).

Pour rappel, ce verre est composé d'une trentaine d'oxydes qui participent à la formation du spectre Raman, l'analyse fine directe des bandes n'est donc pas possible. L'utilisation de verres simplifiés est donc justifié, puisque nous pouvons déduire, en comparant les spectres des verres CJ (figure 13) et SON68 (figure 14), que les principales contributions au spectre Raman du SON68 proviennent de la base borosilicate de sodium.

Nous pouvons néanmoins noter la présence d'un pic situé à 1555 cm^{-1} provenant de la molécule de dioxygène de l'air. La large bande liée aux vibrations des espèces B-O⁻ est aussi présente (1400 cm^{-1}). On retrouve les bandes correspondant aux modes de

vibrations des espèces Q_n (800-1200 cm^{-1}) et Si-O-Si (vers 495 cm^{-1}). D'autres contributions viennent modifier l'allure de ces bandes, comme par exemple la bande centrée vers 350 cm^{-1} pouvant être attribuée en partie à la présence de vibrations de type P-O dans le verre nucléaire inactif [21] et Eu-O [22].

2.1.2 Caractérisation Raman des verres sains dopés terres rares

L'introduction de terres-rares dans les verres permet la simulation des actinides mineurs dans le verre et leur étude par spectroscopie optique afin de déterminer l'environnement local autour de l'ion luminescent. Pour ce faire, l'influence du dopage en terres-rares sur la structure des verres doit être vérifié par microsonde Raman.

2.1.2.a Verres dopés Eu^{3+}

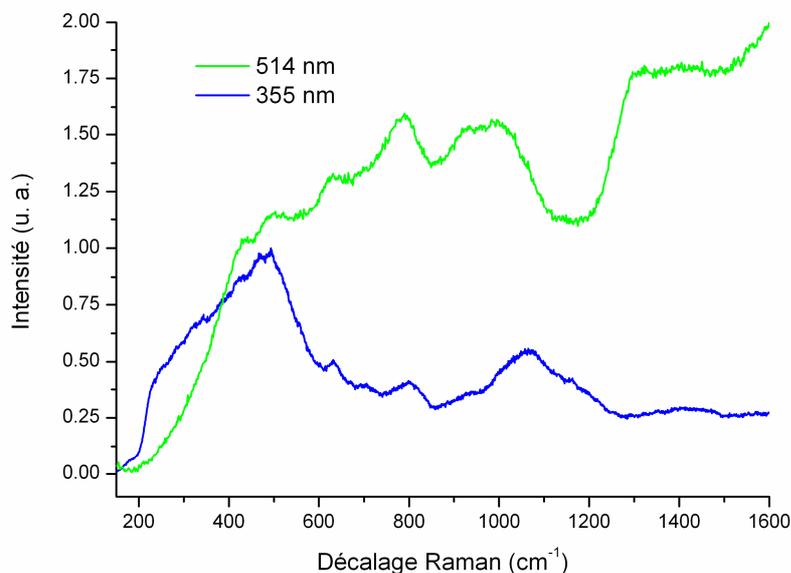


Figure 15 : Spectres Raman bruts du verre CJ1:Eu³⁺ réalisés à 514 et 355 nm.

Nous avons pu réaliser les spectres Raman de nos verres dopés Eu^{3+} avec une excitation UV disponible à la division Raman de JOBIN-YVON de Lille. La figure 15 représente

les spectres Raman à 514 nm et 355 nm du verre CJ1 dopé Eu^{3+} . Le spectre Raman à 514 nm a été réalisé sur le spectromètre Raman RENISHAW, celui à 355 nm sur un spectromètre ARAMIS JOBIN-YVON. Le temps d'acquisition pour les spectres à 325 nm est de 2x120 s. Le réseau utilisé comporte 2400 tr/mm. On voit nettement que le spectre Raman effectué à 514 nm est grandement perturbé par le début de la bande de luminescence de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de l'euporium trivalent, centrée vers 572 nm. En effet, il y a un ordre de grandeur de 5.10^4 entre l'intensité de la diffusion Raman et celle de la luminescence dans nos verres. En excitant à une longueur d'onde suffisamment éloignée des bandes d'absorption de l'euporium trivalent, il est possible de réaliser un spectre Raman sans récupérer la luminescence de l'ion (excitation 355 nm, figure 15)

La figure 16 représente la comparaison des spectres Raman des verres CJ1, 3 et 7 dopé Eu^{3+} avec les verres non dopés réalisés sous une excitation UV (355 nm). La forte diminution d'intensité des spectres des verres dopés en dessous de 300 cm^{-1} est due à la coupure de la raie Rayleigh par les filtres permettant d'éviter la saturation du détecteur. Les mêmes bandes de vibration sont observées dans les verres dopés et non dopés. Néanmoins, notons la présence d'un épaulement vers $340\text{-}360 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique des vibrations de la liaison Eu-O [4] pour l'ensemble des trois verres simplifiés.

Les ions terres-rares introduits dans les verres jouent généralement le rôle de modificateur de réseau causant ainsi un élargissement de la bande à 490 cm^{-1} [23]. Ici, nous observons un élargissement de cette bande uniquement pour les verres CJ1 et 3 dopés. L'effet est plus marqué dans un verre comportant des atomes d'aluminium puisque les ions euporium vont préférentiellement agir comme compensateurs de charge [24-26] pour ces ions, laissant ainsi les autres cations (Ca^{2+} et Na^+) agir comme modificateur de réseau pour créer des oxygènes non pontants. Un léger déplacement de la bande à 490 cm^{-1} vers les hautes énergies est aussi observé pour ces verres induisant une diminution de l'angle moyen Si-O-Si. En ce qui concerne le verre CJ7: Eu^{3+} , aucun élargissement n'est visible. Ceci peut être expliqué par la présence supplémentaire d'ions Zr^{4+} agissant comme formateurs de réseau et nécessitant la présence de compensateurs de charges, les unités tétraédriques SiO_4 seraient alors moins sensibles à la présence des ions euporium et des autres modificateurs.

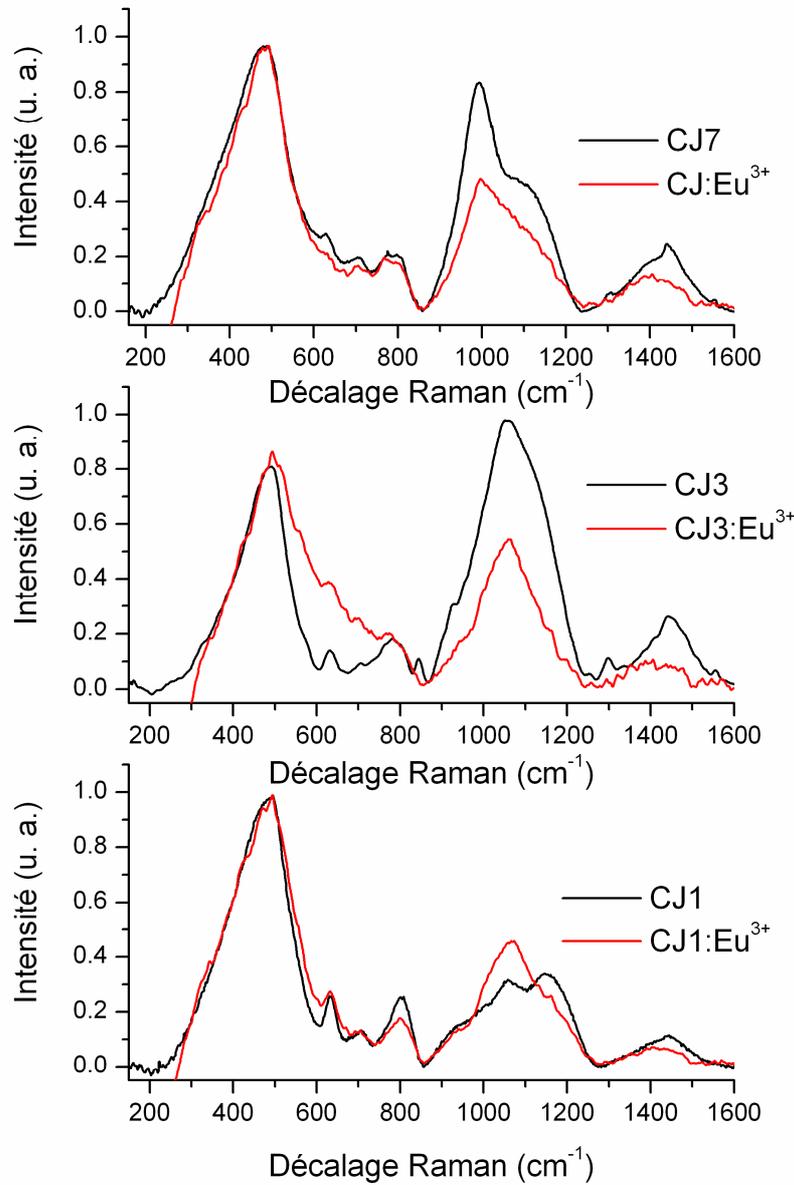


Figure 16 : Comparaison des spectres Raman des verres CJ1, 3 et 7 dopé Eu^{3+} (sous une excitation à 355 nm) et non dopés (sous une excitation à 514 nm).

En ce qui concerne la bande des Q_n , il apparaît quelques différences. Nous avons choisi de déconvoluer cette bande en 4 gaussiennes pour CJ1 représentant les 4 contributions Q_1 à Q_4 (figure 17), pour les verres CJ3 et 7 nous avons rajouté une cinquième composante afin de reproduire les contributions de Zr et Ca à la bande des Q_n .

De cette manière, nous pouvons comparer les aires des différentes contributions et en particulier celles de Q_3 et Q_4 (tableau 2-1). L'ajout d'euprium trivalent à un verre entraîne l'augmentation de la contribution Q_3 au détriment de Q_4 , signifiant alors une dépolymérisation plus prononcée du verre. Ce résultat est en accord avec les travaux d'Utegulov *et al.* [27].

Nous n'avons par contre aucune explication concernant la diminution d'intensité de la bande des Q_n par rapport à la bande caractérisant les vibrations Si-O-Si à 490 cm^{-1} dans les verres CJ3 et 7 dopés Eu^{3+} .

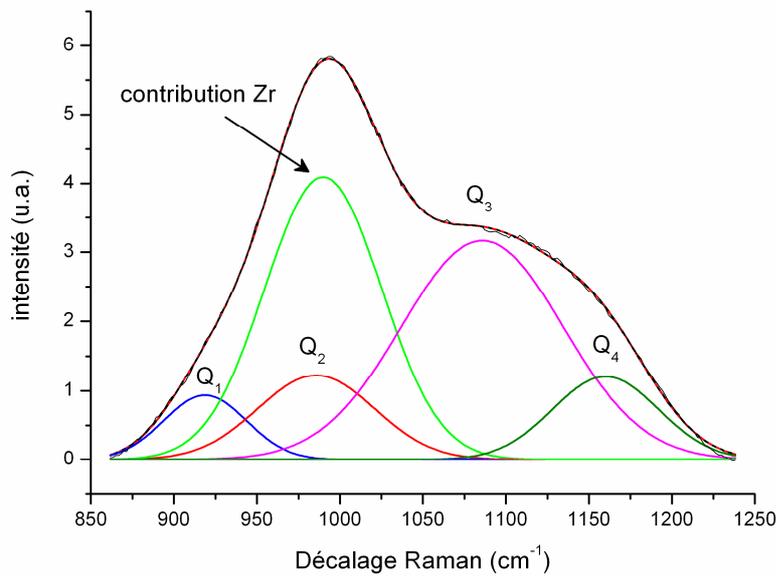


Figure 17 : Exemple de déconvolution de la bande Q_n dans le cas du verre CJ7 par 5 gaussiennes. (Le résultat de la déconvolution est représenté par la courbe en pointillés rouges).

	Dopé Eu^{3+}	Dopé Nd^{3+}	Non dopé
CJ1	1,38	0,22	0,37
CJ3	5,64	2,70	4,03
CJ7	4,83	2,14	4,60

Tableau 2-1 : Rapport Q_3/Q_4 des aires pour les verres simplifiés dopés (Eu^{3+} ou Nd^{3+}) et non dopés.

2.1.2.b Verres dopés Nd³⁺

La figure 18 représente les spectres Raman des verres simplifiés CJ1, 3 et 7 dopés Nd₂O₃ à 1% molaire sous une excitation à 514 nm. Rappelons que l'introduction de terres-rares dans un verre a pour principales conséquences l'élargissement de la bande caractérisant les vibrations Si-O-Si ainsi que la modification de la bande des Q_n . Nous retrouvons bien ce comportement dans le cas du dopage de nos verres par du néodyme trivalent, et plus particulièrement pour les verres CJ1 et 3 dans lesquels la largeur à mi-hauteur de la bande à 495 cm⁻¹ augmente sensiblement (respectivement +24 cm⁻¹ et +25 cm⁻¹).

Le rapport Q_3/Q_4 , plus faible dans le cas des verres dopés Nd³⁺ que dans les verres sains, va dans le sens d'un verre moins dépolymérisé. Le néodyme, s'insérant préférentiellement dans des environnements boratés plutôt que silicatés pour une concentration molaire en Nd₂O₃ inférieure à 12 % [28], agit comme compensateur de charge pour l'aluminium ou le bore réduisant ainsi la dépolymérisation.

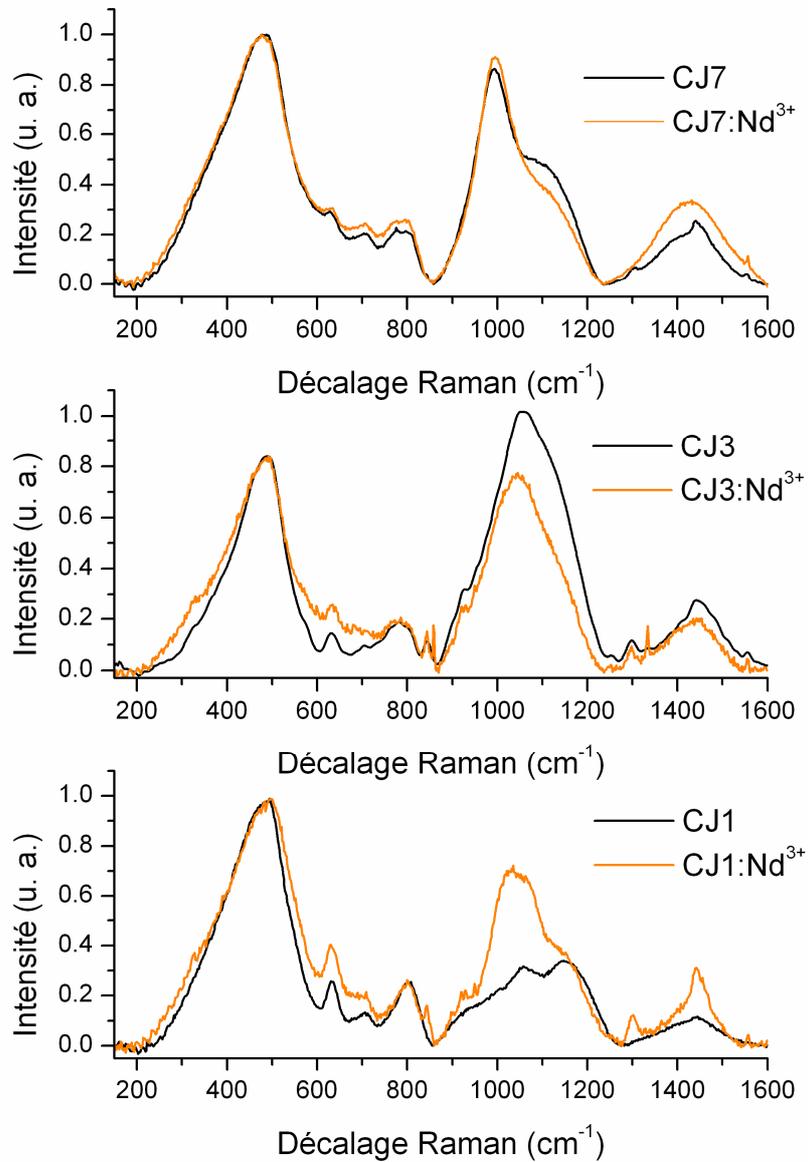


Figure 18 : Comparaison des spectres Raman des verres CJ1, 3 et 7 dopés Nd³⁺ et non dopés (sous une excitation à 514 nm).

En conclusion, d'après l'analyse de la bande des Q_n , (tableau 2-1) nous pouvons en déduire un classement des verres suivant une dépolymérisation croissante :

CJ1 → CJ3 → CJ7 pour les verres sains

CJ1:X → CJ7:X → CJ3:X pour les verres dopés X = Eu³⁺ ou Nd³⁺

Ces deux classements sont en accord avec les spectres RMN ²⁹Si réalisés sur les verres non dopés (figure 19) et dopés (figure 20) : bien qu'il ne soit pas possible de déconvoluer de manière nette les contributions Q₁ à Q₄ des spectres RMN, le décalage chimique de la bande des Q_n vers la gauche est caractéristique d'une dépolymérisation du verre [29-31].

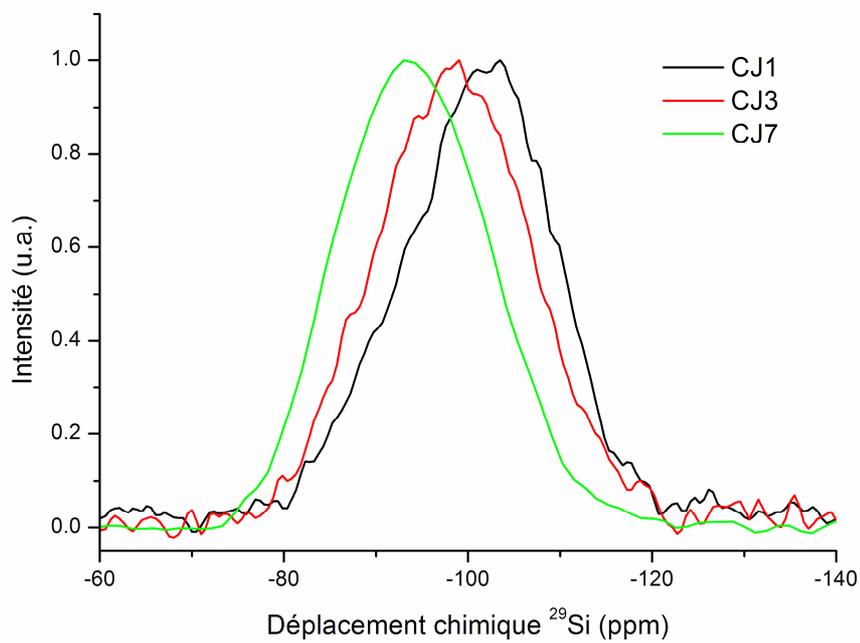


Figure 19 : Spectres RMN ²⁹Si des verres CJ1, 3 et 7.

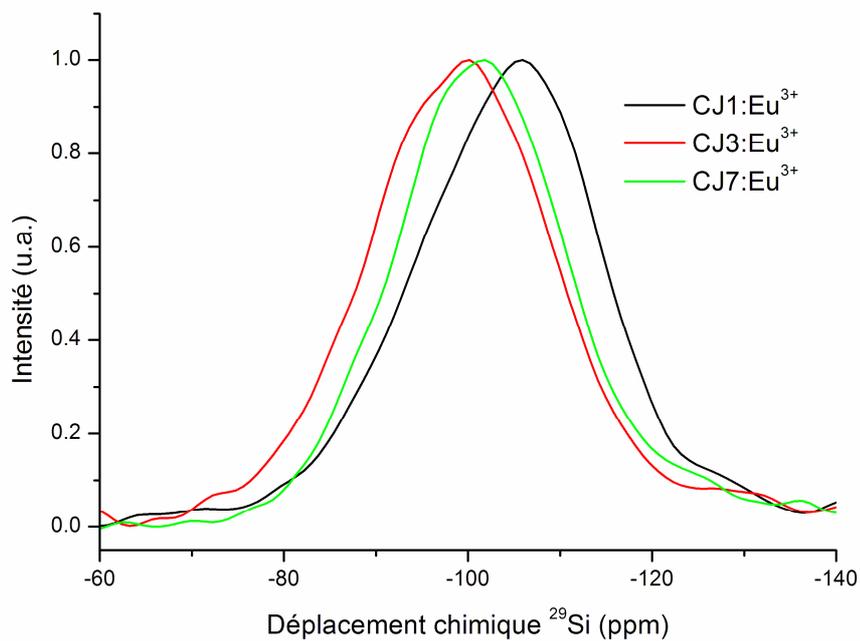


Figure 20 : Spectres RMN ^{29}Si des verres CJ, 3 et 7 dopés Eu^{3+} .

L'introduction de TR dans un verre entraîne des variations dans la structure dépendantes de la TR utilisée. Après l'identification claire de nos échantillons et l'évaluation de l'effet de l'introduction de terres-rares sur la structure vitreuse grâce à la spectroscopie Raman, notre intérêt va désormais porter sur les modifications structurales de la matrice vitreuse sous implantations ioniques.

2.2 Influence de l'irradiation sur les matrices vitreuses (implantation ionique)

2.2.1 Effets macroscopiques de l'irradiation

2.2.1.a Evolution de dureté

La dureté des verres a été mesurée dans l'air par micro-indentation Vickers sur des échantillons polis. L'indentation consiste à appliquer par l'intermédiaire d'un indent une force F sur une surface. L'indent utilisé est de type Vickers : c'est une pyramide en diamant à base carrée dont les côtés opposés font un angle de 136° . Dans ces conditions, l'indentation est assimilée à une compression uniaxiale. La dureté Vickers est obtenue à partir de la longueur des diagonales de l'empreinte de l'indentation (figure 21) suivant l'équation suivante (2-1) :

$$H_v = \frac{2F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2}, \quad (2-1)$$

où H_v est la dureté Vickers, F la force appliquée et d la longueur moyenne de la diagonale de l'indent. Pour chaque caractérisation, la dureté est déduite de la moyenne de 10 indentations, permettant ainsi de déterminer des barres d'erreur associées à ces mesures. Le temps de charge pour tous les tests est de 20s.

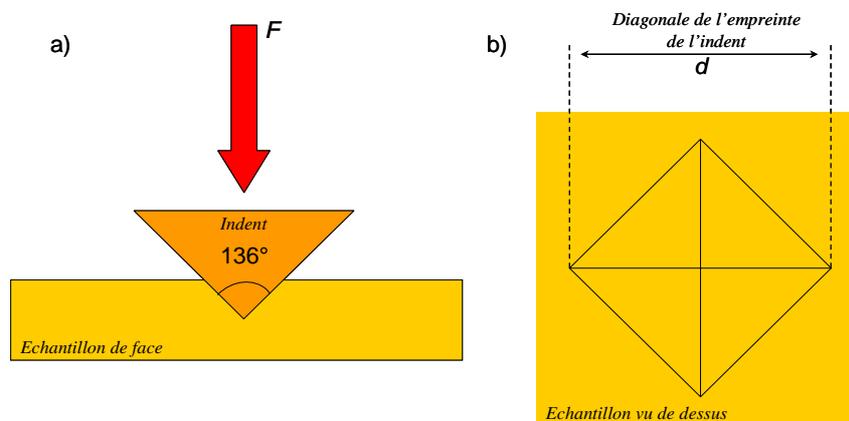


Figure 21 : Test d'indentation Vickers (a) et schéma de l'empreinte à la surface de l'échantillon (b).

Compte tenu du caractère local de l'irradiation, il est important de bien définir les conditions expérimentales des essais d'indentation permettant d'obtenir une information représentative de la zone irradiée. Dans cet objectif, des mesures ont été réalisées au laboratoire des Matériaux et Procédés Actifs (LMPA - CEA Valrhô) sur des verres irradiés en faisant varier la masse de chargement entre 5 et 500g afin d'identifier les conditions expérimentales optimales. La figure 22 présente les résultats de ces essais pour un verre $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ irradié à la fluence la plus forte (F6) : pour les charges importantes, la dureté est représentative du verre non irradié ; mais lorsque la masse d'application diminue, la dureté diminue progressivement pour atteindre, à des charges de 5 et 10 g, une valeur constante traduisant la réponse de la zone irradiée. Cette analyse a été confirmée par des essais identiques réalisés sur un verre de type R7T7 [32]. L'analyse du comportement de ce type de verres irradiés lors d'essais de nano-indentation [32, 33] montre que la zone d'interaction plastique sous l'indent s'étend sur une profondeur d'environ 1,8 fois la profondeur de pénétration plastique. Pour des charges de 5 et 10 g et un verre de dureté d'environ 5 GPa, les profondeurs de pénétrations plastiques sont respectivement de 0,8 et 1,2 μm . Ainsi, pour la charge de 5 g, la dureté obtenue devrait être représentative de la zone irradiée. Pour la charge de 10 g, en supposant une zone d'interaction plastique sphérique de rayon égal à 1,8 fois la profondeur de pénétration plastique, le volume de verre sain sondé devrait représenter moins de 10 % du volume total d'interaction. Aussi, l'ensemble des données de la figure 22 tend à montrer que les duretés mesurées sur les verres irradiés pour des charges de 5g et 10g sont représentatives de la zone irradiée.

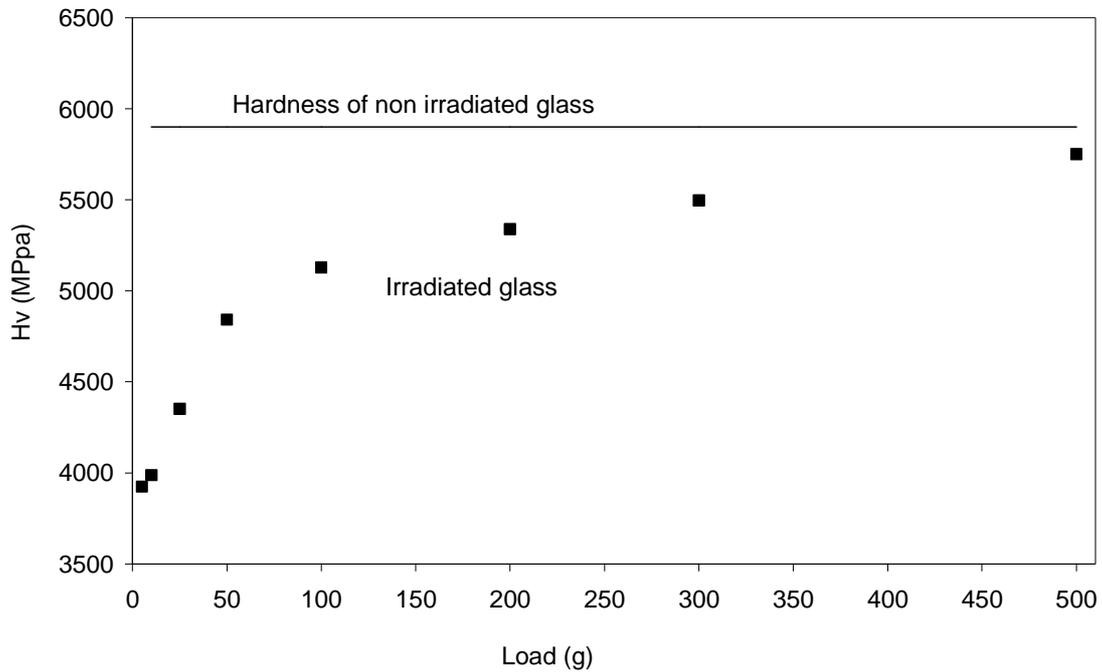


Figure 22 : Variation de la dureté Vickers en fonction de la charge pour un verre de type $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ implanté par des ions d'or à la fluence maximale (F6) [34].

La figure 23 regroupe les variations de dureté observées sur le verre nucléaire R7T7 et sur les échantillons de la série des verres CJ en fonction de la fluence d'irradiation. Un comportement équivalent est observé pour l'ensemble des verres, à savoir une diminution progressive de la dureté de la zone irradiée entre les fluences F1 et F4, suivie d'une stabilisation de la dureté à des valeurs d'environ 30 à 35 % plus faibles que celles des verres initiaux entre les fluences F4 et F6.

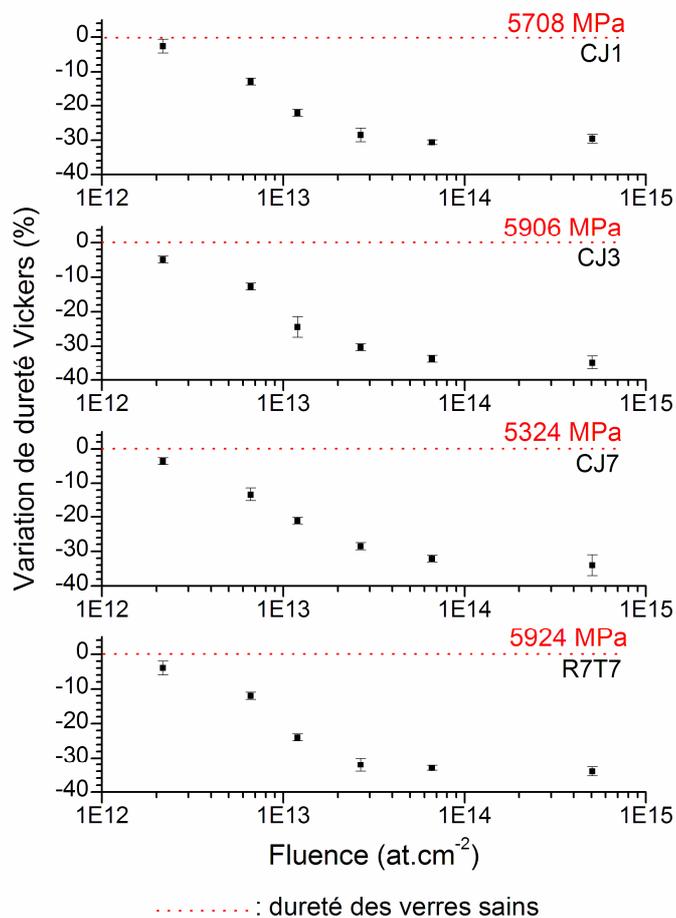


Figure 23 : Variations de dureté Vickers des verres CJ1, 3 et 7 et R7T7 en fonction de l'implantation d'or.

Les variations de dureté en fonction de la dose d'irradiation mises en évidence dans ce travail sur les verres CJ1, 3 et 7 semblent en accord avec celles observées sur le verre nucléaire complexe de type R7T7 pour des conditions d'irradiations identiques [32]. Ce résultat tend à conforter la démarche de simplification de la composition chimique dans le cadre de la série des verres CJ pour une meilleure appréhension de l'origine des modifications de dureté observées sur le verre de type R7T7 sous autoirradiation alpha.

Le bon accord observé sur l'ensemble des verres indique que les variations de dureté induites par l'irradiation pourraient être principalement imputables à la base commune des verres, à savoir la base borosilicate de sodium.

2.2.1.b Gonflement macroscopique

En complément des mesures de dureté, nous avons réalisé des mesures optiques portant sur le gonflement du matériau sous irradiation. Après l'incorporation des déchets, lorsque les verres nucléaires aluminoborosilicatés sont soumis à leur propre autoirradiation (rayonnements α , β et γ), une augmentation de volume intervient. Elle dépend à la fois de la dose d'irradiation et de la composition du verre [35] et pourrait avoir plusieurs origines : réorganisation structurale, formation de bulles d'oxygène (dus à la radiolyse du réseau vitreux) ou d'hélium (bulles contenant des atomes d'hélium créés à la fin des trajectoires des particules α). Une autre méthode, permettant d'étudier le phénomène de réorganisation structurale lors de l'autoirradiation consiste à utiliser la dynamique moléculaire [36-39] : de ces travaux, il a été montré que la teneur en alcalin est prépondérante dans le phénomène de gonflement et que ce dernier est susceptible d'atteindre un seuil dépendant de la saturation des modifications à l'échelle atomique.

Expérimentalement, la mesure du gonflement des verres étudiés dans ce travail est obtenue par mesures optiques interférométriques. Avant l'irradiation, on place devant le verre un masque en aluminium sur lequel sont dessinées deux rainures parallèles (cf. figure 24). De cette manière, il est possible de mesurer la différence de hauteur entre les zones masquées et les rainures après implantation.



Figure 24 : Photo d'un verre prêt à être implanter.

Un cache métallique avec deux rainures est ajouté pour effectuer les mesures optiques de gonflement.

Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (UMR 5513) à l'Ecole Centrale de Lyon. Le dispositif optique à haute résolution utilisé est un interféromètre WYCO en lumière blanche travaillant dans une large gamme de rugosités de surface (figure 25). La technique d'interférométrie utilisée, conçue pour la mesure des surfaces lisses, s'effectue par décalage de phase hétérodyne⁴. L'étendue verticale maximale mesurable est de 160 nm avec une résolution verticale de 3 Å. Ce mode utilise la lumière blanche filtrée passant à travers l'objectif du microscope pour atteindre la surface à analyser. Le prisme de l'interféromètre réfléchit la moitié du faisceau incident sur la surface à analyser et l'autre sur un miroir de référence. La combinaison des deux signaux génère des franges d'interférences. Pendant la mesure, un système de déplacement piézo-électrique déplace le miroir de référence d'une quantité connue pour provoquer un décalage de phase entre l'objectif et le faisceau de référence. Quatre interférogrammes décalés de $\pi/2$ sont alors mesurés. En lumière blanche, uniquement le maximum de contraste en $z=0$ est détecté en raison de la faible cohérence temporelle de la source. Le système enregistre l'intensité de la frange centrale pour les

⁴ Dans un système hétérodyne, le signal incident de fréquence ν_S et le signal de référence ν_{LO} (provenant d'un oscillateur local) sont mélangés dans un élément non-linéaire (mélangeur ou mixer). Ces signaux de fréquences proches ($|\nu_S - \nu_{LO}| \leq 10$ GHz) sont récupérés à la sortie du mélangeur à une fréquence plus basse, dite fréquence intermédiaire, $\nu_{IF} = |\nu_S - \nu_{LO}|$, que l'on peut filtrer avec des filtres RF et amplifier plus facilement que les hautes fréquences de départ.

différents décalages de phase en fonction de z . Avec ce traitement indépendant pour chaque pixel, il est possible de réaliser des profils 3D de géométries complexes.

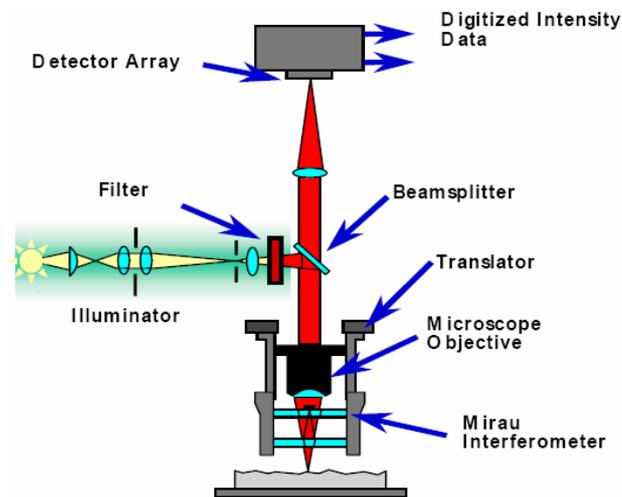


Figure 25 : Schéma de l'interféromètre WYKO du LTDS (*source : LTDS*)

La figure 26 est une représentation en 3D d'une partie de la surface ($1.2 \times 0.9 \text{ mm}^2$) du verre CJ3 implanté à la fluence 6. Le même type d'image est obtenu pour les autres échantillons étudiés (CJ1, 3 et 7, implantés ou non). Les zones de couleur orange correspondent aux zones non masquées lors de l'implantation. La ligne en pointillés bleus correspond à une mesure du profil en z de la figure 27.

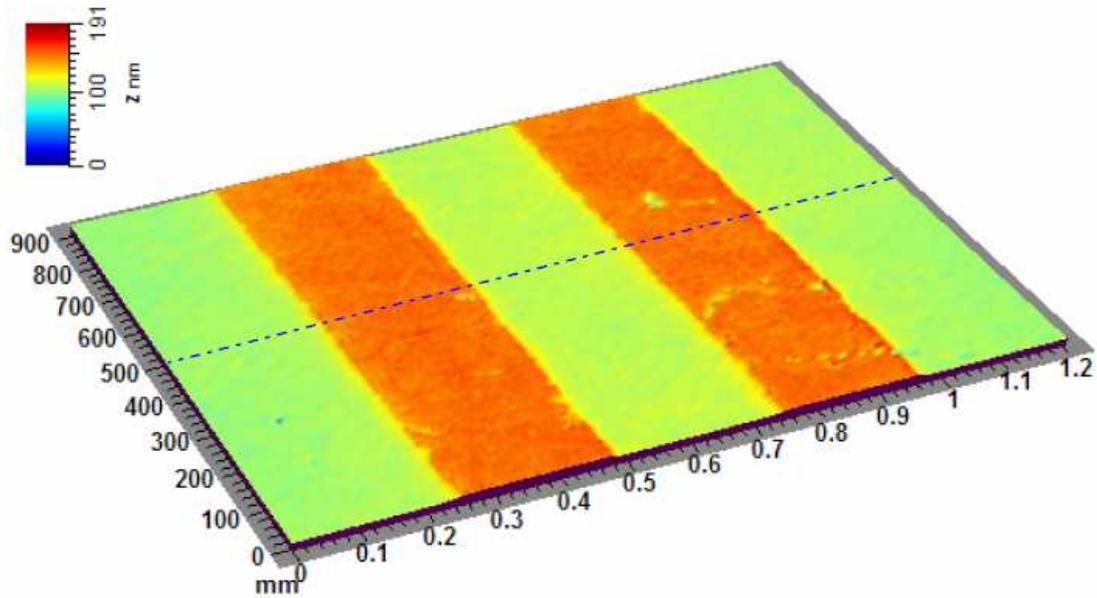


Figure 26 : Représentation 3D de la surface du verre CJ3 implanté par des ions d'or à la fluence 6. Le gonflement a eu lieu dans les rainures, zones non protégées par le masque (zones en orange).

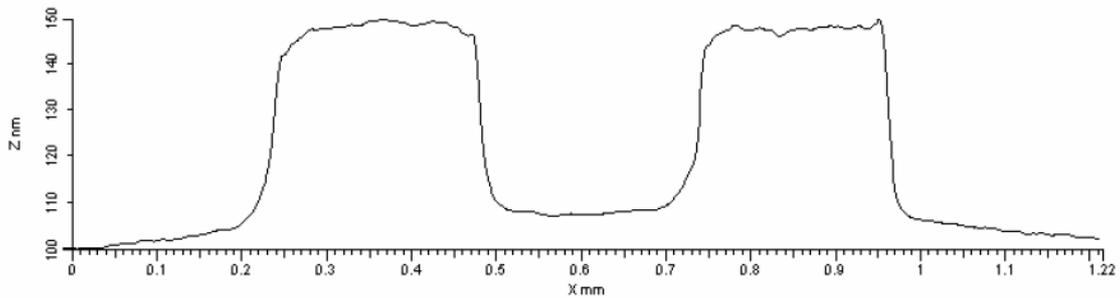


Figure 27 : Moyenne de 500 profils en z du verre CJ3 implanté par des ions d'or à la fluence 6 selon la direction de la ligne en pointillés bleus de la figure 26.

Chacune des mesures a été réalisée 6 fois, 3 mesures pour chacune des 2 rainures apparaissant dans le profil de la figure 27 afin d'en obtenir une valeur moyenne. La ligne de base permettant de définir l'altitude 0 est une courbe suivant la surface non implantée. Remarquons que les parties non implantées ne sont pas totalement planes, avec une

différence de 10 nm environ entre les points extrêmes des zones non implantées. Deux types d'hypothèses peuvent être envisagés :

- Soit la surface du verre n'est pas totalement plane à cause d'un polissage trop grossier à cette échelle ; néanmoins, nous devrions nous attendre à observer une rugosité plus marquée. Nous pouvons donc écarter cette première hypothèse.
- Soit le gonflement induit des contraintes plus fortes dans les zones proches des deux rainures que dans les autres zones non implantées, amenant ainsi le matériau à gonfler légèrement sous les parties cachées pour minimiser ces contraintes.

La figure 28 récapitule l'ensemble des mesures de gonflement réalisées sur les échantillons CJ en fonction de la fluence d'implantation. L'échantillon non implanté a été positionné à 1 at.cm^{-2} et n'apparaît pas sur la figure pour des raisons de clarté du graphique. Les deux points situés à l'intérieur du cercle bleu sont des points artificiels : nous n'avons en effet pas pu obtenir de contraste significatif entre les zones implantées et non implantées pour les verres CJ3 et CJ7 pour la fluence 1. Les barres d'erreurs de ces deux points correspondent aux mesures réalisées entre le point le plus haut et le point le plus bas du profil à l'endroit où devrait être situé le matériau implanté. Contrairement aux précédentes, les barres d'erreurs des autres points proviennent de l'écart-type des valeurs mesurées sur les profils en z .

Il n'a par ailleurs pas été possible d'obtenir de valeurs expérimentales pour les verres CJ1, 3 et 7 dopés Eu^{3+} , le contraste entre les zones implantées et non implantées étant trop faible pour réaliser une mesure. Cela nous laisse donc supposer que l'euporium pourrait avoir un rôle « d'inhibiteur » de gonflement.

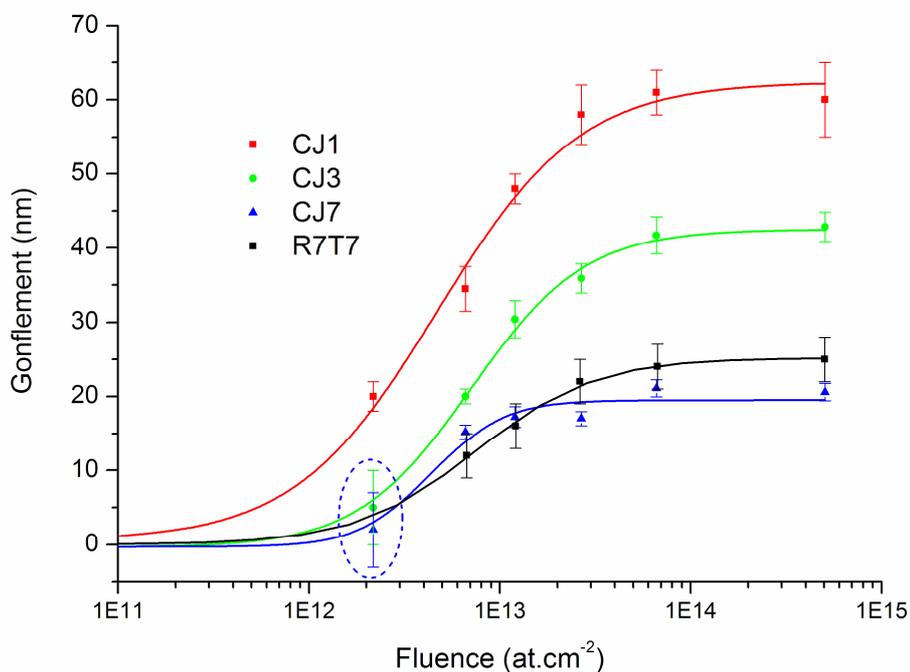


Figure 28 : Mesures du gonflement des verres CJ1, 3, 7 et R7T7 soumis à des implantations d'or comprise entre $2 \cdot 10^{12}$ et $5,1 \cdot 10^{14}$ $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Verre	CJ1	CJ2	CJ3	CJ4	CJ5	CJ6	CJ7	CJ8	CJ9
Fraction ^(a) B_{IV}	0.72	0.52	0.51	0.47	0.41	0.52	0.50	0.67	0.60

^(a)La précision est estimée à 0.02.

Tableau 2-2 : Fraction de Bores tétracoordonnés estimée à partir des spectres ^{11}B MAS-NMR des verres CJ obtenus par T. Charpentier [40].

Comme pour les observations de dureté, le gonflement atteint un palier à partir de la fluence 4 (aux alentours de $2,5 \cdot 10^{13}$ $\text{at} \cdot \text{cm}^{-2}$) après une augmentation progressive depuis la fluence 1. Dans le cas du verre CJ1, ce palier correspond à un gonflement de la zone implantée de l'ordre de 4 %. Lorsque l'on complexifie le verre, le gonflement atteint un seuil de plus en plus faible. Cette diminution du seuil pourrait être reliée à la teneur en éléments alcalins dans les verres :

- Le verre CJ1 possède la teneur la plus forte en alcalin (7,6 % molaire élémentaire - tableau 2-3). D'après les données issues de spectres RMN-MAS ^{11}B [40], le sodium va agir préférentiellement comme compensateur de charge sur les atomes de bore tétracoordonnés (notés $B(\text{IV})$) dont la fraction s'élève à 72 % du total des bores (tableau 2-2). Cette fraction de $B(\text{IV})$ est cohérente avec le modèle de Yun et Bray [41, 42] (annexe 3) dans lequel le pourcentage de bore tétracoordonnés vaut 73,4 % pour le verre ternaire CJ1 ($K=3,75$, $R=0,789$, $R_{\text{max}}=0,74$ et $R_{\text{dl}}=1,44$). Dans ce verre, le bore ($B(\text{III}) + B(\text{IV})$) est évalué à 9,7 % molaire élémentaire, ce qui permet d'évaluer la quantité de sodium ayant un rôle de modificateur **pur à 0,63 %** molaire élémentaire.
- Pour le verre CJ3, le sodium va agir comme compensateur de charge à la fois sur les $B(\text{IV})$ et sur les atomes d'aluminium [43]. Le calcium est un modificateur, mais il crée préférentiellement des oxygènes non pontants [43-45]. Après avoir compensé les atomes $B(\text{IV})$ (51 % des bores [40]) et Al, la quantité de sodium ayant un rôle de modificateur, est de **0.36 %** molaire élémentaire.
- Pour le verre CJ7, la teneur en sodium est telle qu'elle ne suffit pas à compenser les charges pour les $B(\text{IV})$ (50% des bores [40]), l'aluminium et le zirconium (il manque 0,5 % élémentaire). Ce dernier, en configuration octaédrique [46], doit être compensé par deux charges positives. La quantité de sodium ayant un rôle de modificateur pur est **nulle**.

	<i>Si</i>	<i>Na</i>	<i>B</i>	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Zr</i>	<i>O</i>
<i>CJ1</i>	18,2	7,6	9,7	-	-	-	64,5
<i>CJ3</i>	16,7	7,0	8,9	2,1	1,6	-	69,6
<i>CJ7</i>	16,8	7,1	9,0	2,1	-	0,5	64,5

Tableau 2-3 : Compositions des verres CJ1, 3 et 7 exprimées en pourcentage molaire élémentaire

Expérimentalement, nos observations indiquent que le gonflement sous implantation, en fonction de la composition, est plus important lorsque la teneur en alcalin modificateur est grande. Ces résultats sont concordants avec ceux observés en dynamique moléculaire par Delaye *et al.* sur des verres de mêmes natures [37]. A partir d'une dose proche de F4, plus aucun sodium compensateur ne se libère, la teneur en sodium modificateur devient stable et le gonflement cesse. Ce phénomène est aussi observé.

Lors d'irradiations électroniques, Boizot *et al.* observent quant à eux une migration du sodium associée à une augmentation du nombre de $B(III)$ par rapport au $B(IV)$ libérant ainsi un Na^+ compensateur [47]. Sen *et al.* [48] proposent par une étude RMN le formalisme suivant pour expliquer le phénomène de dépolymérisation :



Ainsi, lors de l'irradiation par des ions Au, une modification partielle de coordinence du bore associée à une conversion des sodiums compensateurs de charges en sodiums modificateur de réseau est suspectée. Dans cette idée, le passage de $B(IV)$ en $B(III)$ induirait un gonflement du réseau boraté ainsi qu'une libération d'un Na, ce dernier impliquant une dépolymérisation du réseau. Cette dépolymérisation entraîne une densification du réseau silicaté en raison d'une distance Si-NBO plus petite que celle de Si- $O_{pontant}$ [49] et une diminution globale de dureté.

2.2.2 Modification structurale sous irradiation

2.2.2.a Cas des verres non dopés

- *Effet de la contribution nucléaire (Au)*

La figure 29 présente l'évolution des modes de diffusion inélastique Raman du verre CJ1 en fonction de la fluence. Un déplacement vers les hauts nombres d'ondes de la position du maximum d'intensité de la bande située à 495 cm^{-1} correspondante aux vibrations Si-O-Si est observé lorsque la fluence augmente (figure 30). Ce décalage traduit une

diminution de l'angle moyen des liaisons Si-O-Si. Les pics situés entre 600 et 800 cm^{-1} ne montrent pas de modifications significatives avec la fluence d'implantation, les légères modifications d'allure semblent reliées au déplacement de la bande à 495 cm^{-1} . La large bande des Q_n située entre 800 et 1200 cm^{-1} montre une évolution régulière avec la fluence. Pour les fluences F1 à F6, une augmentation de la contribution vers 1050 cm^{-1} correspondant au mode d'élongation Si-O⁻ dans des unités structurales comportant 1 oxygène non pontant (unités Q_3) est observée par rapport à la contribution à 1150 cm^{-1} qui résulte quant à elle de la présence d'unités Q_4 (aucun oxygène non pontant).

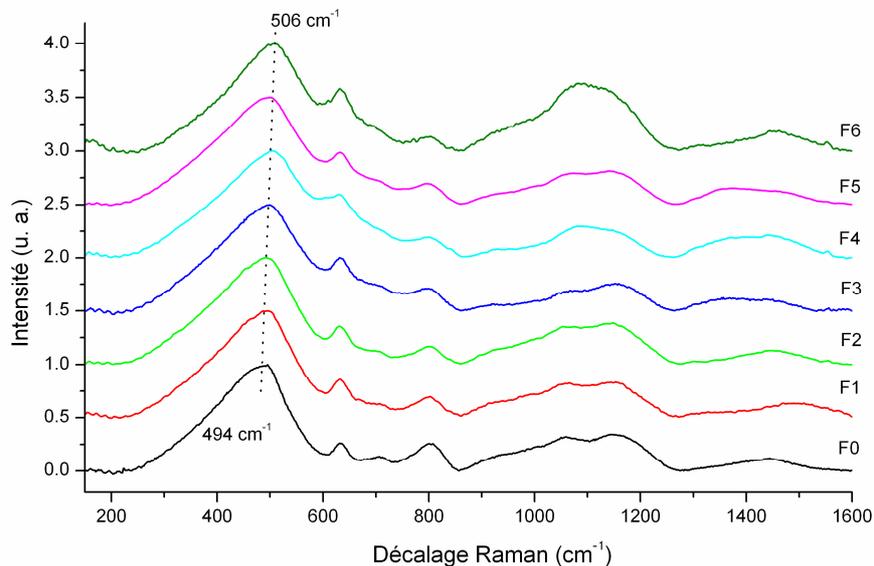


Figure 29 : Evolution du spectre Raman du verre CJ1 en fonction de la dose d'implantation.

La dose F0 correspond au matériau non implanté.

Nous pouvons enfin noter sur les spectres des verres irradiés, la présence du pic des modes de vibrations d'élongation de l' O_2 de l'air situé à 1552 cm^{-1} plus ou moins intense selon les fluences. Pour les fluences F1 à F3 et F5, celui-ci ressort tout juste du bruit de fond alors qu'il est plus intense pour les fluences F4 et F6. Ce pic peut être utilisé comme indicateur du bon positionnement vertical du volume sondé afin d'analyser uniquement la zone irradiée. En effet, si le pic est absent comme dans le cas du verre non

implanté, le point focal du laser est réalisé complètement à l'intérieur du matériau. Au contraire, si le pic apparaît, le volume sondé est en partie à l'extérieur du matériau. Le spectre de diffusion Raman est donc constitué des modes de vibrations caractéristiques de la zone implantée auxquels s'ajoutent les modes d'élongation de l'O₂ de l'air. L'intensité du pic est par conséquent indépendante de la fluence ou de la composition, elle dépend uniquement de la position verticale du volume sondé, c'est-à-dire de la focalisation du laser dans le verre. La présence de ce pic garanti que tous les spectres obtenus ici ont été acquis strictement dans la zone implantée.

L'analogie de comportement observée entre la variation de dureté et le décalage de la première bande de vibration suggère un effet important du comportement du réseau silicaté sur l'évolution sous irradiation de la dureté des verres de la série CJ. Dans l'hypothèse où le décalage Raman qui traduit la diminution de l'angle moyen entre les tétraèdres de silice, témoigne d'une densification du réseau silicaté, la diminution de dureté des verres CJ avec l'irradiation paraît surprenante. Il est donc probable que d'autres évolutions du réseau borosilicaté (évolution de la coordinence du bore, défauts ponctuels, teneur en modificateurs...) interviennent sous irradiation pour expliquer cette diminution de dureté : notons que l'évolution de la bande des Q_n pourrait être à rapprocher du décalage de la bande du mode de flexion (bending mode) Si-O-Si observé après irradiation. Selon Mac Millan [3], l'augmentation de la teneur en alcalins dans un verre de silice conduit à une augmentation de la fréquence du mode de flexion des vibrations Si-O-Si. D'après Matson [1], le décalage haute fréquence de la position de cette bande est représentatif de la dépolymérisation du réseau silicaté. Un effet similaire est noté dans le système borosilicate de sodium lorsque la teneur en alcalins augmente alors que le rapport Si/B reste constant [8-10]. Ces observations tendent à montrer que la fréquence du mode de flexion des liaisons Si-O-Si augmente avec la dépolymérisation des réseaux silicatés et borosilicatés. Les travaux de Du [50], portant sur la modélisation par dynamique moléculaire de la structure de verres de silicates de sodium, vont dans le même sens : les auteurs montrent que l'angle moyen Si-O-Si diminue avec l'augmentation de la teneur en alcalins. Nous pouvons donc en conclure que la diminution d'angle est corrélée avec la dépolymérisation du réseau silicaté.

La figure 30 présente le décalage Raman de la bande de vibration des liaisons Si-O-Si pour les verres CJ1, 3 et 7 en fonction de la dose d'implantation. Dans le cas du verre CJ7, nous ne remarquons l'apparition d'aucune modification sur les spectres Raman. Le décalage de la bande de vibration observée présente une similarité avec celui observé sur la dureté des verres (figure 23), à savoir une progression de la position du maximum vers les hautes fréquences dès la fluence 1 tendant à se stabiliser à partir de la fluence 4 pouvant signifier une corrélation entre les deux phénomènes. Ce décalage de la bande de Si-O-Si a déjà été observé sur des verres de silice irradiés aux neutrons [51] et aux électrons [52] et a été interprété comme une diminution d'angle entre les tétraèdres de silice associée à une diminution de taille moyenne des anneaux. Okuno *et al.* ont montré que pour un décalage de $5,5 \text{ cm}^{-1}$ de la bande vers les hauts nombres d'ondes (relatifs), on observe une diminution de 1° de l'angle Si-O-Si moyen [53]. Pour nos verres, nous obtenons des diminutions de l'ordre de $2,2^\circ$ pour le verre CJ1 et $1,5^\circ$ pour le verre CJ3. De plus, les irradiations électroniques réalisés par Boizot [54] sur des verres borosilicatés de même type ont également conduit à un déplacement de la bande de vibration avec la dose d'irradiation. Ce décalage, dans le même sens que celui observé dans notre travail, a été analysé comme une densification du réseau silicaté sous irradiation analogue à celle observée sur la silice.

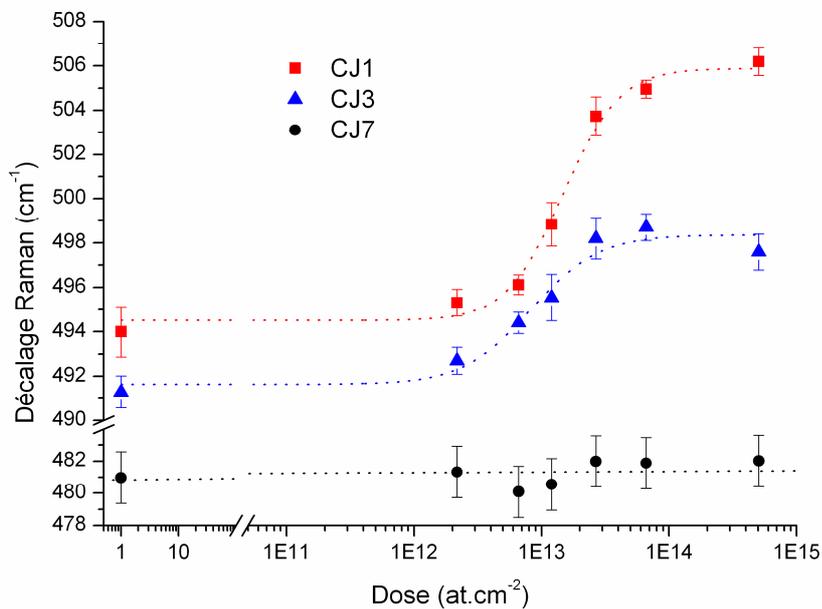


Figure 30 : Déplacement de la bande Raman des vibrations Si-O-Si dans les verres CJ1, 3 et 7 en fonction de la dose d'implantation. Les points concernant les verres non implantés ont été fixés arbitrairement à une dose de 1 at. cm⁻².

Nous avons représenté les variations des espèces Q_n en fonction de la fluence pour le verre CJ1 (figure 31), CJ3 (figure 32) et CJ7 (figure 33). Dans le verre CJ1, alors que les espèces Q_1 et Q_2 restent quasiment constantes pour des doses croissantes, les espèces Q_3 augmentent au détriment des espèces Q_4 . Ce comportement, caractéristique d'une dépolymérisation du réseau dans le verre, est cohérent avec le formalisme proposé par Sen *et al.* [48] énoncé précédemment (page 79). Ce type d'évolution serait cohérent avec la diminution de dureté observée sous irradiation : en effet, l'augmentation du nombre d'espèces Q_3 conduit à un accroissement du nombre de points faibles dans le réseau favorisant les déformations par écoulement visqueux.

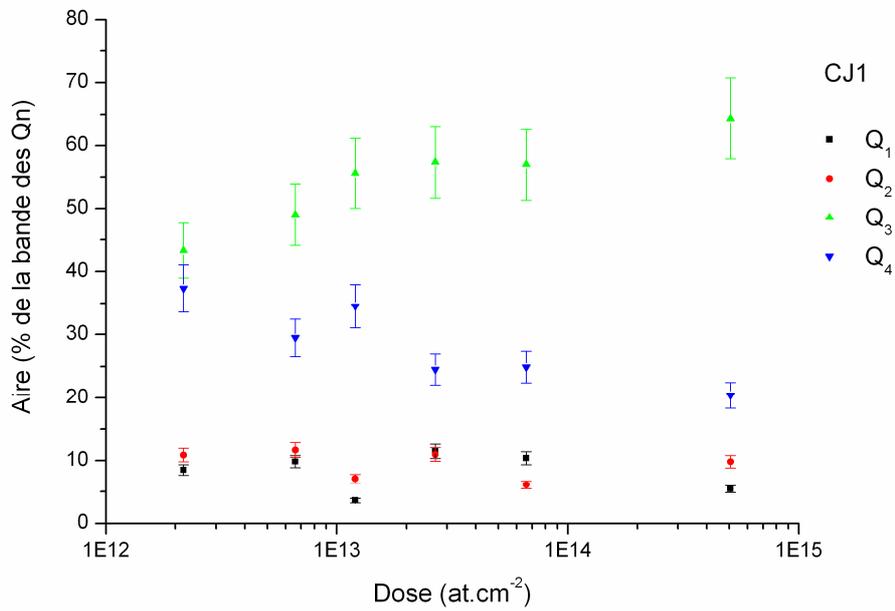


Figure 31 : Evolution des espèces Q_n dans le verre CJ1 en fonction de la dose d'implantation en ions or.

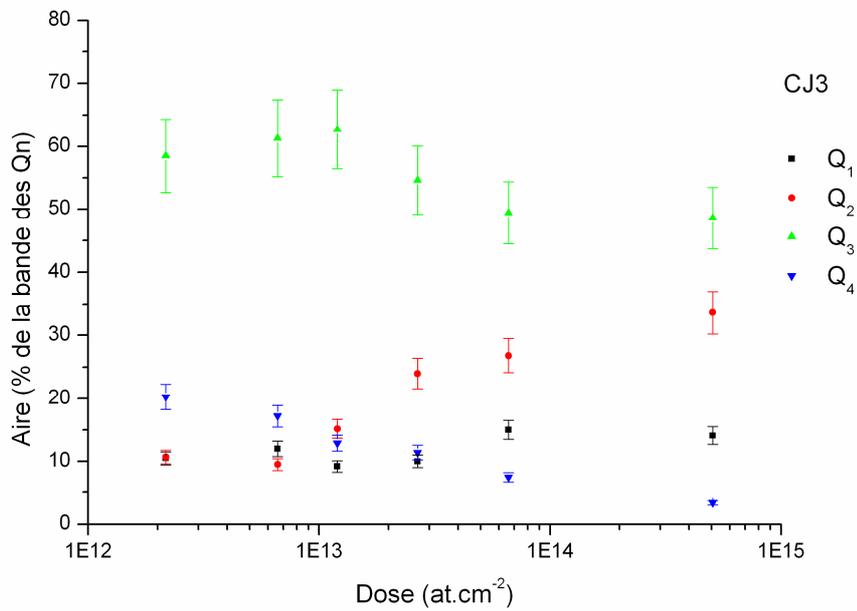


Figure 32 : Evolution des espèces Q_n dans le verre CJ3 en fonction de la dose d'implantation en ions or.

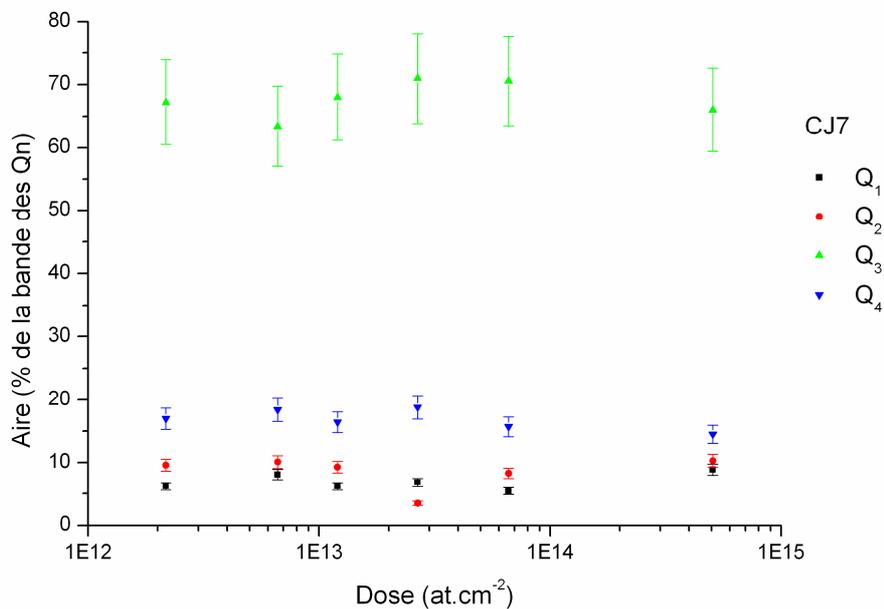


Figure 33 : Evolution des espèces Q_n dans le verre CJ7 en fonction de la dose d'implantation en ions or.

En ce qui concerne le verre CJ3 (figure 32), l'évolution des espèces Q_n est plus complexe mais reste caractéristique d'une dépolymérisation du verre : la faible proportion d'espèces Q_4 présente au départ dans le verre oblige une partie des espèces Q_3 à passer sous la forme Q_2 . La stagnation du nombre d'espèce Q_3 dans la première partie du graphique pourrait s'expliquer par la diminution des espèces Q_4 qui permet de créer suffisamment de Q_3 pour compenser leur disparition en faveur des Q_2 . Les espèces Q_1 , quant à elles, ne semble pas évoluer de manière significative. Pour le verre CJ7 (figure 33), les espèces Q_n ne semblent pas être sensibles aux implantations probablement en raison de la présence du zirconium dans le réseau silicaté qui se lie préférentiellement aux oxygènes non pontants (voir paragraphe 1.1.4.a) laissant alors le réseau silicaté quasiment intact puisqu'il faudra plus de compensateur de charge près des atomes de zirconium.

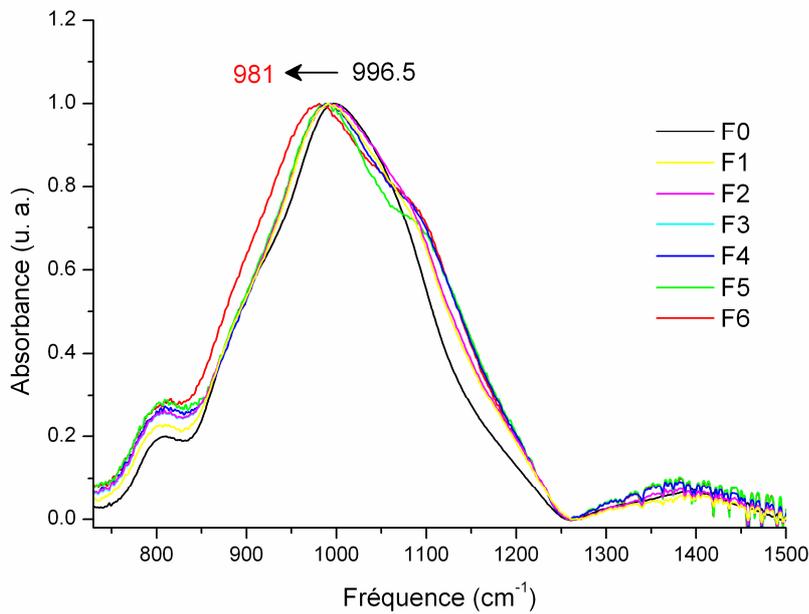


Figure 34 : Spectres ATR-IR du verre CJ1 pour différentes doses d'implantation (F0 à F6).

La dose F0 correspond au matériau non implanté.

La figure 34 représente l'évolution du spectre d'absorption infrarouge du verre CJ1 pour toutes les fluences. La bande à 800 cm^{-1} est caractéristique des vibrations Si-O-Si du réseau silicaté. La large bande de la gamme $850\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ est quant à elle composée de plusieurs contributions : nous retrouvons les vibrations des modes d'élongation symétriques des espèces Q_n ainsi que les modes d'élongation antisymétriques des liaisons O-Si-O auxquels viennent s'ajouter les modes de vibration d'élongation des unités BO_4 (épaulement vers 1050 cm^{-1}) et diborate ($900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) [55]. La bande comprise entre $1250\text{ et }1500\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons B-O des unités BO_3 [56, 57]. Selon Tomozawa *et al.* [58], le faible décalage observé de cette bande vers les faibles nombres d'onde est attribué à une diminution de l'angle moyen des liaisons Si-O-Si. Le déplacement de la bande Raman et la diminution de la valeur moyenne de l'angle Si-O-Si pour des fluences croissantes sont donc confirmés par des mesures en ATR-IR.

Le décalage observé après irradiation de la bande de vibration à 490 cm^{-1} ainsi que la variation de la bande entre 900 et 1200 cm^{-1} traduisent donc une dépolymérisation du réseau induite par l'irradiation, probablement à l'origine de la diminution de dureté.

Compte tenu des implantations d'ions or mises en œuvre dans cette étude, conduisant à des énergies électroniques et nucléaires déposées relativement voisines, il est difficile de juger de la prédominance d'un type d'interaction sur les évolutions structurales ou de propriétés constatées. Remarquons néanmoins que la stabilisation des variations de dureté et du décalage Raman s'opère pour une énergie nucléaire déposée d'environ $2.10^{20}\text{ keV.cm}^{-3}$ (fluence F4). Ce niveau d'endommagement nucléaire est équivalent à celui nécessaire pour terminer la restructuration de la silice sous irradiation neutronique ou aux ions [59, 60]. Précisons également que le niveau d'endommagement électronique à la fluence F5 est quant à lui inférieur de plus de deux ordres de grandeur à celui nécessaire pour restructurer complètement la silice par interactions électroniques [59]. Ainsi, ces éléments pourraient laisser penser à un rôle important des interactions nucléaires sur les variations observées dans cette étude, soit un effet équivalent à celui observé sur la dureté du verre de type R7T7 [32, 61].

- *Effet de la contribution électronique (He)*

Rappelons que l'implantation par des ions hélium permet d'avoir des pertes énergétiques par processus balistiques inférieures à 1 % et des pertes d'énergie par ionisation estimées à 99 %. Le décalage de la bande des vibrations Si-O-Si du verre CJ1 en fonction du type d'implantation est représenté par le graphique de la figure 35.

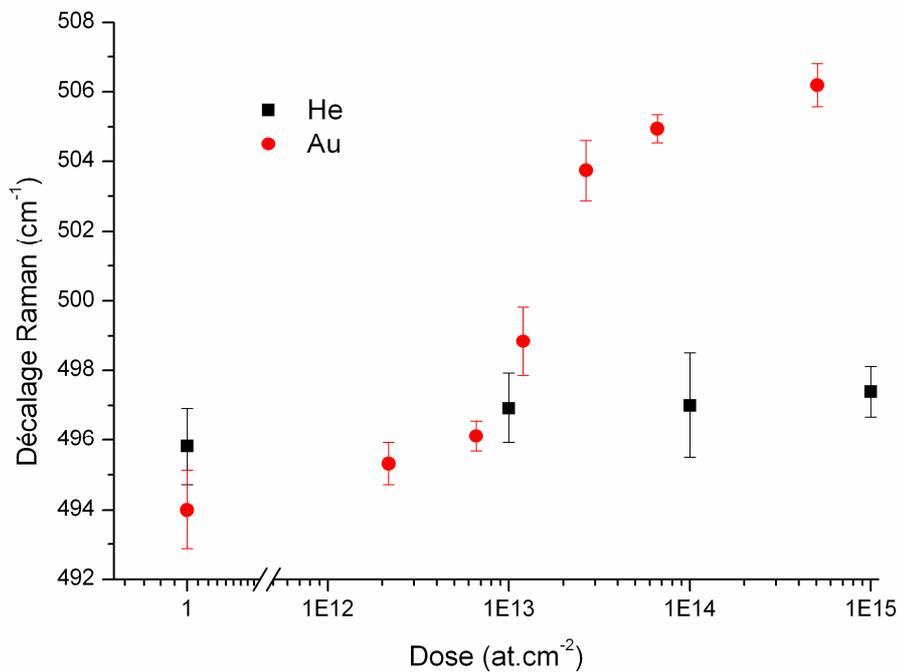


Figure 35 : Comparaison du décalage Raman du maximum de la bande de vibration Si-O-Si du verre CJ1 pour des implantations or et hélium en fonction de la dose.

D'après le graphique ci-dessus, **le décalage Raman** de la bande de vibration située vers 494 cm^{-1} **est attribuable aux pertes d'énergies par effets balistiques**. En effet, le décalage Raman pour les implantations hélium est extrêmement faible (inférieur à 2 cm^{-1} entre la dose la plus haute et le matériau non implanté). Ce décalage pouvant d'ailleurs être en partie dû au faible pourcentage (moins de 1 %) des pertes énergétiques par processus balistiques. La différence des points pour le matériau non implanté provient d'une différence dans les échantillons. Les mesures ont été réalisées sur les faces non implantées du verre CJ1 implanté en or et hélium à la fluence 2. Les mesures des points correspondants au verre non implanté sont donc issues de deux séries de verres différentes.

2.2.2.b Cas des verres dopés

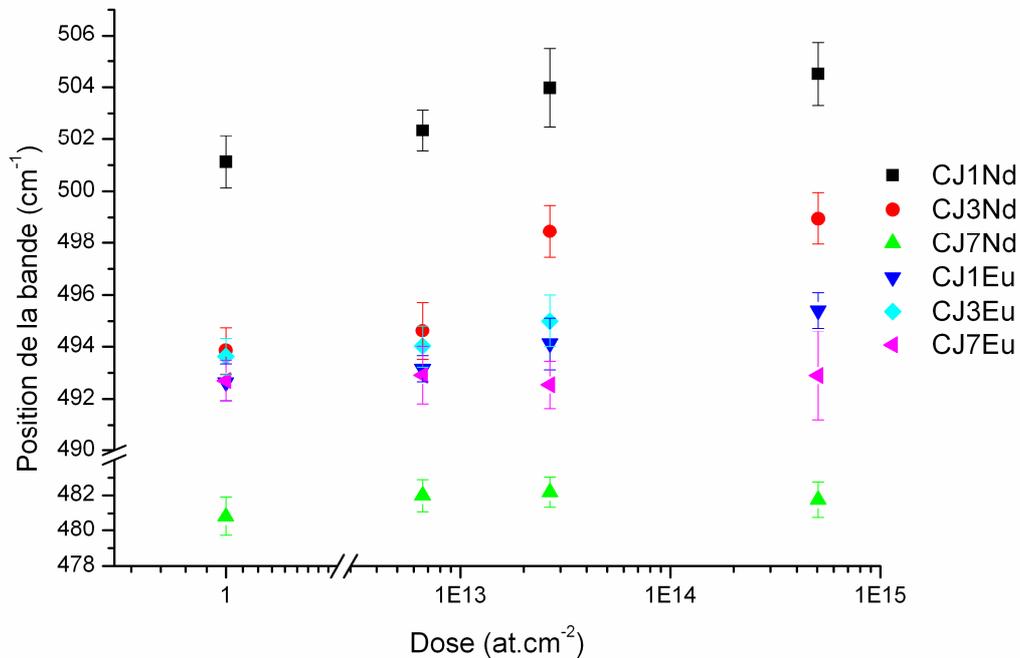


Figure 36 : Evolution de la position de la bande des modes de flexion des vibrations Si-O-Si pour tous les verres simplifiés dopés Eu^{3+} ou Nd^{3+} en fonction de la dose d'implantation (F0, F2, F4, F6). Les points concernant les verres non implantés ont été fixés arbitrairement à une dose (F0) de 1 at. cm^{-2} .

La figure 36 indique que le dopage par des ions terre-rares tend à diminuer globalement les effets des implantations. En effet, l'incorporation de terres-rares dans la matrice vitreuse entraîne une augmentation de la dépolymérisation du réseau. Le matériau est alors plus désorganisé, le seuil (arrêt du décalage Raman) obtenu pour les hautes fluences est atteint plus rapidement. Remarquons que, comme le verre non dopé, les verres CJ7 dopés Eu^{3+} ou Nd^{3+} ne présentent aucune modifications structurales lors de l'implantation.

2.3 Conclusion

La spectroscopie Raman permet donc d'étudier les modifications structurales des matrices vitreuses sous implantations ioniques. Expérimentalement, ces implantations ioniques permettent de simuler les dégâts de l'autoirradiation des verres simplifiés de déchets nucléaires. L'incorporation de TR modifie sensiblement la structure du verre.

L'implantation par des ions d'or montre que les matrices vitreuses subissent à la fois des variations à l'échelle macroscopique (diminution de dureté, gonflement) et des modifications à moyenne échelle dans le réseau silicaté. **L'ensemble de ces changements se stabilisent à une dose évaluée à environ $2,5 \cdot 10^{13}$ at.cm⁻²** (figure 37) correspondant à une durée de stockage de 300 ans environ dans le cas du verre R7T7 (figure 5).

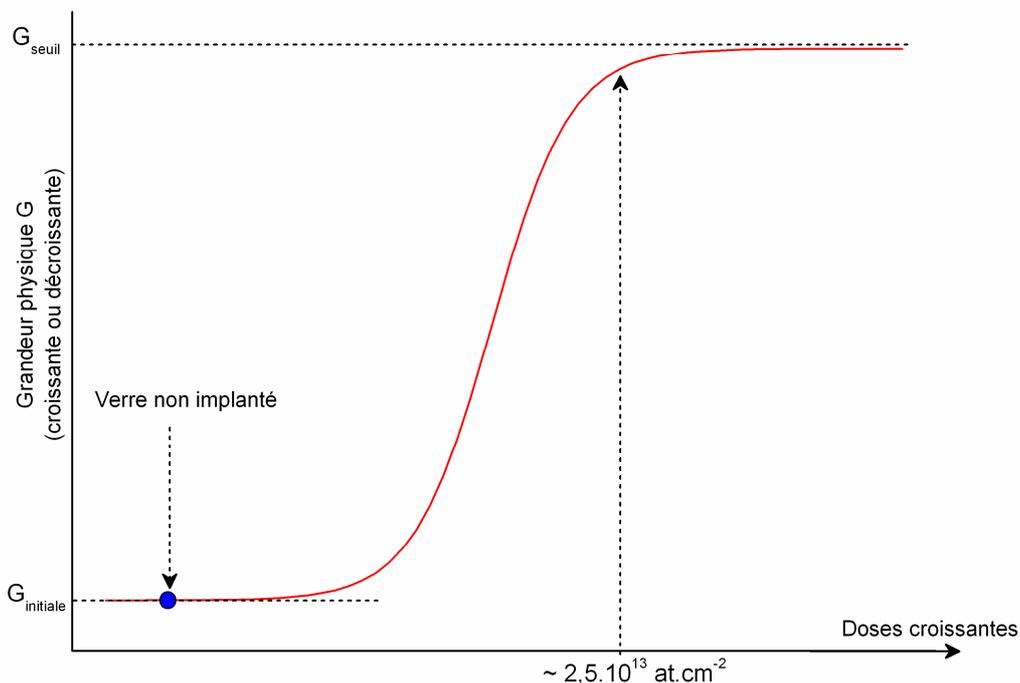
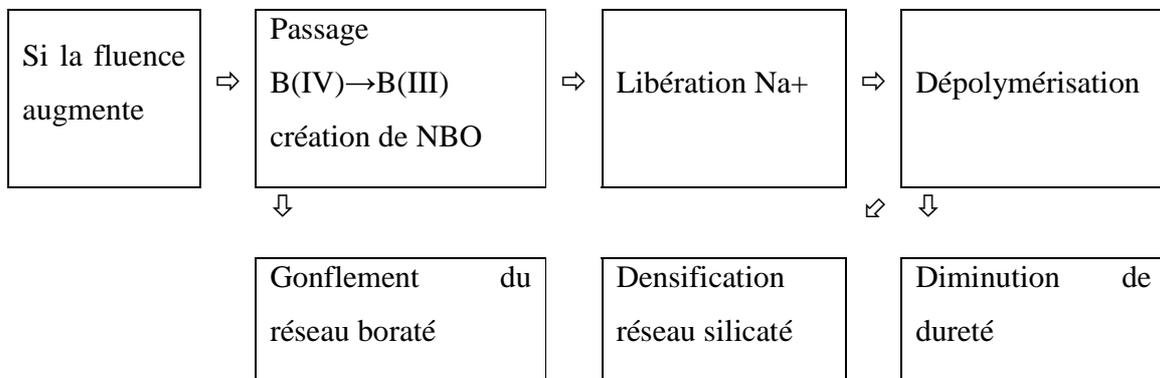


Figure 37 : Représentation générale des évolutions structurales des verres simplifiés de stockage des déchets nucléaires sous implantations d'ions or.

L'implantation par des ions d'or est très souvent utilisée pour simuler les dommages créés par l'autoirradiation des matériaux destinés au stockage des déchets nucléaires. Les pertes d'énergie par processus balistiques sont cependant quasiment équivalentes à celles liées au processus d'ionisation. En réalisant des implantations par des ions hélium sur le verre CJ1 (les pertes d'énergie proviennent à 99 % de processus d'ionisation), nous avons montré que **les modifications structurales sont principalement imputables aux processus balistiques.**

A l'issue de cette première partie expérimentale, nous proposons un modèle simple permettant d'expliquer les modifications de la structure dans une matrice borosilicatée :



Enfin, nous avons vu que la composition des verres est étroitement liée aux modifications structurales et plus particulièrement à leur amplitude : l'ajout de modificateurs comme Ca^{2+} ou de formateurs comme Al^{3+} (ou encore Zr^{4+} , oxyde intermédiaire, qui joue le rôle ici de formateur) apporte des comportements très différents de ceux du verre à trois oxydes CJ1. L'incorporation de terres-rares semble avoir pour conséquence d'inhiber les évolutions observées lors des implantations sur les verres sains dans le sens où la dépolymérisation du réseau vitreux est plus importante que dans les verres non implantés réduisant ainsi le gonflement du matériau lors des implantations ioniques.

Dans le troisième et dernier chapitre, nous nous intéresserons à l'évolution de l'environnement local des actinides mineurs dans les verres de stockage en fonction de

l'autoirradiation. Nous étudierons pour cela les propriétés de luminescence des simulants des AM que sont les lanthanides trivalents en fonction de l'implantation par des ions or. Pour caractériser l'environnement local de la terre-rare à l'intérieur des verres simplifiés, nous utiliserons plus particulièrement l'euporium trivalent qui est une très bonne sonde structurale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. W. Matson, S. K. Sharma, and J. A. Philpotts. *The structure of high-silica alkali-silicate glasses. A Raman spectroscopic investigation*, Journal of Non-Crystalline Solids 58 (1983) 323.
- [2] F. L. Galeener. *Planar rings in vitreous silica*, Journal of Non-Crystalline Solids 49 (1982) 53.
- [3] P. McMillan. *Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy*, American Mineralogist 69 (1984) 622.
- [4] N. Ollier. *Verres de confinement de déchets nucléaires de type SON68 et leurs produits d'altération : spectroscopie optique des terres rares et de l'uranium*, Thèse de doctorat de l'Université Lyon 1. (2002) 200 p.
- [5] B. C. Bunker, D. R. Tallant, R. J. Kirkpatrick, and G. L. Turner. *Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures*, Physics and chemistry of glasses 31 (1990) 30.
- [6] H. Li, Y. Su, L. Li, and D. M. Strachan. *Raman spectroscopic study of gadolinium(III) in sodium-aluminoborosilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 292 (2001) 167.
- [7] W. L. Konijnendijk and J. M. Stevels. *The structure of borosilicate glasses studied by Raman scattering*, Journal of Non-Crystalline Solids 20 (1976) 193.
- [8] T. Furukawa, K. E. Fox, and W. B. White. *Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses*, The Journal of Chemical Physics 75 (1981) 3226.

- [9] T. Furukawa and W. B. White. *Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure*, Journal of Materials Science 16 (1981) 2689.
- [10] T. Furukawa and W. B. White. *Raman Spectroscopy of Heat-Treated B₂O₃-SiO₂ Glasses*, Journal of the American Ceramic Society 64 (1981) 443.
- [11] N. Zotov. *Effects of composition on the vibrational properties of sodium silicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 287 (2001) 231.
- [12] F. L. Galeener. *Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses*, Physical Review B 19 (1979) 4292.
- [13] B. Gasharova, B. Mihailova, and L. Konstantinov. *Raman spectra of various types of tourmaline*, European Journal of Mineralogy 9 (1997) 935.
- [14] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides, and G. D. Chryssikos. *Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses. 2. Raman and mid-infrared investigation of the network structure*, J. Phys. Chem. 91 (1987) 1073.
- [15] H. Li, P. Hrma, J. D. Vienna, M. Qian, Y. Su, and D. E. Smith. *Effects of Al₂O₃, B₂O₃, Na₂O, and SiO₂ on nepheline formation in borosilicate glasses: chemical and physical correlations*, Journal of Non-Crystalline Solids 331 (2003) 202.
- [16] A. K. Hassan, L. M. Torell, L. Börjesson, and H. Doweidar. *Structural changes of B₂O₃ through the liquid-glass transition range: A Raman-scattering study*, Physical Review B 45 (1992) 12797.
- [17] D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, and W. Kiefer. *Raman study on B₂O₃-CaO glasses*, Journal of Molecular Structure 651-653 (2003) 485.

-
- [18] P. McMillan, B. Piriou, and A. Navrotsky. *A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46 (1982) 2021.
- [19] D. de Waal, A. M. Heyns, G. Pretorius, and R. J. H. Clark. *Raman Spectroscopic Investigations of $ZrSiO_4 \cdot V^{4+}$, the Blue Zircon Vanadium Pigment*, *Journal of Raman Spectroscopy* 27 (1996) 657.
- [20] N. Zotov and H. Keppler. *The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses*, *American Mineralogist* 83 (1998) 823.
- [21] H. Chen, G. Huang, H. Mao, and F. Gan. *Structure and Raman spectra of glasses containing several glass-forming oxides and no glass-modifying oxide*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 80 (1986) 152.
- [22] L. Del Longo, M. Ferrari, E. Zanghellini, M. Bettinelli, J. A. Capobianco, M. Montagna, and F. Rossi. *Optical spectroscopy of zinc borate glass activated by Pr^{3+} ions*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 231 (1998) 178.
- [23] J. T. Kohli, R. A. Condrate, and J. E. Shelby. *Raman and Infrared-Spectra of Rare-Earth Aluminosilicate Glasses*, *Physics and Chemistry of Glasses* 34 (1993) 81.
- [24] M. Nogami, T. Nagakura, and T. Hayakawa. *Site-dependent fluorescence and hole-burning spectra of Eu^{3+} -doped Al_2O_3 - SiO_2 glasses*, *Journal of Luminescence* 86 (2000) 117.
- [25] F. Rocca, M. Ferrari, A. Kuzmin, N. Daldosso, C. Duverger, and F. Monti. *EXAFS studies of the local structure of Er^{3+} ions in silica xerogels co-doped with aluminium*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 293-295 (2001) 112.

- [26] S. Sen. *Atomic environment of high-field strength Nd and Al cations as dopants and major components in silicate glasses: a Nd LIII-edge and Al K-edge X-ray absorption spectroscopic study*, Journal of Non-Crystalline Solids 261 (2000) 226.
- [27] Z. N. Utegulov, M. A. Eastman, S. Prabakar, K. T. Mueller, A. Y. Hamad, J. P. Wicksted, and G. S. Dixon. *Structural characterization of Eu_2O_3 -MgO- Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 glasses with varying Eu_2O_3 content: Raman and NMR studies*, Journal of Non-Crystalline Solids 315 (2003) 43.
- [28] K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H. P. Fritzer, and S. Arafa. *Suitability of Nd(III) absorption spectroscopy to probe the structure of glasses from the ternary system Na_2O - B_2O_3 - SiO_2* , Journal of Non-Crystalline Solids 231 (1998) 189.
- [29] S. K. Lee and J. F. Stebbins. *The degree of aluminum avoidance in aluminosilicate glasses*, American Mineralogist 84 (1999) 937.
- [30] R. Oestrike, W.-h. Yang, R. J. Kirkpatrick, R. L. Hervig, A. Navrotsky, and B. Montez. *High-resolution ^{23}Na , ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy of framework Aluminosilicate glasses*, Geochimica et Cosmochimica Acta 51 (1987) 2199.
- [31] S. K. Lee and J. F. Stebbins. *Extent of intermixing among framework units in silicate glasses and melts*, Geochimica et Cosmochimica Acta 66 (2002) 303.
- [32] S. Peugot, P. Y. Noel, J. L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet, and A. Chenet. *Effects of deposited nuclear and electronic energy on the hardness of R7T7-type containment glass*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 246 (2006) 379.
- [33] S. Peugot, P. Nivet, J. Ducros, J. M. Bart, J. L. Loubet, and S. Pavan. *Irradiation effects on mechanical properties of nuclear borosilicate glasses*, International Congress on glass Proc. (2004)

-
- [34] S. Peugot, J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, P.-Y. Noël, and A. Chenet. *Effect of chemical composition on behavior under irradiation*, Journal of Non-Crystalline Solids (Submitted 2007)
- [35] W. J. Weber, R. C. Ewing, C. A. Angel, G. W. Arnold, A. N. Cormack, J. M. Delaye, D. L. Griscom, L. W. Hobbs, A. Navrotsky, D. L. Price, A. M. Stoneham, and M. C. Weinberg. *Radiation effects in glasses used for immobilization of high-level waste and plutonium disposition*, Journal of Materials Research 12 (1997) 1946.
- [36] J. M. Delaye and D. Ghaleb. *Molecular dynamics analysis of volume change in a nuclear glass model subjected to a displacement cascade*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 153 (1999) 157.
- [37] J. M. Delaye and D. Ghaleb. *Volume change origin in glasses subjected to ballistic collisions: Molecular dynamics simulations*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 191 (2002) 10.
- [38] J. M. Delaye and D. Ghaleb. *Dynamic processes during displacement cascades in oxide glasses: A molecular-dynamics study*, Physical Review B 61 (2000) 14481.
- [39] J. M. Delaye and D. Ghaleb. *Molecular dynamics study of the influence of mobile cations on the reconstruction of an irradiated silicate glass*, Journal of Non-Crystalline Solids 330 (2003) 106.
- [40] T. Charpentier, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, personal communication, 2005.
- [41] Y. H. Yun and P. J. Bray. *Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$* , Journal of Non-Crystalline Solids 27 (1978) 363.

- [42] Y. H. Yun, S. A. Feller, and P. J. Bray. *Correction and addendum to "Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Glasses in the System $\text{Na}_2\text{O}---\text{B}_2\text{O}_3---\text{SiO}_2$ ",* Journal of Non-Crystalline Solids 33 (1979) 273.
- [43] T. Charpentier, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, Rapport d'avancement, 2005.
- [44] J. M. Delaye, L. Cormier, D. Ghaleb, and G. Calas. *Investigation of multicomponent silicate glasses by coupling WAXS and molecular dynamics,* Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 290.
- [45] A. N. Cormack and J. Du. *Molecular dynamics simulations of soda-lime-silicate glasses,* Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 283.
- [46] L. Galois, E. Pelegrin, M.-A. Arrio, P. Ildefonse, G. Calas, D. Ghaleb, C. Fillet, and F. Pacaud. *Evidence for 6-Coordinated Zirconium in Inactive Nuclear Waste Glasses,* Journal of the American Ceramic Society 82 (1999) 2219.
- [47] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard, and G. Calas. *Migration and segregation of sodium under β -irradiation in nuclear glasses,* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 166-167 (2000) 500.
- [48] S. Sen, Z. Xu, and J. F. Stebbins. *Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution ^{11}B , ^{29}Si and ^{27}Al NMR studies,* Journal of Non-Crystalline Solids 226 (1998) 29.
- [49] S. Ispas, M. Benoit, P. Jund, and R. Jullien. *Structural properties of glassy and liquid sodium tetrasilicate: comparison between ab initio and classical molecular dynamics simulations,* Journal of Non-Crystalline Solids 307-310 (2002) 946.

-
- [50] J. Du and A. N. Cormack. *The medium range structure of sodium silicate glasses: a molecular dynamics simulation*, Journal of Non-Crystalline Solids 349 (2004) 66.
- [51] J. B. Bates, R. W. Hendricks, and L. B. Shaffer. *Neutron irradiation effects and structure of noncrystalline SiO₂*, The Journal of Chemical Physics 61 (1974) 4163.
- [52] B. Boizot, S. Agnello, B. Reynard, R. Boscaino, and G. Petite. *Raman spectroscopy study of β -irradiated silica glass*, Journal of Non-Crystalline Solids 325 (2003) 22.
- [53] M. Okuno, B. Reynard, Y. Shimada, Y. Syono, and C. Willaime. *A Raman spectroscopic study of shock-wave densification of vitreous silica*, Physics and Chemistry of Minerals 26 (1999) 304.
- [54] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, B. Reynard, and G. Calas. *Raman study of β -irradiated glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 243 (1999) 268.
- [55] S. M. Abo-Naf, F. H. El Batal, and M. A. Azooz. *Characterization of some glasses in the system SiO₂, Na₂O·RO by infrared spectroscopy*, Materials Chemistry and Physics 77 (2003) 846.
- [56] E. I. Kamitsos and G. D. Chryssikos. *Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies*, Journal of Molecular Structure 247 (1991) 1.
- [57] E. I. Kamitsos, G. D. Chryssikos, and M. A. Karakassides. *Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses. 1. Far-infrared investigation of the cation-site interactions*, J. Phys. Chem. 91 (1987) 1067.

- [58] M. Tomozawa, J. W. Hong, and S. R. Ryu. *Infrared (IR) investigation of the structural changes of silica glasses with fictive temperature*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 1054.
- [59] R. A. B. Devine. *Macroscopic and microscopic effects of radiation in amorphous SiO₂*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 91 (1994) 378.
- [60] E. P. Eernisse. *Compaction of ion-implanted fused silica*, Journal of Applied Physics 45 (1974) 167.
- [61] S. Peugot, J. N. Cachia, C. Jegou, X. Deschanel, D. Roudil, V. Broudic, J. M. Delaye, and J. M. Bart. *Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass*, Journal of Nuclear Materials 354 (2006) 1.

Chapitre 3 : Confinement des terres rares, simulants des produits de fission (hors I et Cs)

La série des lanthanides est composée des métaux de transition situés entre les éléments de numéros atomiques 57 (La) à 71 (Lu) inclus. Ceux-ci sont aussi appelés plus communément « terres rares » bien que cela ne soit pas approprié puisqu'ils sont relativement abondants (excepté pour le prométhium qui est un produit de la chaîne de la désintégration de l'uranium). Dans le tableau périodique de Mendeleïev, on trouve en dessous d'eux la série des actinides. Ces deux familles font partie du groupe des métaux du bloc f (respectivement 4 et 5f). Les lanthanides sont des éléments dont les orbitales 4f sont partiellement ou complètement remplies. Ces orbitales f écrantées par les couches 5s et 5p ont des électrons peu disponibles pour former des liaisons covalentes. Le caractère incomplet de la couche 4f offre des propriétés spectroscopiques très intéressantes, permettant notamment d'utiliser les TR comme sondes structurales luminescentes dans les matériaux.

Dans ce chapitre, nous allons désormais étudier l'environnement local de deux terres rares trivalentes, Eu^{3+} et Nd^{3+} . Pour l'euporium, nous réaliserons, en parallèle des mesures expérimentales, des simulations par dynamique moléculaire afin d'obtenir des informations plus quantitatives sur l'environnement de la TR (distance interatomique, coordinence, nature des seconds voisins...). Rappelons que ces éléments sont présents aussi dans le combustible usé (Annexe 1) et que le néodyme entre dans la composition du verre R7T7.

3.1 Verres non implantés

3.1.1 Microluminescence

3.1.1.a Luminescence du néodyme trivalent

La figure 38 montre les spectres d'émission du néodyme trivalent dans les verres CJ1, 3 et 7 dopés à 1 % molaire en Nd_2O_3 comparés à l'émission de Nd^{3+} dans un cristal naturel de monazite $(\text{La, Ce})\text{PO}_4$. L'émission a été obtenue grâce à l'utilisation d'un laser SPECTRA PHYSICS Ar^{3+} (20 mW - 514 nm) à température ambiante (300 K). Les spectres représentent les transitions ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (maximum à 807 nm) et ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (maximum vers 880 nm).

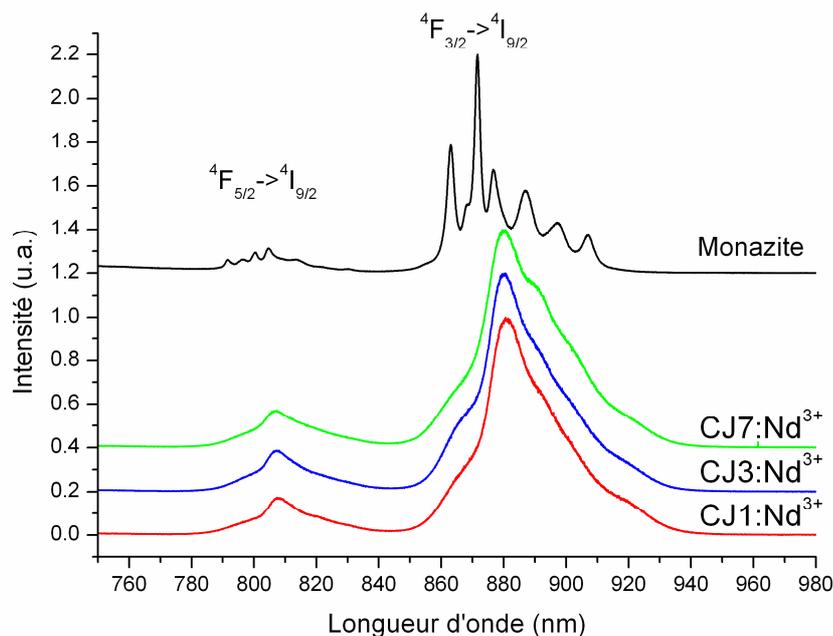


Figure 38 : Spectres d'émission de Nd^{3+} dans les verres CJ1, 3 et 7 et dans une monazite naturelle $(\text{La,Ce})\text{PO}_4$ contenant des ions Nd^{3+} sous une excitation de 514 nm, à 300 K.

Aucune modification n'est observée en fonction de la composition. Rappelons que le nombre de ces transitions est relativement important puisque, comme dans la monazite ($-\text{Nd}$), il est possible d'observer jusqu'à 5 sous-niveaux Stark pour la transition à 807 nm

et 10 pour celle à 880 nm dans l'hypothèse où il n'y ait qu'un seul site ou environnement dans le matériau. Dans le cas des verres, un élargissement de ces sous-niveaux, additionné à la présence de plusieurs sites (ou environnements), rend les interprétations de luminescence extrêmement délicates. Les travaux de Gatterer *et al.* ont montré que les ions Nd^{3+} possèdent une forte affinité avec les oxygènes non pontants rattachés aux atomes de bore en étudiant la transition hypersensible ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ [1]. Ces résultats sont concordants avec ceux de Li *et al.* [2] indiquant une répartition des cations Nd^{3+} dans des environnements riches en bore. Ce n'est qu'à partir de 12 % molaire en oxyde de TR que le néodyme sera présent dans la phase silicatée. Nous pouvons donc en conclure que les transitions ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ et ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ étudiées ne sont pas suffisamment sensibles aux modifications environnementales de la TR.

3.1.1.b Luminescence de l'euporium trivalent

La figure 39 présente les spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} dans les verres CJ1, 3 et 7. L'excitation a été réalisée à 514 nm avec le laser Ar^+ à température ambiante. Sur ces spectres d'émission, sont représentées les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (avec $J=0$ à 4) dont les maximums d'intensités sont respectivement positionnés à 578, 592, 612, 654 et 703 nm. Pour cette excitation, aucun signal caractéristique des transitions ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ n'est observé (à 530 nm pour $J=0$ et à 554 nm pour $J=1$). Rappelons que ces transitions sont très peu probables dans ce type de verres en raison de relaxations non radiatives prépondérantes qui se produisent du niveau 5D_1 vers le niveau 5D_0 [3].

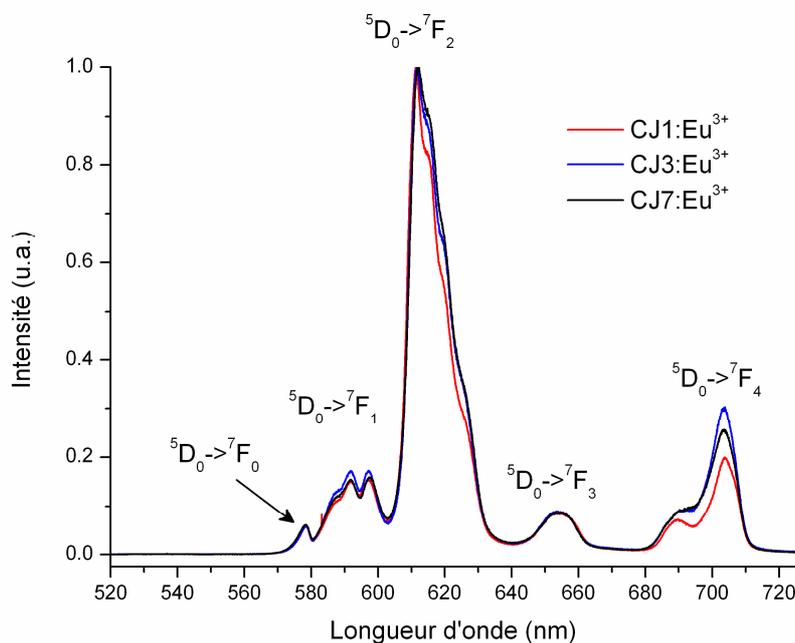


Figure 39 : Spectres d'émission d'Eu³⁺ dans les verres CJ1:Eu³⁺, CJ3:Eu³⁺ et CJ7:Eu³⁺ obtenus à 300 K sous une excitation continue à 514 nm.

Le rapport d'asymétrie, R , est environ égal à 5,7 pour les 3 verres, est un peu plus élevé que celui attendu dans des verres silicatés ou boratés ($R \approx 3-4$) [4, 5]. La symétrie des environnements locaux autour des ions europium est donc basse.

- *Cas de l'euporium divalent*

Avant de procéder à une analyse structurale plus poussée de nos verres, il est nécessaire de vérifier la présence éventuelle d'ion europium divalent. Nous avons donc réalisé les spectres de luminescence de nos verres avec une excitation UV (325 nm) dans la gamme 350-750 nm, l'émission de Eu²⁺ se situant vers 400-450 nm [6, 7]. Un exemple de spectre de luminescence obtenu dans ces conditions pour le verre CJ1 est représenté sur la figure 40. Sur la partie droite du graphe, nous détectons l'émission de Eu³⁺ dans le verre sans observer le signal correspondant à l'émission d'Eu²⁺ dans le matériau. La transition $4f5d-4f$ de Eu²⁺ étant totalement autorisée, son absence nous permet donc d'en conclure que l'euporium se trouve uniquement sous le degré d'oxydation +3. Ces résultats sont en

accord avec ceux obtenus en spectroscopie Mössbauer par Ollier [8] sur des verres borosilicatés.

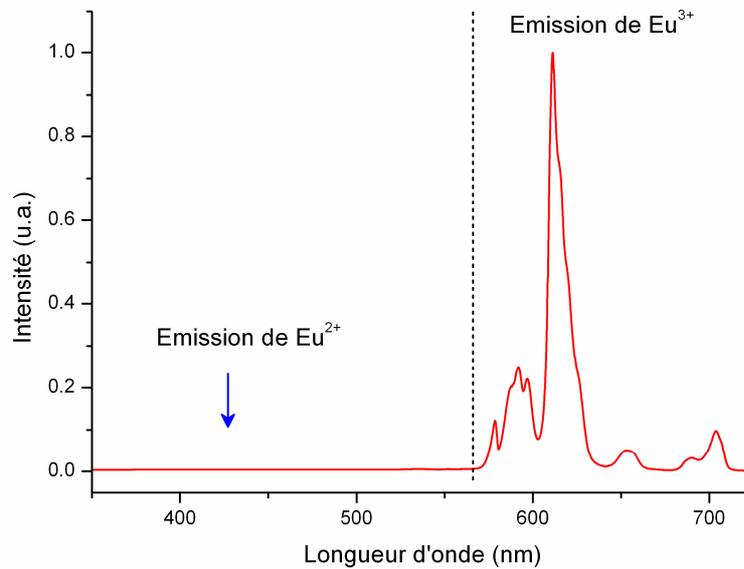


Figure 40 : spectre d'émission du verre CJ1 dopé Eu^{3+} , l'excitation est réalisée à 325 nm. La flèche bleue indique l'endroit où devrait être observée l'émission de Eu^{2+} lorsque l'euporium est présent à ce degré d'oxydation.

3.1.2 Détermination des environnements structuraux locaux de l'euporium trivalent (*Fluorescence Line Narrowing spectroscopy*)

3.1.2.a Excitations dans la bande d'absorption ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$

La figure 41 illustre un exemple de spectre d'excitation de la bande d'absorption ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ dans le verre CJ1:Eu³⁺. L'enregistrement a été réalisé à 77 K pour une émission à 612 nm (transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Le maximum d'excitation se situe à 577,8 nm. L'élargissement inhomogène observé est caractéristique de la présence de plusieurs sites pour la TR dans le verre. La distribution des environnements de l'euporium dans les verres est liée à la largeur à mi-hauteur dont la valeur (97 cm^{-1}) est du même ordre que celles observées dans des verres de types borosilicatés [8, 9].

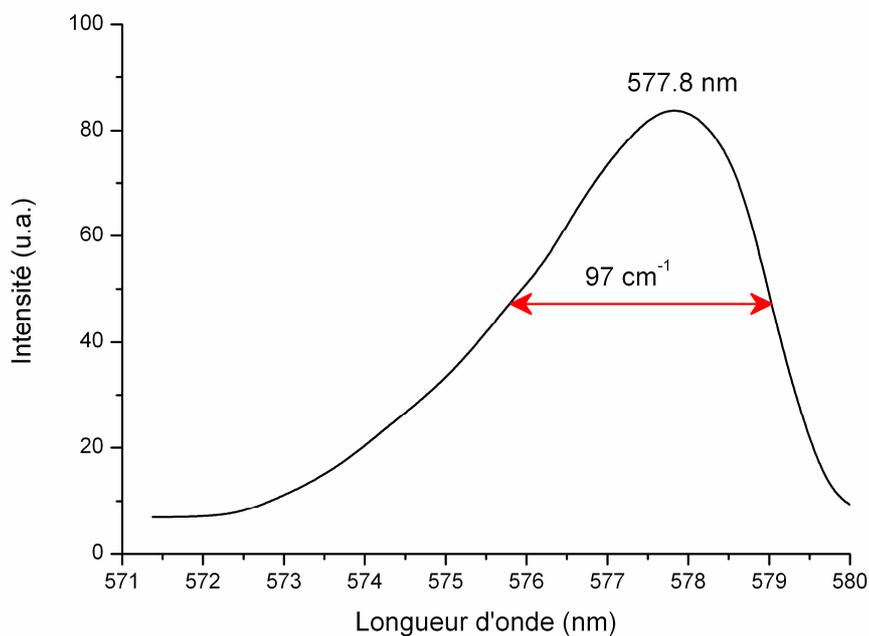


Figure 41 : Spectre d'excitation ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ d' Eu^{3+} dans le verre CJ1: Eu^{3+} enregistré à 77 K pour l'émission à 612 nm (transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

3.1.2.b Spectroscopie de luminescence par affinement de raie

Pour balayer toute la bande d'absorption ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, il est nécessaire d'utiliser un des deux types de lasers accordables disponibles au laboratoire : soit un OPO, Oscillateur Optique Paramétrique (OPO en anglais) dont la variation de longueur d'onde est obtenue grâce à un mélange de deux ondes dans un cristal non linéaire ; soit un laser à colorant, que nous avons préféré utiliser en raison de sa faible largeur de pulse (<10 ns).

Le système quantique qui donne lieu à la transition laser est un colorant organique en suspension dans du méthanol. Les colorants sont en général des molécules organiques possédant des transitions électroniques intenses dans le visible capables d'absorber mais aussi d'émettre, d'où leur coloration. Dans notre cas, il s'agit de la Rhodamine 590 (notée Rh590) de couleur jaune-orangée diluée dans de l'éthanol avec une concentration de 10^{-3} M. Le valeur 590 indique la longueur d'onde moyenne en nanomètre de la transition

laser. La rhodamine est une molécule constituée de 56 atomes et possède un grand nombre d'états vibrationnels (162). Les niveaux électroniques sont donc élargis en une bande large à cause des nombreux sous-niveaux vibrationnels. Un monochromateur monitoré permet de sélectionner de façon fine les énergies monochromatiques utilisées.

L'enregistrement des spectres d'émission a été réalisé à basse température (77 K) pour des longueurs d'onde comprises entre 570 et 580 nm par pas de 0,5 nm (figure 42). Le laser est injecté dans un microscope dédié et focalisé sur le verre par un objectif x50 selon une incidence normale, le signal de luminescence au point focal est collecté à travers le même objectif par une fibre optique qui conduit le signal au dispositif de dispersion et d'analyse. La figure 43 représente les spectres d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0$ à 2) pour 5 longueurs d'ondes. Les transitions à $J=3$ et 4 ont également été enregistrées mais n'apparaissent pas dans la figure 43 pour des raisons de clarté. Par la suite, nous nous intéresserons plus particulièrement à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ qui ne comporte que 3 sous-niveaux Stark par site alors que la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ en possède 5. Dans ce dernier cas, il est plus difficile de connaître la position exacte de chacun des sous-niveaux.

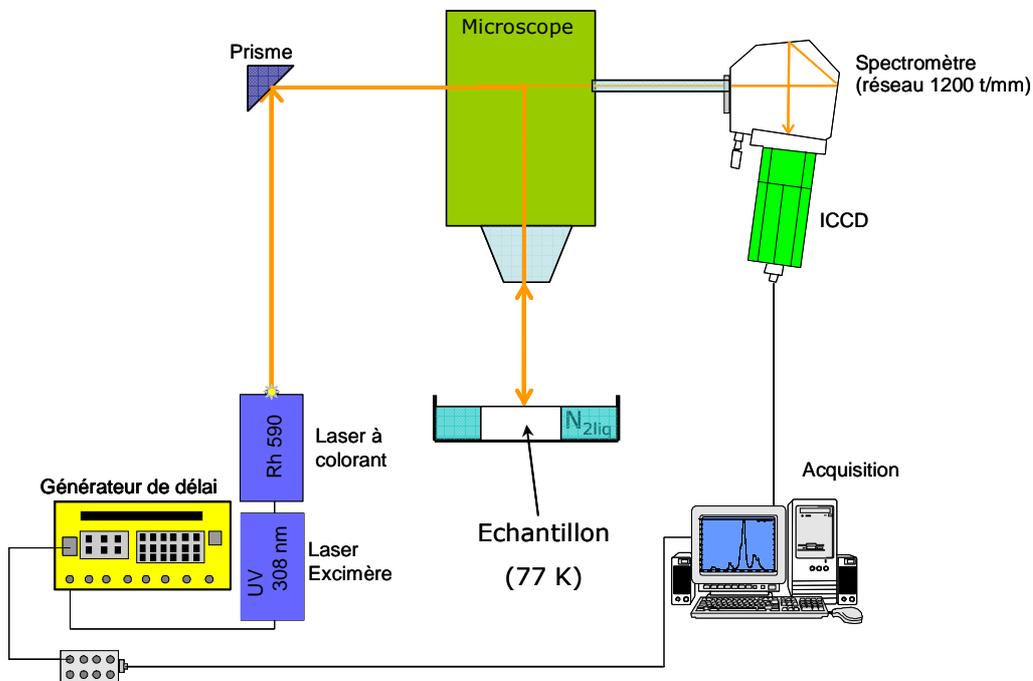


Figure 42 : Schéma du dispositif expérimental.

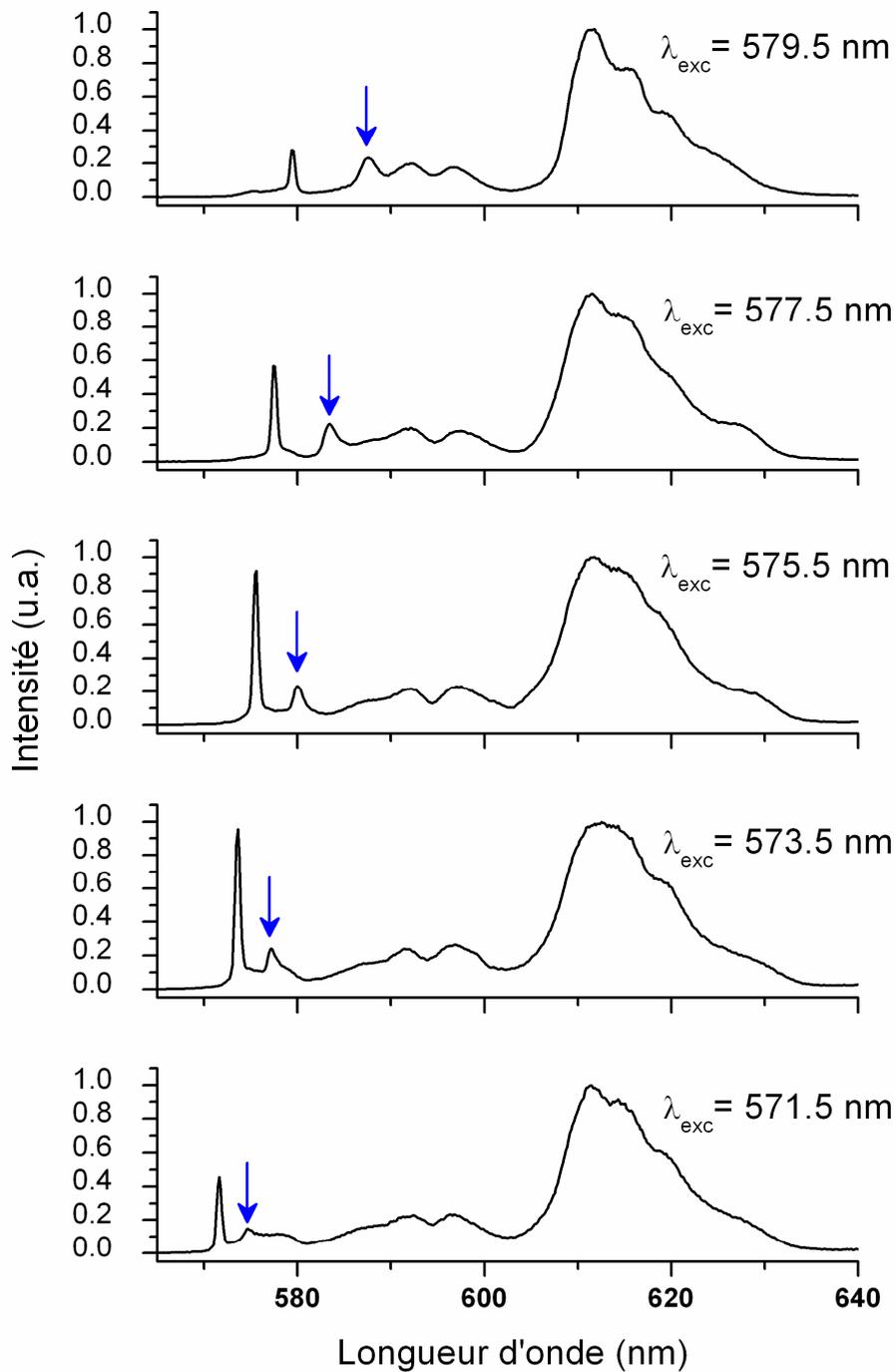


Figure 43 : Spectres d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0,1$ et 2) dans le verre CJ1:Eu $^{3+}$ enregistrés à 77 K sous différentes excitations. La flèche bleue indique le barycentre de la position des sous-niveaux Stark ε_0 de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

Nous voyons très clairement sur la figure 43 le décalage en fréquence du sous-niveau Stark le plus bas en énergie⁵ de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (indiqué par une flèche bleue sur la figure). Ce décalage est dû à une augmentation de l'amplitude du champ cristallin lors de la diminution de la longueur d'onde d'excitation (les niveaux Stark ne sont pas parallèles). Cette évolution est plus marquée pour ce sous-niveau (ε_0), le plus sensible des 3 au champ cristallin. La figure 44 présente le résultat de la déconvolution de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ1: Eu^{3+} . Le spectre d'émission est obtenu à une longueur d'onde d'excitation de 578 nm à 77 K. Les 3 composantes Stark de cette transition sont notées ε_0 (sous-niveau de plus basse énergie), ε_- et ε_+ (sous-niveaux de plus haute énergie).

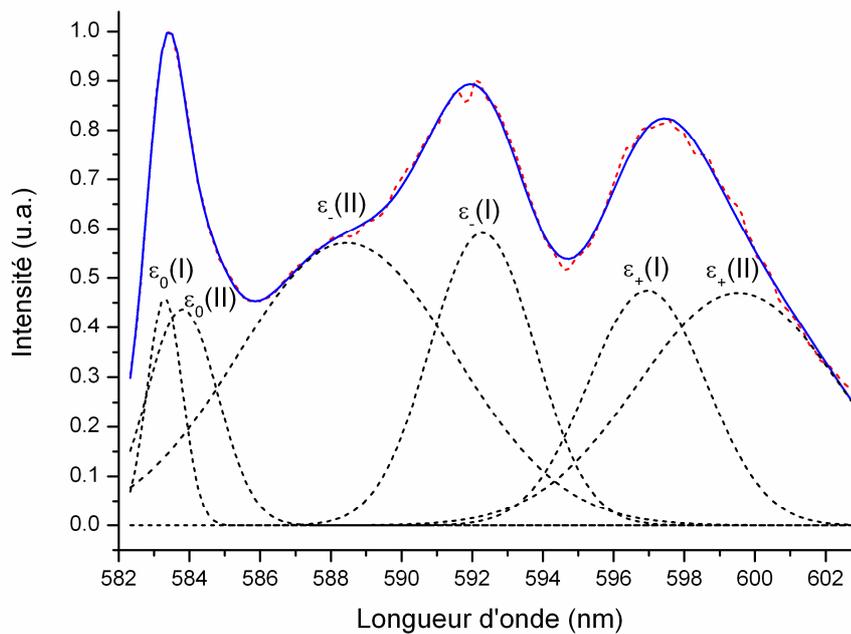


Figure 44 : Déconvolution de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de Eu^{3+} dans le verre CJ1 (excitation à 578 nm). La courbe expérimentale est représentée en pointillés rouges, le résultat de la déconvolution en traits bleus et les différentes contributions en pointillés noirs.

⁵ Sur les spectres d'émission, la valeur de l'énergie correspond à la différence entre les niveaux 5D_0 et 7F_J . En énergie absolue, le niveau énergétique le plus bas est donc celui qui a la plus petite longueur d'onde.

L'élargissement des différentes contributions et leurs formes dissymétriques ne nous permet pas de déconvoluer cette bande avec seulement 3 composantes. Seule une décomposition en 6 composantes (fonctions gaussiennes), soit trois triplets, est alors physiquement possible. Ces six contributions sont donc caractéristiques de la présence de deux types d'environnements pour l'euporium dans le verre. Afin de clarifier la notation traditionnelle des sous-niveaux Stark parmi ces deux environnements, nous avons ajouté les chiffres I et II distinguant ces deux sites.

Cependant, l'attribution des six composantes à l'existence de deux environnements [4, 10] dans le verre est assez discutée. En effet, certains auteurs expliquent autrement la dissymétrie des sous-niveaux par des transferts d'énergie entre les ions TR. Motegi *et al.* [11] ont par exemple montré, par l'intermédiaire d'un transfert d'énergie d'un phonon acoustique, la présence de diffusion dans les états excités 5D_0 mais pour des teneurs en TR beaucoup plus élevées que dans notre étude (20 % molaire). De plus, Ollier [8] a montré que la diffusion entre ions Eu^{3+} n'intervenait pas pour une concentration de 1 % molaire en TR. Belliveau *et al.* [12] attribuent la dissymétrie des bandes d'émission à des absorptions assistées par phonons : les auteurs supposent que, pour une excitation donnée, les sites de plus basses énergies peuvent être simultanément excités par des phonons, cette dissymétrie étant uniquement observable pour des longueurs d'ondes inférieures à 576 nm. Dans notre étude, la dissymétrie est présente pour des longueurs d'onde supérieures à 576 nm (figure 44), confortant l'hypothèse de deux environnements pour l'ion europium trivalent dans nos verres simplifiés.

3.1.2.c Identification des environnements locaux de Eu^{3+}

La figure 45 représente l'évolution des sous-niveaux Stark de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Les positions énergétiques des sous-niveaux ont été obtenues à partir des déconvolutions du spectre d'émission de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (figure 44).

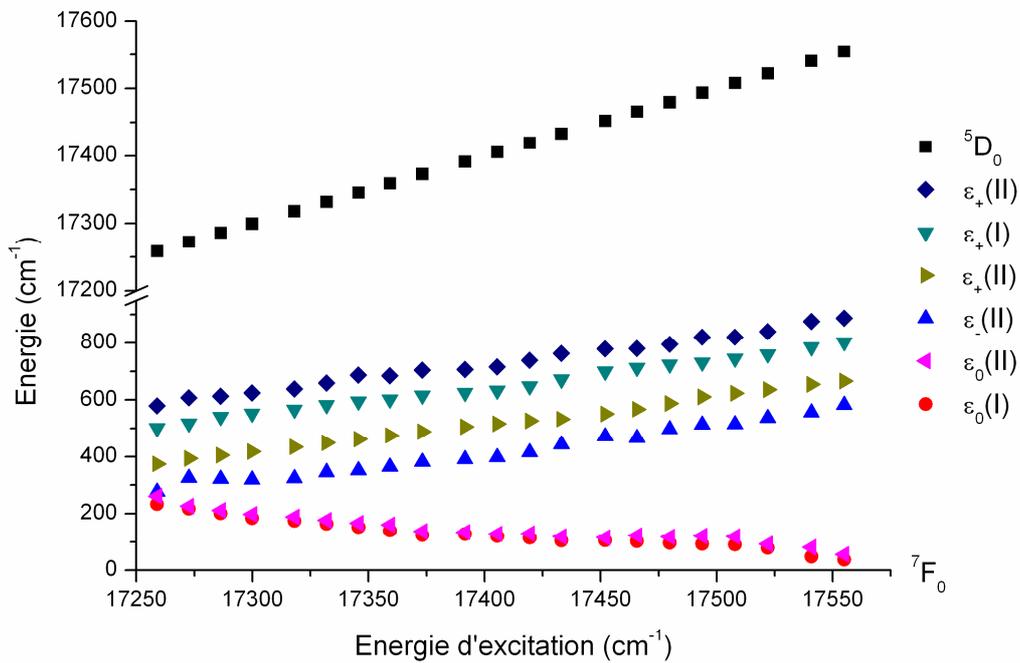


Figure 45 : Evolution des sous-niveaux Stark de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ1: Eu^{3+} en fonction de l'excitation à 77K. Le niveau 7F_0 est positionné à 0 cm^{-1} .

A partir des positions des sous-niveaux Stark de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, nous sommes capables d'identifier la nature des deux environnements de l'ion Eu^{3+} en calculant les différents paramètres de champ de ligand, puis en comparant ces valeurs avec celles de matrices amorphes étudiées dans la littérature. La théorie du champ cristallin nous amène à définir un certain nombre de paramètres appelés « paramètres de champ cristallin » (ou « de ligand » dans le cas de matrices amorphes).

- *Calcul des paramètres de champ de ligand B_{22} , B_{20} et B_2*

L'hamiltonien de champ cristallin (H_{cc}) s'écrit sous la forme d'une somme de produits de paramètres de champ cristallin B_q^k et d'harmoniques sphériques C_q^k :

$$H_{cc} = \sum_{k,q,i} B_q^k \cdot C_q^k(i), \quad (3-1)$$

Où i est compris entre 1 et le nombre N d'électrons sur la couche 4f, $k \leq 6$, q variant de $-k$ à k et :

$$C_q^k = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_q^k, \text{ avec } Y_q^k \text{ harmoniques sphériques} \quad (3-2)$$

Pour calculer les différents paramètres de champ de ligand, nous avons considéré une symétrie de type C_{2v} , qui d'après Brecher et Riseberg, est la plus haute permettant l'éclatement complet de tous les sous-niveaux Stark des transitions 5D_0 vers 7F_1 ou 7F_2 [13]. De plus, ce groupe de symétrie correspond aussi à la symétrie la plus basse pour laquelle les calculs de paramètres de champ de ligand sont facilement réalisables. Le mélange des états J n'est pas considéré puisque la séparation entre les niveaux 5D_0 et 7F_0 est grande (de l'ordre de 12000 cm^{-1}) [14].

Au final, les paramètres de champ de ligand à prendre en compte sont uniquement ceux de rang $k=2$. Notons que pour ce groupe de symétrie, les paramètres de champ de ligand sont réels. L'hamiltonien de champ cristallin défini dans l'équation (2-1) peut s'écrire alors sous la forme⁶ :

$$H_{cc} = B_{20} \cdot C_0^2 + B_{22} (C_{-2}^2 + C_2^2), \quad (3-3)$$

La diagonalisation de H_{cc} dans la base des états $|J,M\rangle$ ($J=1, M=-1, 0, 1$) permet l'obtention des énergies des sous-niveaux Stark du niveau 7F_1 :

⁶ Afin de faciliter l'écriture des formules, les paramètres de champ de ligands B_q^k seront dorénavant notés B_{kq} .

$$E(\varepsilon_0) = E_{bar} + \frac{B_{20}}{5}, \quad (3-4)$$

$$E(\varepsilon_+) = E_{bar} - \frac{B_{20}}{10} + \frac{\sqrt{6}}{10} B_{22} \quad (3-5)$$

$$E(\varepsilon_-) = E_{bar} - \frac{B_{20}}{10} - \frac{\sqrt{6}}{10} B_{22} \quad (3-6)$$

Où E_{bar} est le barycentre des sous-niveaux de 7F_1 (valeur moyenne des sous-niveaux Stark). Les paramètres de champ de ligand valent alors :

$$B_{20} = \frac{10}{3} \left(E(\varepsilon_0) - \frac{1}{2} (E(\varepsilon_+) + E(\varepsilon_-)) \right), \quad (3-7)$$

$$B_{22} = \frac{5}{\sqrt{6}} (E(\varepsilon_-) - E(\varepsilon_+)) \quad (3-8)$$

Pour comparer nos données expérimentales aux valeurs issues de la littérature, nous avons utilisé le paramètre B_2 défini par Pucker *et al* [10] comme :

$$B_2 = \sqrt{(B_{20})^2 + 2(B_{22})^2}, \quad (3-9)$$

Ces paramètres caractérisent donc l'éclatement du niveau 7F_1 . Cet éclatement est caractéristique des atomes autre que les atomes d'oxygènes entourant la TR.

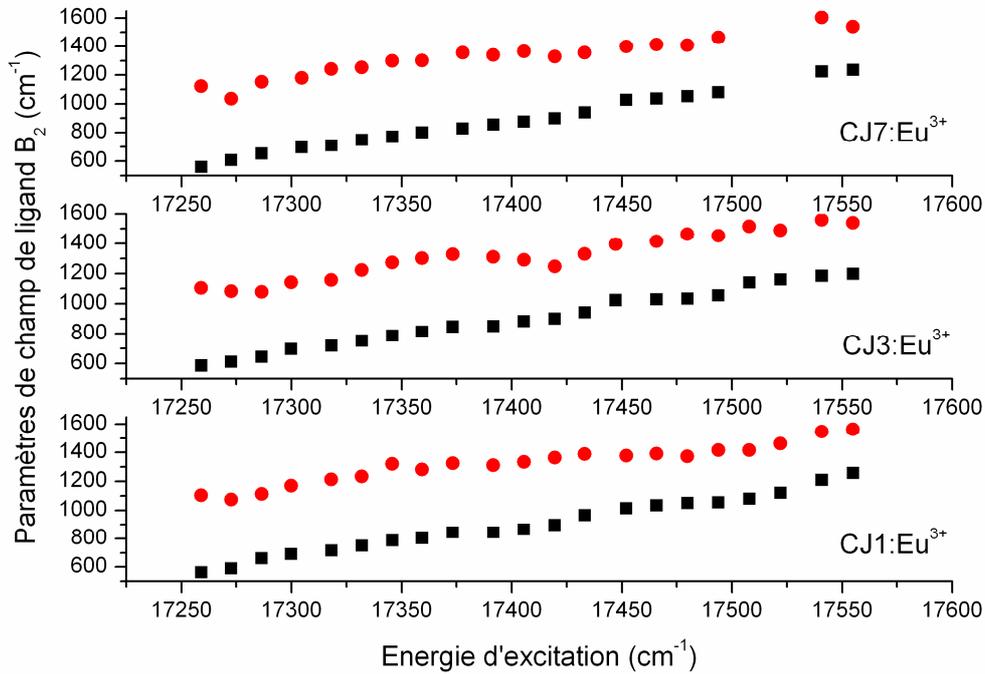


Figure 46 : Paramètres de champ de ligand B_2 en fonction de l'énergie d'excitation pour les verres CJ1, CJ3 et CJ7 dopés Eu^{3+} . Les carrés noirs définissent le premier type d'environnement, les ronds rouges le second.

La figure 46 représente l'évolution du paramètre B_2 de l'ion Eu^{3+} pour les 3 verres étudiés. Chaque point correspond à un spectre de luminescence obtenu à une longueur d'excitation donnée. Pour obtenir les énergies permettant le calcul des différents paramètres, nous avons procédé à la déconvolution en 6 composantes de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ à chaque excitation. Deux environnements sont clairement définis (points rouges et carrés noirs) pour chacun des verres simplifiés.

- *Identification des environnements de l'euporium trivalent dans CJ1, 3 et 7:Eu³⁺*

Les trois figures suivantes (figure 47, figure 48 et figure 49) représentent l'évolution du paramètre B_2 en fonction de l'excitation laser pour les 3 verres simplifiés à laquelle nous avons ajouté les domaines obtenus à partir de travaux antérieurs. Le domaine silicaté a été construit à partir de sites silicatés identifiés dans des verres de silicate de Na, Ba ou Zn [13], disilicate de Na [14], borosilicatés [10] et d'un verre de silice de référence [5]. Le domaine boraté est issu des travaux de Pucker *et al.* [10] et de Thévenet *et al.* [5]. Les

travaux de Nogami *et al.* [15] et Thévenet *et al.* [5] ont permis d'obtenir le domaine aluminaté.

C'est ainsi que pour le verre CJ1 dopé Eu_2O_3 (figure 47), le **site I est attribué à un environnement silicaté** : nos valeurs expérimentales de B_2 sont en effet du même ordre de grandeur que celles se rapportant à un environnement silicaté. **Le site II est**, quant à lui, assimilé à **un environnement boraté**.

Pour les verres CJ3: Eu^{3+} (figure 48) et CJ7: Eu^{3+} (figure 49), **le site I est toujours attribué à un environnement silicaté**. En revanche, l'identification du site II est plus délicate en raison d'un chevauchement des domaines boratés et aluminatés dans la gamme de nos mesures. Chacun des deux domaines peut donc être attribué au site II. Malgré les limites de la spectroscopie par affinement de raie, plusieurs études permettent de pencher en faveur d'un domaine riche en bore : en utilisant le néodyme trivalent, Gatterer *et al.* [1] ont en effet montré par absorption optique que la terre rare était préférentiellement entourée d'atomes de bore en second voisin pour des teneurs en TR inférieures à 5 %. Les travaux de Li *et al.* [2] indiquent aussi que la TR se trouve préférentiellement dans un environnement riche en bore pour des teneurs en Nd_2O_3 inférieures à 12 %. Néanmoins, plusieurs auteurs [15-17] ont toutefois montré que la TR compense préférentiellement les ions Al^{3+} dans les verres. Nous pouvons donc nous attendre à trouver des atomes d'aluminium près de la TR. **Le site II correspond donc soit à un environnement riche en bore, soit à un environnement boraté comprenant des ions aluminium**. A ce stade du travail, il ne nous est pas possible de privilégier une de nos deux hypothèses, mais nous apporterons des éléments de réponse dans le paragraphe 3.3 portant sur la simulation numérique de nos verres.

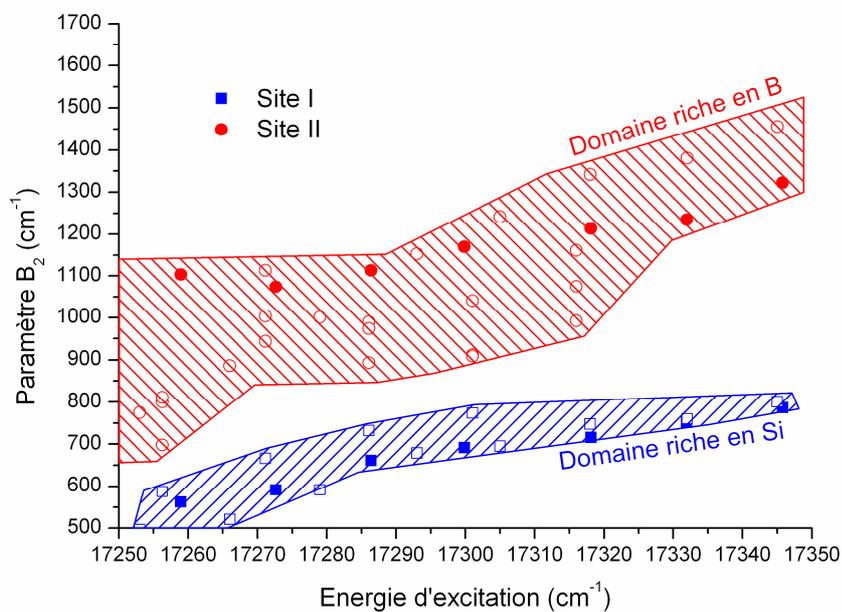


Figure 47 : Détermination de l'environnement local de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ1: Eu^{3+} . Les symboles pleins correspondent aux valeurs expérimentales de ce travail, les creux à des valeurs de la littérature.

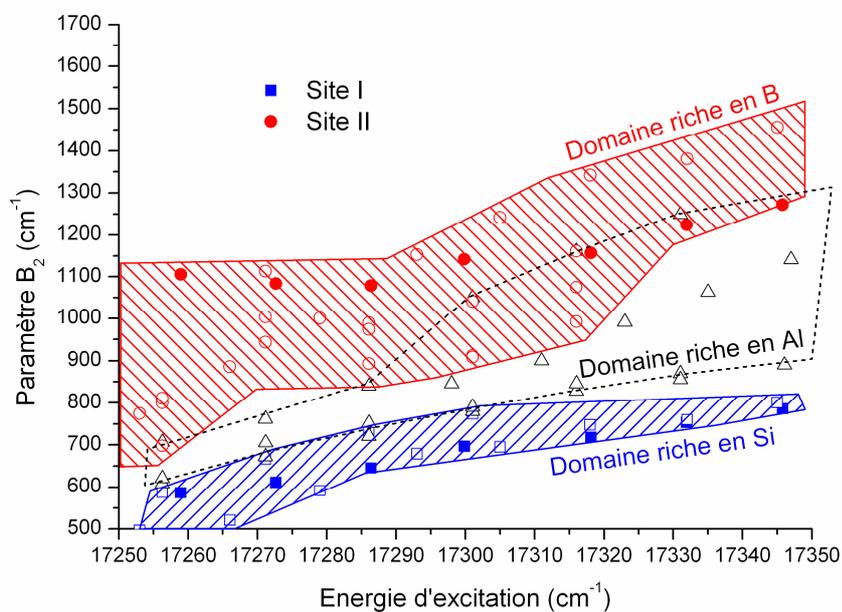


Figure 48 : Détermination de l'environnement local de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ3: Eu^{3+} . Les symboles pleins correspondent aux valeurs expérimentales de ce travail, les creux à des valeurs de la littérature.

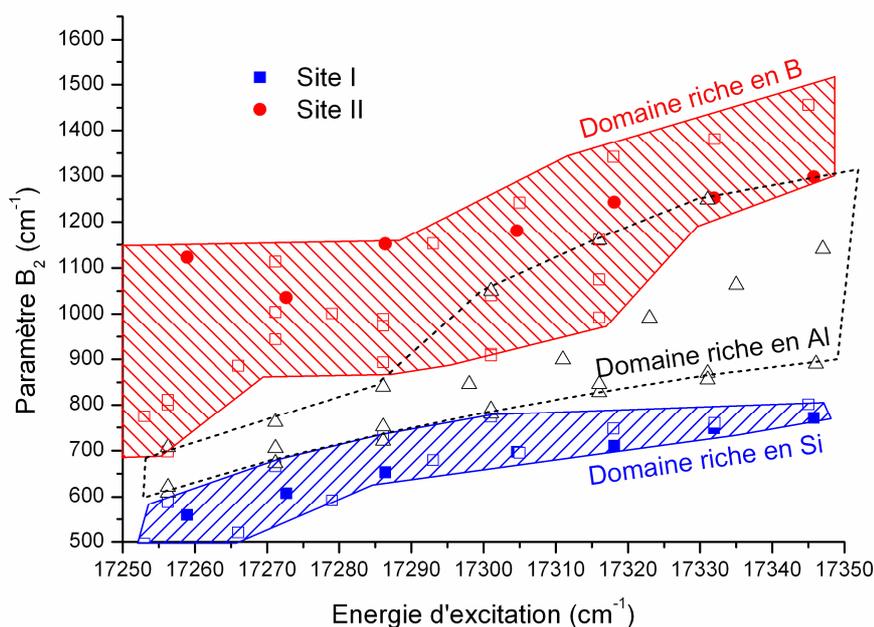


Figure 49 : Détermination de l'environnement local de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ7:Eu^{3+} . Les symboles pleins correspondent aux valeurs expérimentales de ce travail, les creux à des valeurs de la littérature.

3.2 Verres irradiés

3.2.1 XANES au seuil K du silicium

Les spectres d'absorption ont été acquis sur la ligne LUCIA de SOLEIL à SLS en Suisse, avec pour objectif l'étude de l'effet de l'implantation à l'hélium et à l'or sur l'environnement à courte et moyenne distance du silicium au sein du verre CJ1. La figure 50 illustre les spectres d'absorption de rayon X au seuil K du Si (1838,9 eV) sur les différents polymorphes de SiO_2 . La zone de 1850 à 1890 eV montre des contributions différentes pour chaque structure à moyenne distance (figure 50), c'est-à-dire au delà du tétraèdre SiO_4 confirmant une certaine sensibilité de la spectroscopie XANES à l'ordre à moyenne distance.

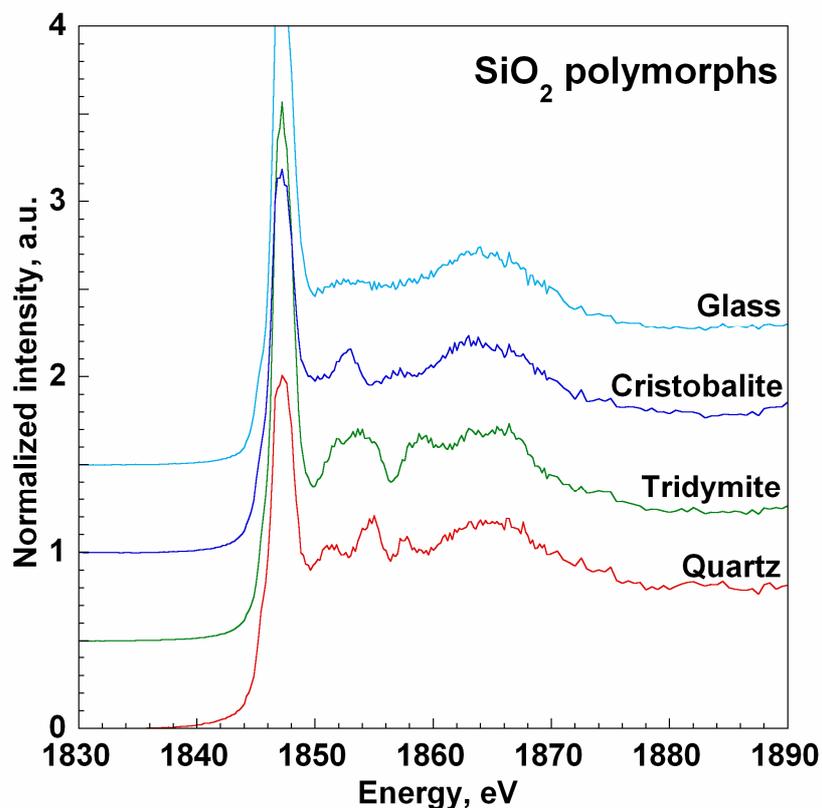


Figure 50 : Spectres d'absorption de rayon X au seuil K de Si obtenus à température ambiante sur des échantillons de silice de références en poudres.

Rappelons ici quelques contraintes liées aux irradiations : faible épaisseur de la surface de travail (1,5 μm pour les implantations or et 5 μm pour les ions hélium), très faible profondeur de pénétration des rayons X au seuil des éléments légers, difficulté de limitation de la zone sondée à une couche superficielle. Le programme Hephaestus permet de calculer la profondeur de pénétration du rayonnement X en fonction de la composition chimique et de la densité du matériel à partir de la base de données d'Elam *et al.* [18]. La profondeur sondée obtenue pour le verre CJ1 à 1850 eV est de l'ordre de 2,5 μm et représente par définition l'absorption de 63% du rayonnement ($1/e$).

Dans cette étude, les spectres ont été obtenus par fluorescence de rayon X. A l'absorption se rajoutent des phénomènes d'auto-absorption dans le cas de composé très riche en élément étudié. Le programme Athena propose une correction d'auto-absorption et un profil de pénétration du signal dans l'échantillon. Ce phénomène est très sensible

aux angles d'incidence et de collecte des rayons X. Dans notre expérience, l'angle de collecte était de 17° par rapport à une incidence normale. Avec cette géométrie, les profondeurs atteintes autour du seuil d'absorption à 1847 eV ($5,8 \text{ \AA}^{-1}$) sont de l'ordre de $2,23 \mu\text{m}$ (figure 51). Nous avons donc très majoritairement sondé la zone irradiée de nos échantillons.

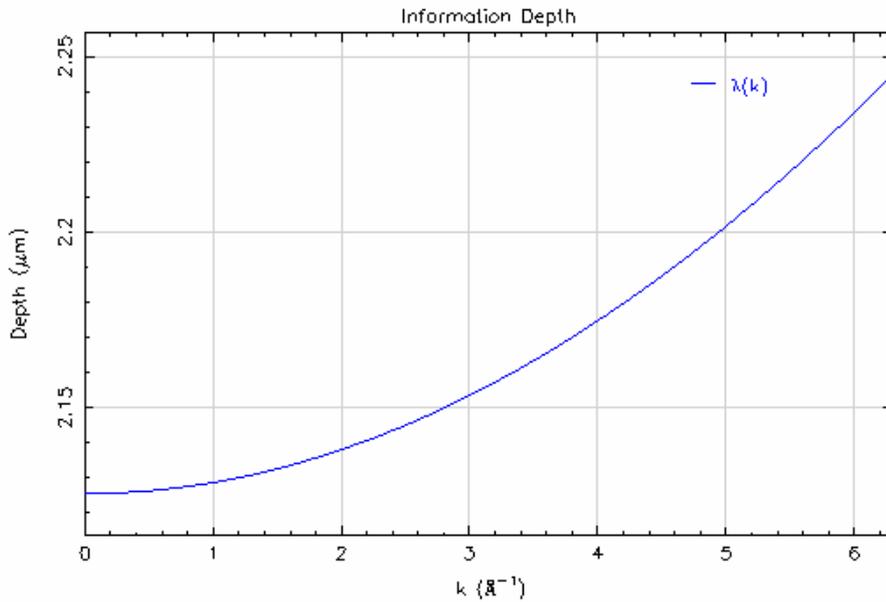


Figure 51 : Information sur les profondeurs utilisées pour réaliser la correction d'auto-absorption.

Les spectres obtenus, reportés dans la figure 52, ont tous été normalisés et corrigés de l'auto-absorption. Aucune modification n'est observable entre les verres quelle que soit la fluence. En comparant uniquement le verre initial CJ1 non irradié et le verre de SiO_2 de la figure 50, il est frappant de voir qu'ils sont très similaires. Seule une contribution à 1853 eV présente dans le verre de silice SiO_2 est absente dans le cas du verre CJ1. Cette observation démontre qu'il y a peu d'organisation des tétraèdres SiO_4 dans notre verre de départ non irradié.

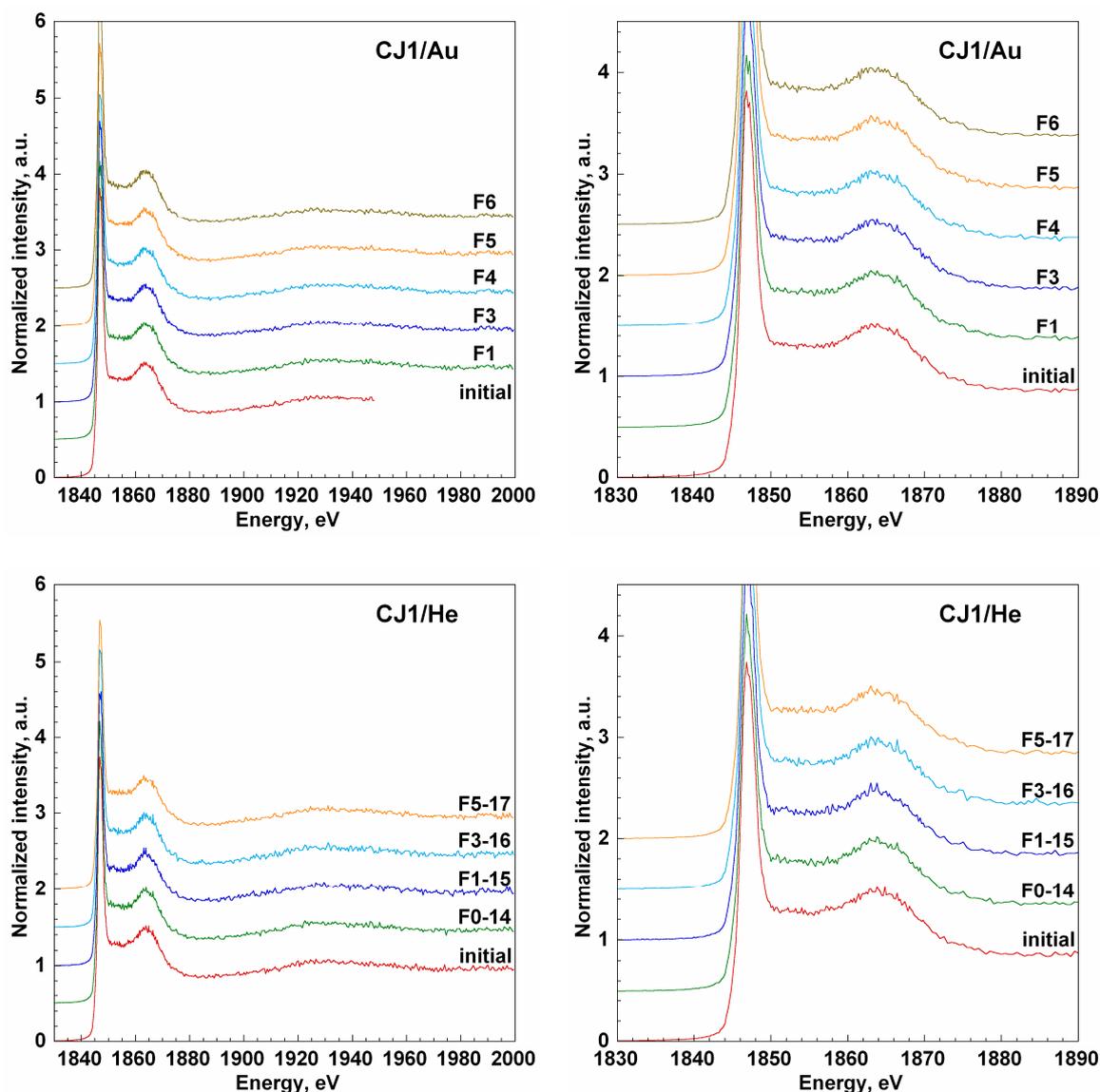


Figure 52 : Spectres d'absorption de rayon X au seuil K de Si pour les verres CJ1 implantés avec des ions or ou hélium. Les spectres de droite représentent un agrandissement de la zone principale des spectres d'absorption. Dans le cas de l'Hélium est rappelé le flux d'irradiation en $\text{Log}(\text{atomes cm}^{-2})$ après les fluences F.

Le désordre chimique autour des tétraèdres SiO_4 est suffisant pour que la structure à moyenne distance ne soit plus discernable par XANES au seuil K du Si. La constance des spectres démontre que l'irradiation du verre CJ1 n'a qu'une très faible influence sur le tétraèdre SiO_4 et son agencement. Un traitement plus poussé comme celui proposé par Poe *et al.* [19] est envisageable. En effet, ces auteurs ont montré un élargissement de 1 eV

de la contribution à 1867 eV pour une densification totale de 17 % du verre de silice. Ici, le gonflement est au maximum de 3 % (chapitre 2), par analogie la variation de largeur attendue serait donc de 0,2 eV, c'est-à-dire non discernable du bruit expérimental. Il est donc cohérent qu'aucune modification significative n'ait pu être mise en évidence.

Même si le XANES peut être considéré comme une méthode d'investigation structurale à moyenne distance (figure 50) au seuil K du silicium, nous montrons que dans notre étude les variations induites par l'irradiation interviennent au delà de son domaine de sensibilité. La spectroscopie Raman et de luminescence sont donc plus pertinentes pour examiner les modifications structurales associées aux irradiations.

3.2.2 Microluminescence

- *Verres dopés Nd³⁺*

Malgré l'absence de différence dans les spectres d'émission du néodyme trivalent dans nos trois verres simplifiés sains, nous avons tenter d'apprécier l'évolution de son environnement en fonction de la fluence d'implantation.

Les échantillons CJ1, 3 et 7 dopés Nd³⁺ ont été implantés en ions or aux fluences F2, F4 et F6. La figure 53 illustre un exemple de l'évolution du spectre d'émission du néodyme dans le verre CJ1. Les spectres ont été enregistrés à 300 K sous une excitation à 514 nm. Le verre sain est représenté sur la figure par la notation « F0 ». Cette notation sera valable pour l'ensemble des spectres de microluminescence (figure 53 à figure 56). Encore une fois, aucune modification n'est observable dans les verres dopés néodyme. Gatterer *et al.* [1] ont montré que le néodyme se place préférentiellement dans un environnement boraté pour des concentrations en Nd₂O₃ inférieures à 12 % en étudiant la transition hypersensible ⁷ 4I_{9/2} → ⁴ G_{5/2}, ² G_{7/2} par absorption, positionnée dans le domaine visible. Dans notre étude, les transitions principalement observées ne sont pas hypersensibles puisque nous avons ΔJ = 3. La détection de la transition hypersensible dans nos verres est difficile puisque son intensité maximum est plus faible d'un facteur

⁷ Rappelons que pour qu'une transition soit hypersensible, elle doit satisfaire les règles de sélection suivantes : ΔS = 0, ΔL ≤ 2 et ΔJ ≤ 2 [20].

10^2 que celle de la transition ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ mais aucun élargissement ou décalage n'apparaît sur cette transition. **Nous pouvons donc en conclure que l'environnement de la TR n'est pas drastiquement modifié par l'implantation ionique.**

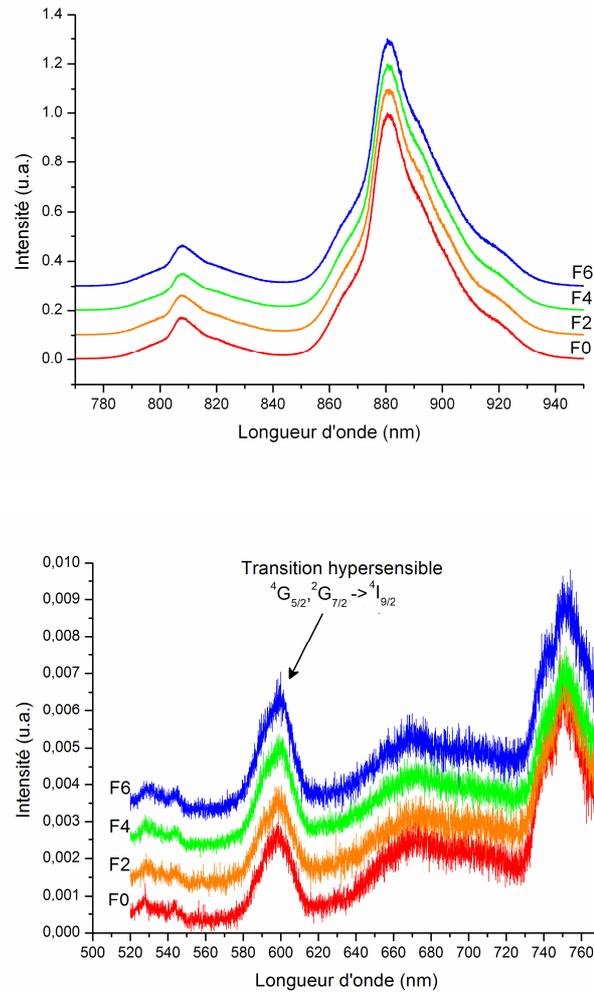


Figure 53 : Evolution du spectre d'émission de l'ion Nd³⁺ dans le verre CJ1:Nd³⁺ en fonction de la fluence (enregistré sous une excitation de 514 nm, 300 K). Spectres du graphique du haut : transitions ${}^4F_{5/2}$ (880 nm), ${}^4F_{3/2}$ (807 nm) \rightarrow ${}^4I_{9/2}$.

• Verres dopés Eu^{3+}

Les spectres d'émission de Eu^{3+} dans les verres CJ1: Eu^{3+} (figure 54), CJ3: Eu^{3+} (figure 55) et CJ7: Eu^{3+} (figure 56) ont été enregistrés dans les mêmes conditions que pour les verres dopés Nd^{3+} . Les spectres d'émission de Eu^{3+} des différentes figures représentent les transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ avec $J=0$ à 2.

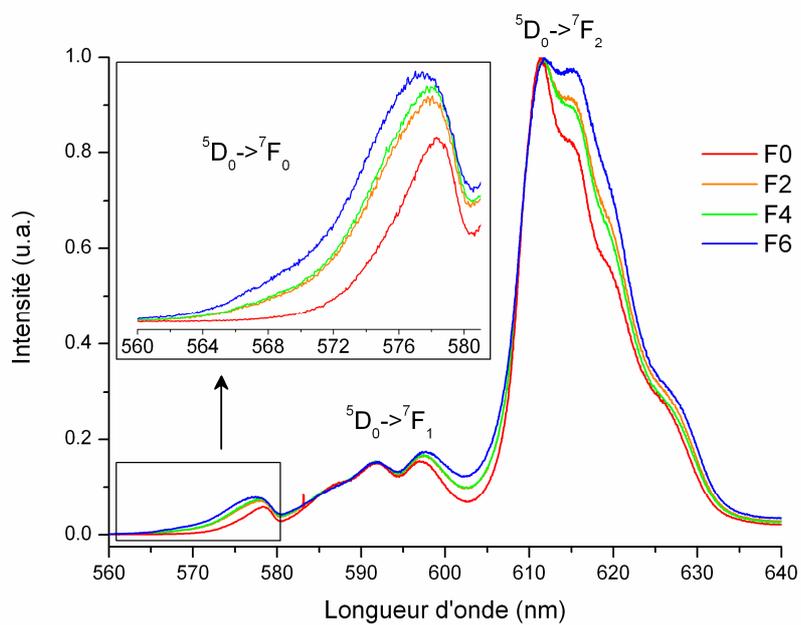


Figure 54 : Evolution du spectre d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ1: Eu^{3+} en fonction de la fluence d'implantation en ions or (enregistré sous une excitation de 514 nm, 300 K).

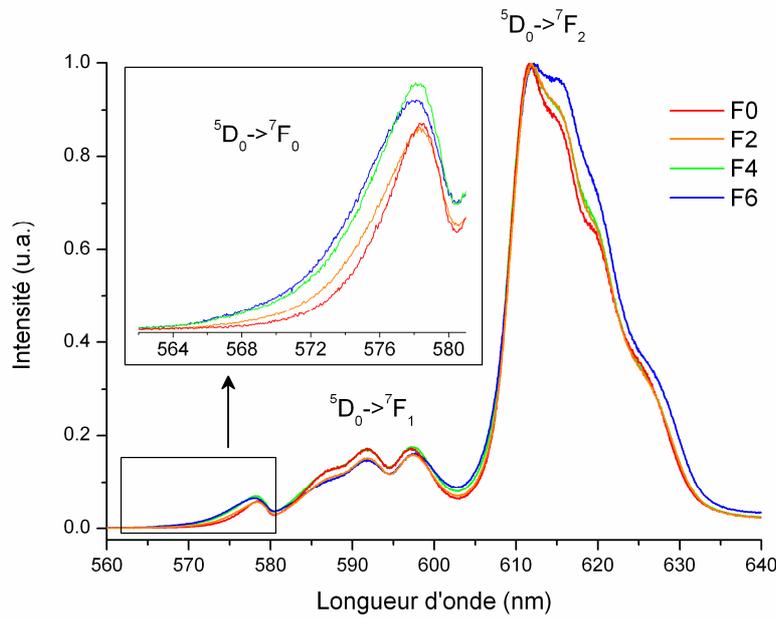


Figure 55 : Evolution du spectre d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ3:Eu^{3+} en fonction de la fluence en ions or (enregistré sous une excitation de 514 nm, 300 K).

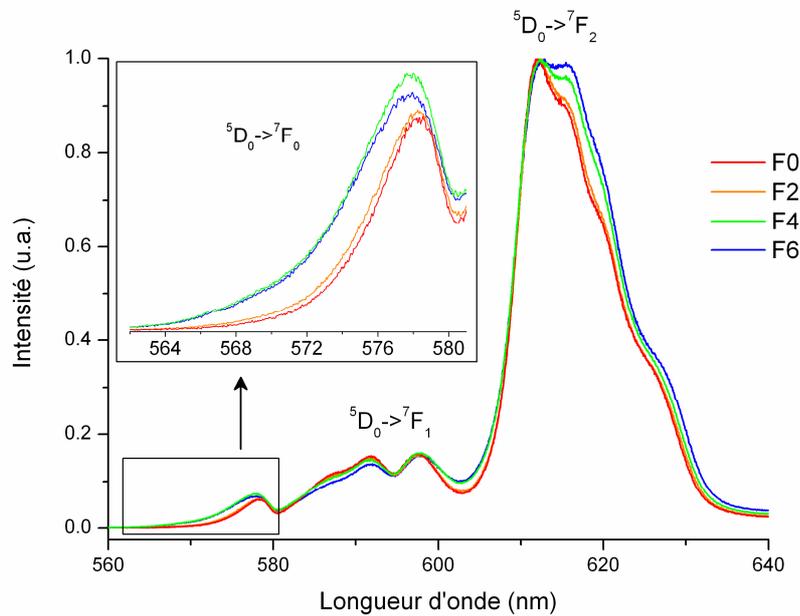


Figure 56 : Evolution du spectre d'émission de l'ion Eu^{3+} dans le verre CJ7:Eu^{3+} en fonction de la fluence d'implantation en ions or (enregistré sous une excitation de 514 nm, 300 K).

Plusieurs effets dus à l'implantation ionique sont visibles sur les 3 figures précédentes. Nous notons tout d'abord une augmentation de la contribution de certains sous-niveaux Stark au sein de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ainsi qu'un élargissement de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Cette dernière sera traitée de manière plus détaillée par spectroscopie FLN dans le paragraphe suivant. La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, relativement complexe (2x5 sous-niveaux Stark) est écartée en raison de sa mauvaise résolution bien qu'elle fût étudiée par Brecher et Riseberg [13]. La transition à zéro phonon (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) présente un élargissement important en fonction de la fluence. La largeur à mi-hauteur de cette transition est tracée sur la figure 57 en fonction de la fluence d'implantation et ce pour les 3 verres dopés Eu^{3+} étudiés. Les variations de largeur à mi-hauteur entre les différents verres peuvent être expliquées par leurs différences de composition chimique. En effet, si l'on suppose que Ca^{2+} crée uniquement des oxygènes non pontants en raison d'une importante force de champ [21], que la TR agit préférentiellement comme un compensateur de charge pour Al^{3+} [15-17], que Zr^{4+} est compensé par les ions Na^+ , nous pouvons alors déduire un classement de nos verres en terme de dépolymérisation croissante de la manière suivante : $\text{CJ1:Eu}^{3+} \rightarrow \text{CJ7:Eu}^{3+} \rightarrow \text{CJ3:Eu}^{3+}$. En supposant que plus le verre est dépolymérisé, plus la TR peut imposer son environnement, nous pouvons ainsi en déduire que la distribution des environnements locaux autour de Eu^{3+} devient de plus en plus étroite. La largeur à mi-hauteur de la transition à zéro phonon est donc de plus en plus faible lorsque le taux de dépolymérisation augmente (cas des verres non implantés : 94 cm^{-1} pour CJ1:Eu^{3+} , 85 cm^{-1} pour CJ7:Eu^{3+} et 75 cm^{-1} pour CJ3:Eu^{3+}).

Remarquons enfin que la forme de l'évolution de la largeur à mi-hauteur rappelle l'évolution observée pour les mesures de dureté, de gonflement et de spectroscopie Raman bien que le palier à partir de F4 observé précédemment soit moins marqué dans ce cas précis.

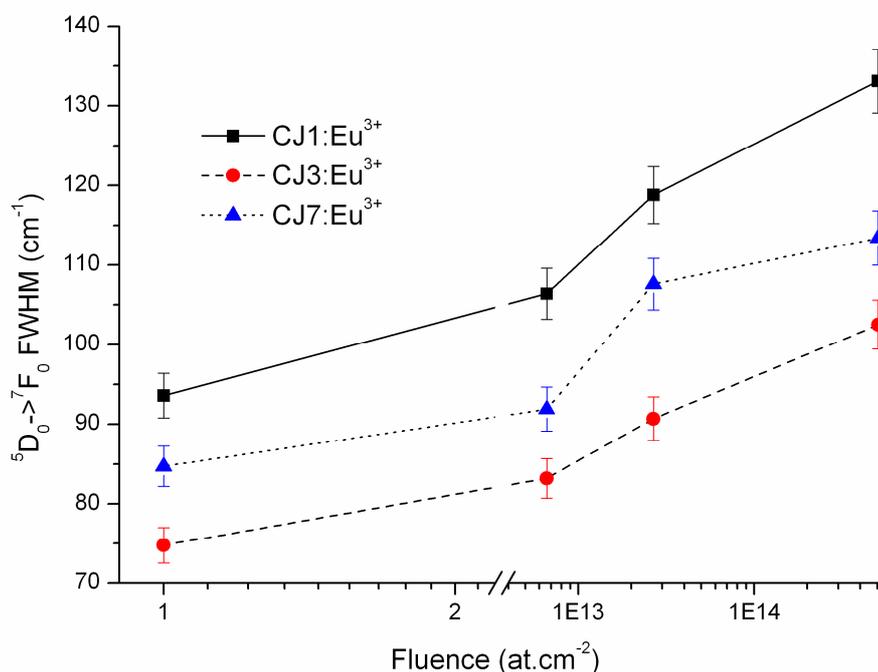


Figure 57 : Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ en fonction de la fluence d'implantation en ions or.

Les échantillons non implantés sont placés arbitrairement à la dose de 1 at.cm⁻².

L'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la transition peut avoir deux origines :

- soit le nombre de types d'environnements différents augmente en fonction de la fluence,
- soit la distribution des environnements de chaque type augmente.

Notons que ces deux hypothèses ne sont toutefois pas incompatibles. En outre, nous avons vu que les valeurs du rapport d'asymétrie augmentent en fonction de la fluence (tableau 3-1). D'après les travaux d'Ollier [8], ce comportement confirmerait que les environnements locaux de la TR sont de plus en plus distordus (cohérent avec la 2^{ème} hypothèse), mais l'augmentation de R peut aussi être attribuée à une variation de la longueur des liaisons Eu-O c'est-à-dire à une modification de la force de champ de ligand

(cohérent avec la 1^{ère} hypothèse). Ce n'est uniquement en calculant les paramètres de champ de ligand que nous pourrions privilégier une des deux hypothèses énoncées ci-dessus.

	F0	F2	F4	F6
CJ1:Eu ³⁺	5.72	5.76	5.89	6.25
CJ3:Eu ³⁺	5.73	6,04	6,46	6.92
CJ7:Eu ³⁺	5.73	5,66	5.88	6.51

Tableau 3-1 : Evolution du rapport d'asymétrie R en fonction de la fluence pour les trois verres simplifiés.

3.2.3 Détermination des environnements structuraux locaux de l'ion Eu³⁺ dans le verre CJ1:Eu³⁺ implanté à l'or

La détermination des environnements locaux d'Eu³⁺ dans les verres implantés a suivi le même protocole que pour les verres sains. La méthode d'acquisition des spectres de luminescence a cependant été sensiblement modifiée afin de sonder uniquement la zone implantée (figure 58). L'originalité du montage consiste à injecter le laser par la tranche préalablement polie de l'échantillon. La différence d'indices entre les zones implantées et saines permet de guider le laser uniquement dans la couche implantée. Le signal de luminescence spécifique de cette dernière est collecté selon la normale à la surface par une fibre optique accolée à la fenêtre du cryostat. La principale difficulté consiste à régler manuellement la position de l'objectif afin d'obtenir le point focal du laser le plus proche de la tranche de l'échantillon.

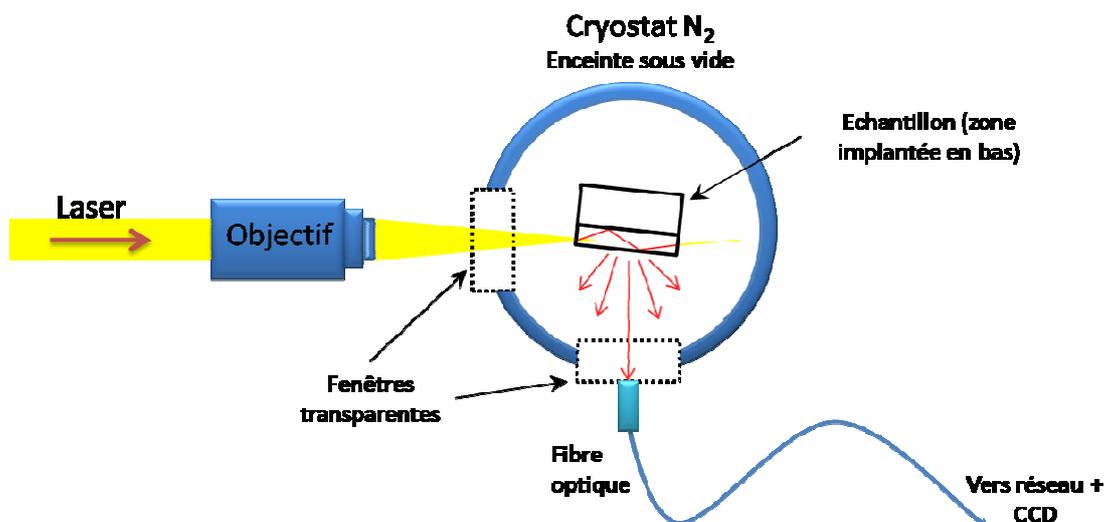


Figure 58 : Schéma explicatif du montage expérimental vu du haut pour l'acquisition des spectres d'émission de Eu^{3+} dans les verres simplifiés implantés.

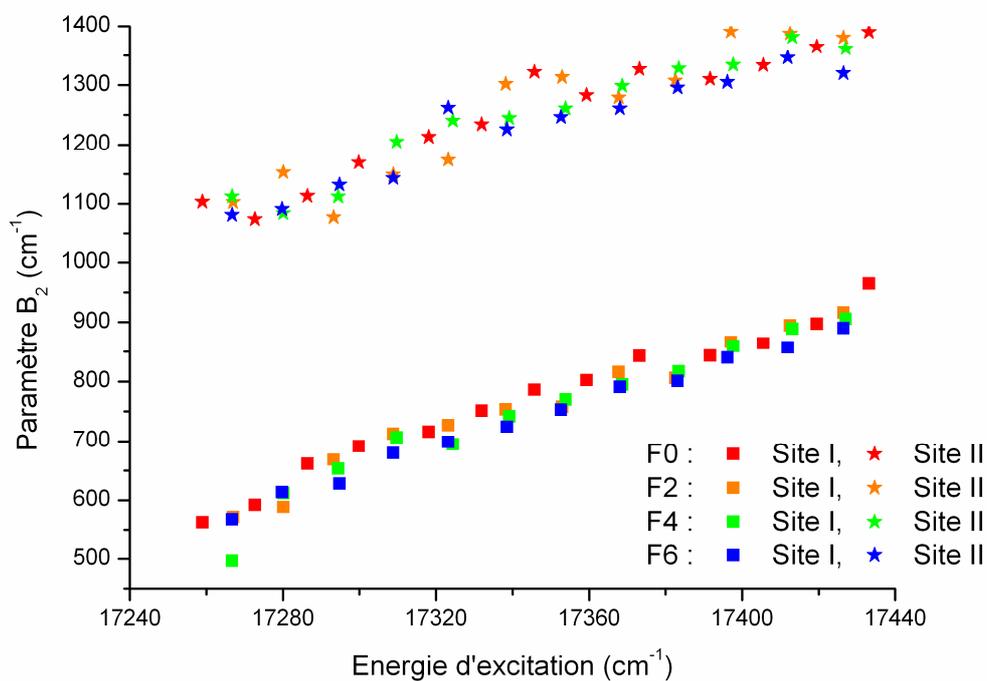


Figure 59 : Evolution du paramètre B_2 en fonction de la fluence dans le verre CJ1:Eu³⁺.

Comme l'indique la figure 59, aucun nouveau type d'environnement n'apparaît lors de l'implantation ionique : l'évolution des deux sites dans les verres implantés est identique à celle des sites correspondant au verre sain. L'élargissement de la largeur à mi-hauteur de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ observé précédemment (figure 57) est donc caractéristique d'une plus grande distribution des sites des ions Eu^{3+} à l'intérieur de chaque type d'environnement (silicaté et boraté ou silicaté et mixte Al/B).

Les mesures de spectroscopie par affinement de raie ont montré la présence de deux sites distincts pour l'euporium trivalent dans les matrices aluminoborosilicatées. Pour le verre à 3 oxydes (CJ1:Eu³⁺), les deux environnements sont attribués à un site silicaté et à un site riche en bore. Les verres CJ3:Eu³⁺ et CJ7:Eu³⁺ possèdent un environnement silicaté et un dont l'attribution est plus délicate (riche en B ou mixte Al/B). Les implantations ioniques ne créent pas de nouveaux environnements mais distordent ceux déjà présents dans les verres sains (augmentation de R, élargissement de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$).

Des calculs de dynamique moléculaire vont désormais nous permettre de préciser le deuxième environnement dans les verres CJ3 et 7 dopés Eu^{3+} et étudier la structure locale de l'euporium dans ces verres simplifiés.

3.3 Simulations de spectres de luminescence par dynamique moléculaire

La simulation des spectres d'émission de l'euporium trivalent dans les verres simplifiés s'organise en deux temps. Tout d'abord, les positions atomiques de la structure de la matrice vitreuse dopée par les ions Eu^{3+} sont obtenues à partir d'un calcul de dynamique moléculaire (DM). En complément de ces positions atomiques, la DM nous donne aussi les coordinences des atomes d'euporium, leur distance aux atomes d'oxygène (1^{ers} voisins) ainsi que l'environnement local (identification des 2^{nds} voisins) et les fonctions de distributions radiales des éléments présents dans les verres simulés. C'est à partir de ces positions atomiques simulées que sont ensuite calculés les spectres d'émission. Les

paramètres de champ de ligand, nécessaires au calcul des probabilités et des intensités des transitions radiatives, sont quant à eux calculés à partir de ces positions.

3.3.1 Simulations par dynamique moléculaire

Le principe des calculs de dynamique moléculaire est expliqué en détail dans l'annexe 2. Les constantes relatives aux potentiels d'interactions décrites ci-dessous font donc référence aux équations de l'annexe.

3.3.1.a Verres simplifiés simulés

- *Choix des paramètres*

Afin de conserver les compositions de nos verres dopés Eu^{3+} définies au chapitre, nous avons d'abord déterminé le nombre d'atomes de chaque espèce dans une boîte de simulation de 9000 atomes. Le tableau 3-2 rapporte ces compositions en nombre d'atomes.

	<i>CJ1:Eu³⁺</i>	<i>CJ3:Eu³⁺</i>	<i>CJ7:Eu³⁺</i>
Nombre de Si	1809 (20,1)	1621 (18,0)	1653 (18,4)
Nombre de O	5463 (60,7)	5421 (60,2)	5462 (60,7)
Nombre de B	927 (10,3)	864 (9,6)	880 (9,8)
Nombre de Na	747 (8,3)	681 (7,6)	695 (7,7)
Nombre de Al	-	206 (2,3)	210 (2,3)
Nombre de Ca	-	154 (1,7)	-
Nombre de Zr	-	-	47 (0,5)
Nombre de Eu	54 (0,6)	53 (0,6)	53 (0,6)
Côté de la boîte de simulation (Å)	48,335	47,945	48,600
Densité (g/cm ³)	2,554	2,669	2,566

Tableau 3-2 : Composition des verres simplifiés dopés Eu^{3+} pour une boîte de simulation contenant 9000 atomes. Les nombres entre parenthèses correspondent aux pourcentages par rapport au nombre total d'atomes de la cellule de simulation.

interaction	ρ (Å)	A (eV)	C (eV.Å ⁶)	D (eV.Å ⁸)
Si-Si	0.29	876.03	-	-
Si-O	0.33	1045.07	-	-
Si-B	0.29	353.46	-	-
Si-Na	0.29	903.62	-	-
Si-Zr	0.29	2679.34	-	-
Si-Al	0.29	956.49	-	-
Si-Ca	0.29	4000.94	-	-
Si-Eu	0.29	-	-	-
O-O	0.35	369.32	-	-
O-B	0.29	800	-	-
O-Na	0.32	2996.25	453.71	544.48
O-Zr	0.29	4619.23	-	-
O-Al	0.29	1725.28	-	-
O-Ca	0.29	8974.41	540.02	884.33
O-Eu	0.19	52360.55	1553.21	7141.45
B-B	0.29	126.77	-	-
B-Na	0.29	392.62	-	-
B-Zr	0.29	1081.02	-	-
B-Al	0.29	394.49	-	-
B-Ca	0.29	1691.14	-	-
B-Eu	0.29	-	-	-
Na-Na	0.29	882.40	-	-
Na-Zr	0.29	2763.67	-	-
Na-Al	0.29	971.41	-	-
Na-Ca	0.29	3990.76	-	-
Na-Eu	0.29	-	-	-
Zr-Zr	0.29	8194.76	-	-
Zr-Al	0.29	2925.47	-	-
Zr-Ca	0.29	12236.58	-	-
Zr-Eu	0.29	-	-	-
Al-Al	0.29	1039.70	-	-
Al-Ca	0.29	4326.78	-	-
Al-Eu	0.29	-	-	-
Ca-Ca	0.29	17899.50	-	-
Ca-Eu	0.29	-	-	-
Eu-Eu	0.29	-	-	-

Tableau 3-3 : Récapitulatif des potentiels d'interaction utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire.

Les paramètres A , ρ , C et D des potentiels à deux corps (équation A.9 de l'annexe 2) sont définis dans le tableau 3-3 pour tous les types d'interactions dans nos verres. La détermination des paramètres pour le potentiel Eu-O a été optimisée afin d'obtenir des distance Eu-O cohérentes avec les mesures EXAFS ($d_{Eu-O} = 2,35 \pm 0,02 \text{ \AA}$ - figure 60) et des coordinences de l'ordre de 8-9 pour l'ion europium trivalent.

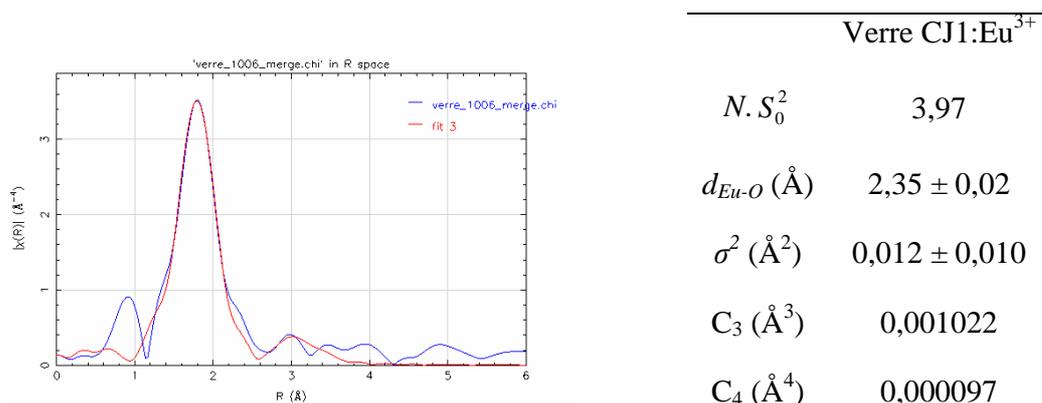


Figure 60 : a. Transformée de Fourier du spectre EXAFS $k^3\chi(k)$ au seuil L_{III} de l'europium du verre CJ1:Eu³⁺ (à gauche). b. Résultats de l'analyse du spectre EXAFS (à droite).

Pour obtenir un verre à température ambiante dans les conditions normales, la vitesse de trempe est traditionnellement fixée à 10^{14} K.s^{-1} et le pas d'intégration à 1 fs. Pour la vitesse de trempe 10^{14} K.s^{-1} , l'ensemble des verres a été obtenu après un calcul incluant 87000 pas. Nous détaillerons ultérieurement les modifications apportées aux paramètres pour des vitesses de trempes différentes ou pour les verres simplifiés implantés (paragraphes 3.3.1.b et 3.3.1.c).

• Analyse de la structure

La figure 61 représente l'évolution de la température du verre CJ1:Eu³⁺ pendant le calcul de la structure. Le calcul de dynamique moléculaire se décompose en 3 phases distinctes : la première phase consiste à obtenir un équilibre à haute température (4000-6000 K) du verre (forme liquide - zone 1). Ensuite, le verre subit une trempe thermique à une vitesse fixée (zone 2). La troisième phase (zone 3) consiste à réaliser une relaxation à température ambiante pour supprimer les contraintes résiduelles dans le verre.

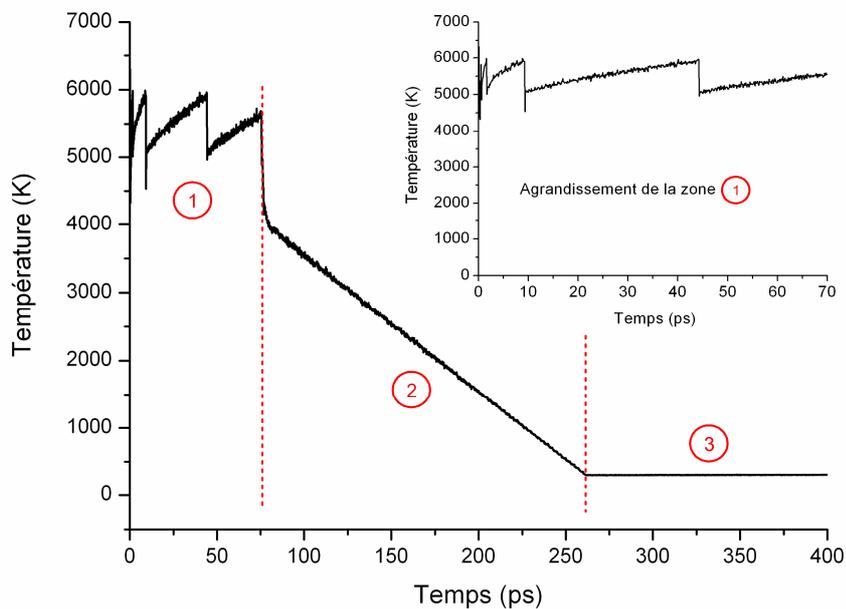


Figure 61 : Profil d'évolution simulé de la température du verre CJ1:Eu³⁺ en fonction du temps.

① : équilibre à haute température du verre, ② : trempe thermique, ③ : relaxation à température ambiante.

L'évolution de la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la boîte de simulation, illustrée sur la figure 62 pour le verre CJ1:Eu³⁺, est importante puisqu'elle nous oblige à ajuster la taille de la cellule pour avoir une différence de pression nulle, condition permettant d'obtenir un verre simulé le plus proche de la réalité.

Nous avons représenté sur la figure 63, la valeur moyenne de la différence de pression des 3000 derniers pas du calcul pour 3 tailles de cellules et ce pour les 3 verres simulés. Nous réalisons deux calculs avec deux longueurs de cellule différentes, puis effectuons une régression linéaire pour trouver la taille de la cellule correspondant à une différence de pression nulle. Cette longueur (points cerclés sur la figure 63) est réintroduite dans le calcul pour déterminer la structure finale du verre. Le calcul de la différence de pression à la fin de la simulation n'est pas égal à zéro, mais est cependant satisfaisant (les points sont à l'intérieur de la bande en pointillés de la figure 63) compte tenu du bruit présent sur la courbe de pression (figure 62).

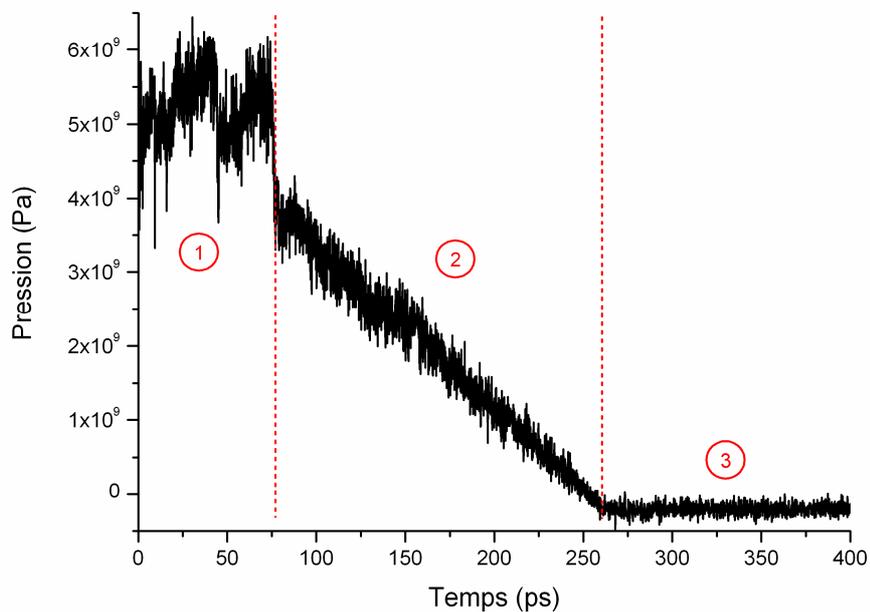


Figure 62 : Evolution de la pression en fonction du temps lors de la simulation du verre CJ1:Eu³⁺.

① : équilibrage à haute température du verre, ② : trempe thermique, ③ : relaxation à température ambiante.

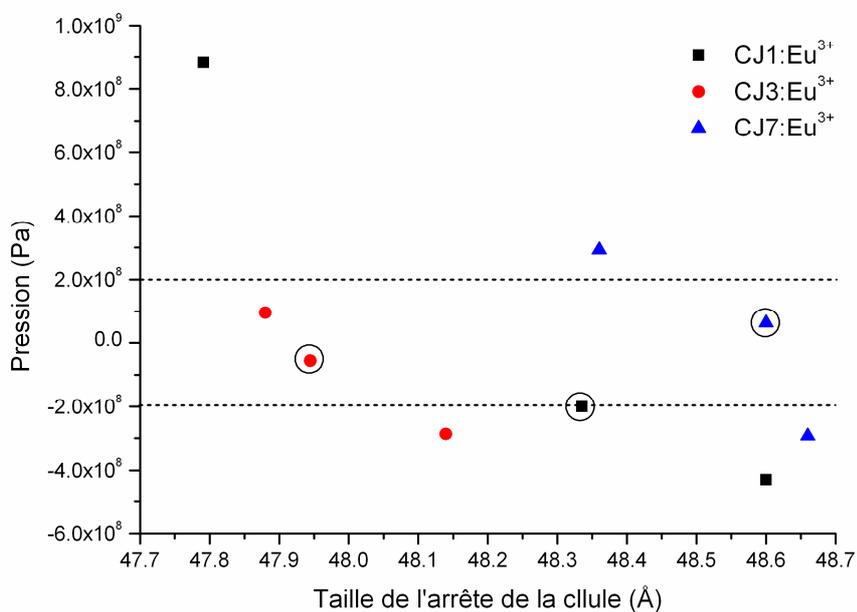


Figure 63 : Détermination de la taille optimum de la cellule pour les simulations.

Les points cerclés correspondent aux points retenus pour l'analyse de la structure.

La figure 64 représente les fonctions de distributions radiales de la paire Eu-O dans les 3 verres simplifiés simulés : les fonctions de partition présentent principalement un pic intense et étroit vers 2,3 Å ainsi qu'une bande plus large aux alentours de 4,2 Å. Le pic est caractéristique des premiers voisins oxygènes qui sont situés à une distance moyenne de 2,376 Å pour CJ1:Eu³⁺, 2,366 Å pour CJ3:Eu³⁺ et 2,371 Å pour CJ7:Eu³⁺. Les coordinences déduites des fonctions de distribution radiale pour l'ion Eu³⁺ (9,3 pour CJ1 et 9,2 pour les verres CJ3 et 7) sont légèrement élevées mais restent toutefois cohérentes avec la valeur attendue d'environ 8.

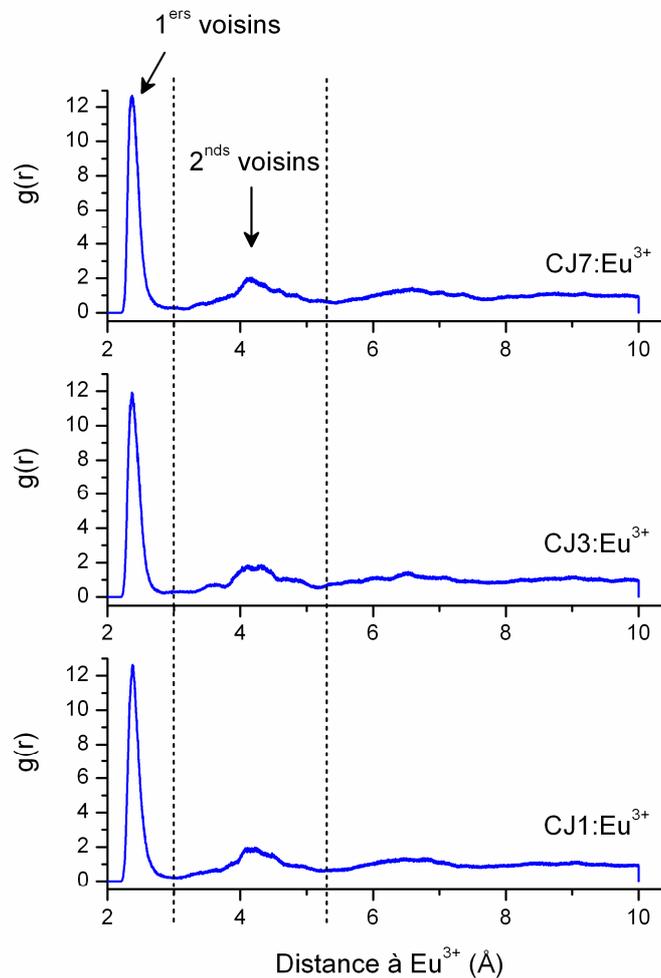


Figure 64 : Fonctions de distribution radiale pour la paire Eu-O dans les trois verres étudiés.

Les fonctions de distribution radiale déterminent les rayons de coupure qui vont permettre au programme de sélectionner les seconds voisins autour des ions Eu^{3+} . Nous pouvons alors classer les ions europium en fonction de leur environnement. La figure 65 représente la distribution des ions europium trivalents en fonction du rapport Si/B en seconds voisins pour les trois verres simplifiés. Deux environnements distincts sont présents pour les 3 verres : le premier correspond à un environnement riche en Si ($\text{Si/B} > 5$), l'autre à un environnement mixte Si/B. Les barres d'erreurs associées aux histogrammes correspondent quant à elles aux variations des rapports en fonction de la configuration atomique de départ : pour chaque verre, 4 simulations ont été réalisées avec une configuration initiale aléatoire différente à chaque fois afin d'évaluer les variations d'environnements susceptibles d'être introduites par les conditions initiales.

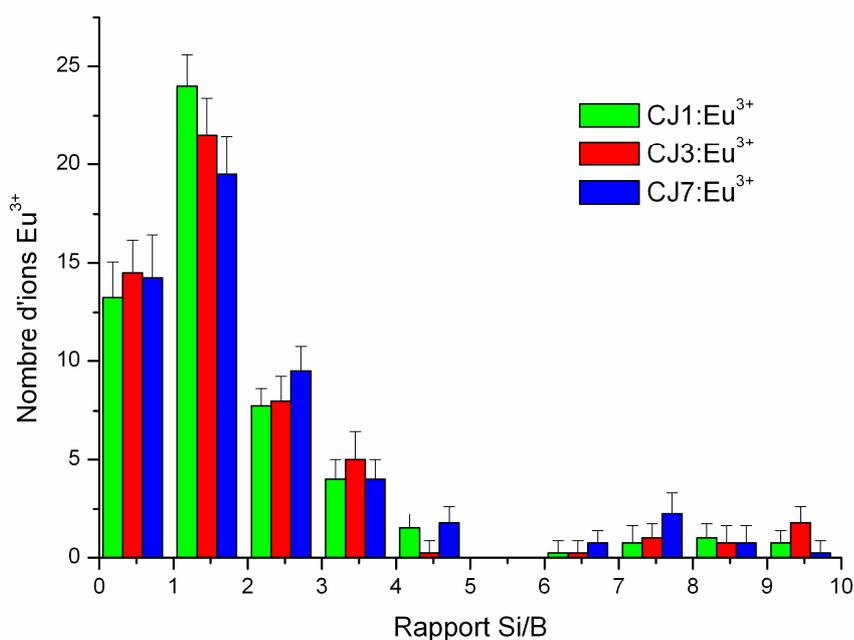


Figure 65 : Détermination de l'environnement de Eu^{3+} dans les verres CJ1, 3 et 7.

La nature du deuxième environnement peut paraître étonnante si l'on compare ce résultat à celui des expériences par spectroscopie FLN dans lesquelles nous hésitions entre un environnement purement boraté et un environnement mixte Al/B. De plus la

proportion d'euporium simulée dans un environnement silicaté s'élève selon les verres à 10-15 % alors que celui obtenu spectroscopiquement serait d'environ 40 % (rapport des aires des gaussiennes du site 1 sur celles du site 2 de la figure 44). Ces différences peuvent s'expliquer par la manière dont le programme détermine les seconds voisins de l'euporium. A partir d'un atome d'euporium, le programme trace deux sphères de rayon R_1 et R_2 en se basant sur les fonctions de répartitions radiales : R_1 représente le rayon minimum où l'on trouve les plus proches seconds voisins et R_2 celui où l'on trouve les derniers (cas (a) de la figure 66). Dans l'hypothèse où les environnements sont distordus (ce qui est notre cas), cette représentation peut être en partie remise en question puisque des 3^{ème} ou 4^{ème} voisins peuvent être décomptés en tant que 2^{nds} voisins (cas (b) de la figure 66). Cette interprétation serait d'ailleurs cohérente avec la valeur de coordinence trouvée un peu élevée. Enfin, à l'issue des simulations, il apparaît que plus de 50 % des ions Eu^{3+} n'ont aucun atome d'aluminium en 2nd voisin et que moins de 8 % ont plus de 2 atomes d'Aluminium dans leur environnement.

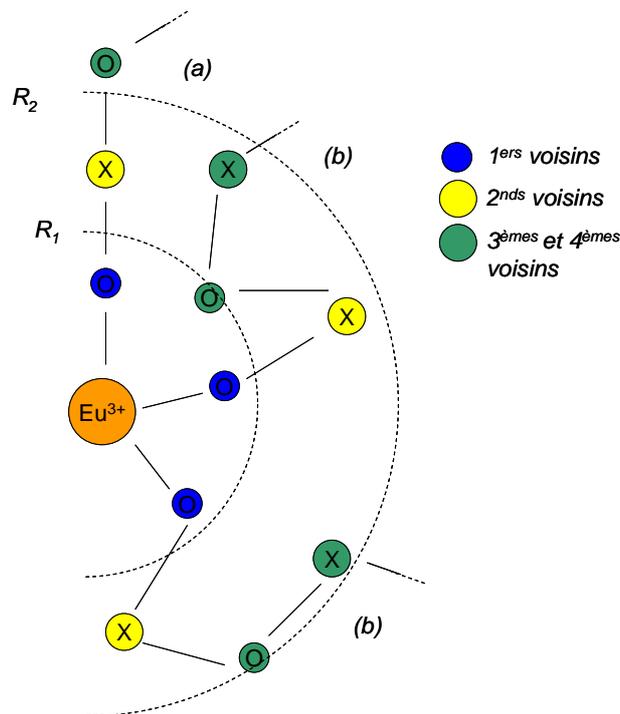


Figure 66 : Schéma simplifié de la détermination des 2^{nds} voisins par dynamique moléculaire.

N.B. : Les angles ne sont pas représentatifs de la réalité.

Il est donc très probable que l'environnement a priori mixte B/Si soit plutôt un environnement riche en bore, comme le laissent supposer les mesures de spectroscopie par affinement de raies. Néanmoins, il est intéressant de remarquer que la répartition des environnements est quasiment égale dans les trois verres, et ce indépendamment de la présence d'oxydes autres que SiO_2 , Na_2O et B_2O_3 .

Nous retrouvons donc, par simulation, les deux environnements identifiés expérimentalement dans les verres sains, à savoir :

- **Un premier environnement riche en Si ;**
- **Un deuxième environnement identifié comme majoritairement riche en bore.**

3.3.1.b Cascades de simulation

Pour reproduire les effets balistiques créés par les noyaux de reculs issus des émetteurs alpha, nous avons réalisé une accumulation de cascades de déplacement au sein du verre CJ1:Eu³⁺. Une cascade de déplacement consiste à insérer un (ou plusieurs) ion(s) lourd(s) dans la cellule de simulation et à l'(les) accélérer dans une direction donnée. Pour ces simulations, nous avons utilisé 10 atomes d'uranium de 4 keV.

<hr/>	
<i>CJ1:Eu³⁺</i>	
Nombre de Si	12854 (20,0)
Nombre de O	38848 (60,7)
Nombre de B	6592 (10,3)
Nombre de Na	5312 (8,3)
Nombre de Eu	384 (0,6)
Nombre de U	10 (0,1)

Tableau 3-4 : Composition du verre CJ1:Eu³⁺ pour la simulation d'un verre à 64000 atomes bombardé par des atomes d'uranium de 4 keV. Les nombres entre parenthèses correspondent aux pourcentages par rapport au nombre total d'atomes de la cellule de simulation.

A chaque cascade, trois calculs différents sont réalisés : celui de la cascade, celui de la relaxation à pression constante permettant d'obtenir le nouveau volume d'équilibre de la structure implantée, et celui de la relaxation à volume constant équilibrant la structure avant la cascade suivante. Afin d'obtenir un nombre suffisant d'atomes déplacés dans la structure, la boîte de simulation doit contenir 64000 atomes. La très longue durée de calcul, pouvant aller jusqu'à plusieurs mois, s'explique par la taille de la boîte et le calcul des déplacements des atomes dus aux implantations. Le tableau 3-4 donne la composition du verre CJ1:Eu³⁺ en nombre d'atomes pour une cellule de 64000 atomes. L'augmentation de la taille de la cellule en fonction du numéro de la cascade est donnée dans la figure 67. Selon Bureau *et al.* [22], à l'issue des 40 cascades réalisés dans un verre proche du verre CJ1:Eu³⁺, le volume endommagé dans la boîte est évalué à 65 %. Nous pouvons alors en déduire qu'après 16 cascades, seulement 26 % du volume est endommagé. Néanmoins, nous observons une augmentation de la taille de la structure simulée (95,725 Å pour le verre sain → 95,996 Å après 16 cascades) cohérente avec les mesures de gonflement par interférométrie optique réalisées au chapitre 2.

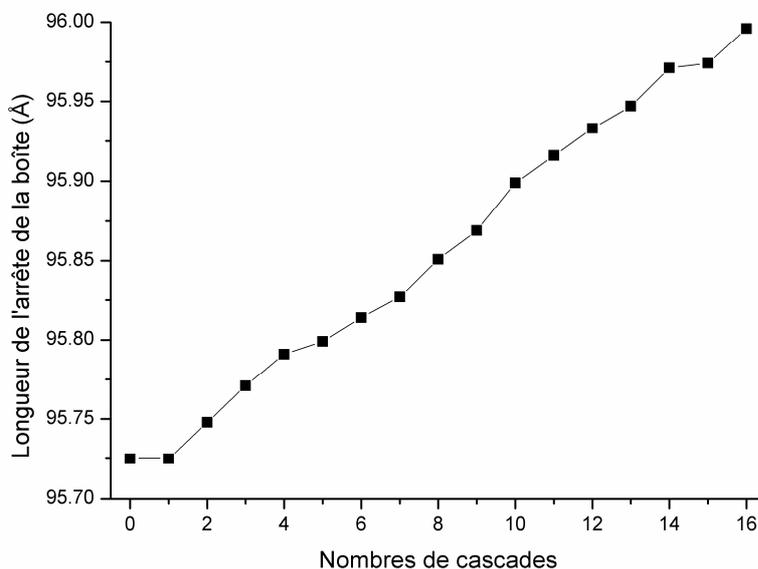


Figure 67 : Ajustement de la longueur de l'arrête de la boîte de simulation.

La figure 68 représente l'évolution du nombre d'oxygènes non pontants (NBO) dans la boîte de simulation lors de l'accumulation de cascades : la succession de cascades de déplacement crée une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants, signifiant que le verre est de plus en plus dépolymérisé.

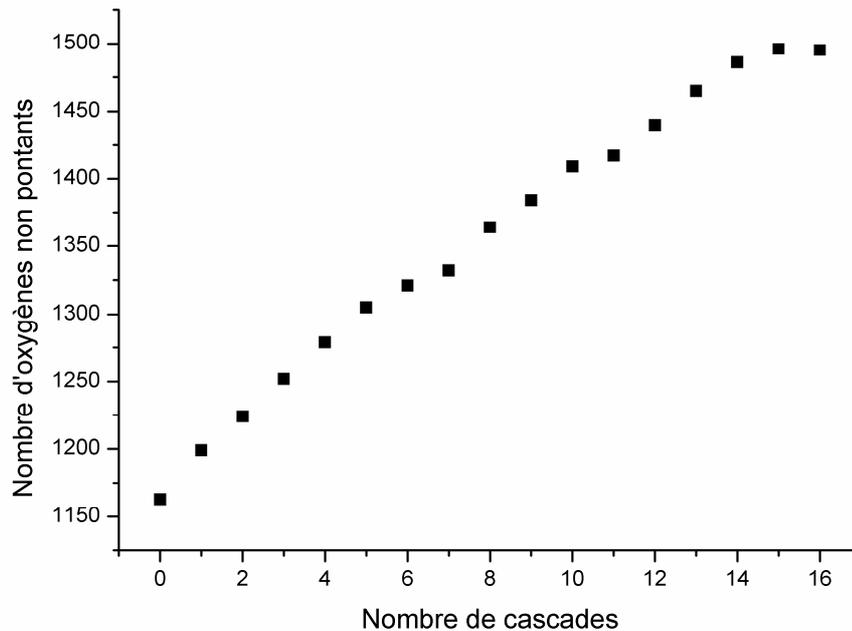


Figure 68 : Evolution du nombre d'oxygènes non pontants en fonction du nombre de cascades réalisées.

Nous n'avons pas pu évaluer les environnements locaux relatifs aux implantations après les 16 cascades car il nous est impossible de séparer les fonctions de distribution radiale des éléments déplacés de celles des éléments non déplacés pendant le calcul de chacune des cascades. Le résultat est donc une valeur moyenne de ces fonctions pour tous les ions Eu^{3+} ayant ou non subi un (ou plusieurs) déplacement(s). Il apparaît sur la figure 69 que la répartition du nombre d'atomes de Si, B(III) ou NBO autour de la TR ne varie pas lorsque le nombre de cascades augmente : l'environnement local de l'eupromium n'est donc pas modifié. Cependant, nous verrons qu'il est possible de simuler uniquement le spectre des Eu^{3+} qui ont subi des déplacements en réalisant une analogie entre les cascades de déplacement et les défauts engendrés suite à la variation de la vitesse de trempe du verre pour confirmer cette première observation somme toute un peu grossière.

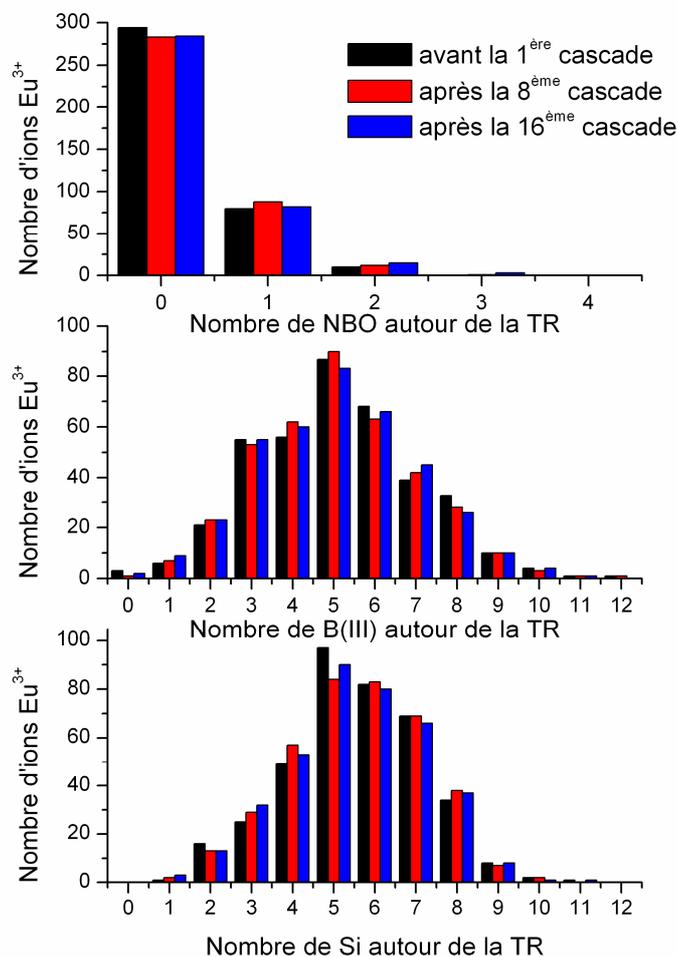


Figure 69 : Evolution du nombre de Si, B(III) et NBO autour des ions Eu^{3+} en fonction du nombre de cascades dans le verre simulé CJ1:Eu^{3+} .

3.3.1.c Effet de la vitesse de trempe sur la structure

Il a été montré [22] que la dépolymérisation engendrée par l'implantation ionique peut être reproduite par l'étude de la structure vitreuse à différentes vitesses de trempe. Les cascades de déplacements peuvent être alors considérées comme une fusion locale instantanée du verre, suivie d'une trempe rapide. Compte tenu des temps de calculs relativement long (plusieurs semaines pour la vitesse la plus lente), nous avons uniquement calculé la structure du verre CJ1:Eu^{3+} pour 5 vitesses de trempe différentes :

6.10^{12} , 2.10^{13} , 5.10^{13} , 10^{14} et 10^{15} $K.s^{-1}$. Pour ces calculs, la taille de la boîte de simulation est de 9000 atomes. L'évolution du nombre d'atomes de bore en coordinences 3 (B(III)) et 4 (B(IV)) ainsi que celle du nombre de NBO en fonction de la vitesse de trempe est reportée sur la figure 70 : nous observons une diminution du nombre de B(IV) en faveur des espèces B(III) ainsi qu'une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants. Ce résultat, concordant avec de précédents travaux [17, 22-24], est caractéristique d'une dépolymérisation de la matrice vitreuse pour des vitesses de trempe croissantes.

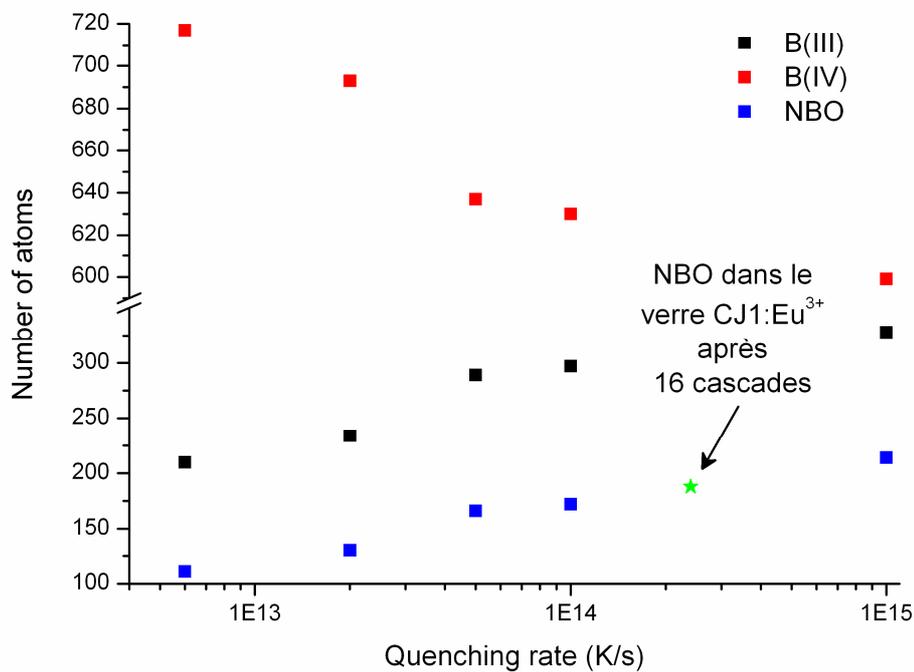


Figure 70 : Evolution des atomes de bore en coordinences III et IV et des oxygènes non pontants (NBO) en fonction de la vitesse de trempe dans le verre CJ1:Eu³⁺.

Dans le cas du verre obtenu par les cascades de simulation, nous pouvons calculer un taux de création (TC) de NBO par atome d'oxygène pontant dans le verre défini comme :

$$TC_i = \frac{(NBO_i - NBO_0) - NBO_0 \cdot p_i}{(NO - NBO_0) \cdot p_i}, \quad (3-10)$$

Où NBO_i est le nombre total de NBO dans le verre à 64000 atomes après la $i^{ème}$ cascade, NBO_0 le nombre de NBO initialement présent dans le verre, NO le nombre total d'oxygène dans la boîte de simulation et p_i est le pourcentage de volume de boîte endommagée après i cascades.

Au bout de 16 cascades, ce taux est égal à $2,97 \cdot 10^{-3}$ NBO créé par oxygène pontant dans le verre. Le verre à 64000 atomes, ayant subi aucune cascade, contient proportionnellement le même nombre d'oxygènes pontants et non pontants que celui à 9000 atomes trempé à 10^{14} K.s^{-1} . Dans ce verre à 9000 atomes, il y a 5300 oxygènes pontants, le nombre de NBO créés par les cascades est alors égal à 16, portant le nombre total de NBO dans le verre à 188 (dans le verre trempé à 10^{14} K.s^{-1} , il y a déjà 172 NBO). En reportant cette valeur sur la figure 70, nous trouvons alors la vitesse de trempe pour laquelle la structure de la partie du verre à 64000 atomes qui a subi les effets des implantations après 16 cascades est reproduite : $2,4 \cdot 10^{14} \text{ K.s}^{-1}$. Par analogie, la structure obtenue pour une vitesse de trempe de 10^{15} K.s^{-1} correspondrait alors à la structure qu'aurait le verre pour un volume entièrement endommagé. Ces analogies sont légèrement erronées puisque l'évolution du nombre de NBO n'est pas tout à fait linéaire entre 2 vitesses de trempe, mais elles permettent néanmoins une approximation suffisamment bonne pour considérer nos résultats comme représentatif de la structure vitreuse.

Ainsi, nous pouvons conclure que les effets dus aux cascades de déplacement (et donc à l'implantation ionique) peuvent donc être reproduits facilement par une augmentation de la vitesse de trempe. Nous devons cependant préciser que le verre simulé n'est plus caractéristique du verre réel pour des vitesses de trempe supérieure à 10^{16} K.s^{-1} , le verre étant alors trempé trop rapidement, figeant le liquide dans une configuration quasiment aléatoire. Le principal avantage de l'augmentation de la vitesse de trempe est la diminution d'un facteur 2 en temps de calcul pour chaque ordre de grandeur de la vitesse de trempe. Plus la vitesse de trempe augmente et plus la structure se rapproche d'une structure complètement implantée.

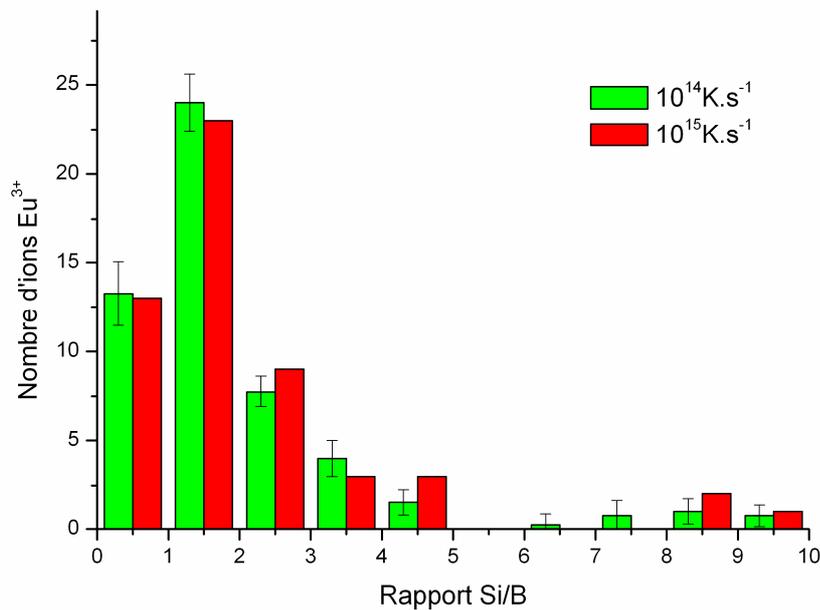


Figure 71 : Comparaison des environnements simulés du verre CJ1:Eu³⁺ pour des vitesses de trempes de 10¹⁴K.s⁻¹ et 10¹⁵K.s⁻¹.

La figure 71 compare les environnements précédemment obtenus par DM à une vitesse de trempes de 10¹⁴ K.s⁻¹ (valeurs moyennes) dans le verre CJ1:Eu³⁺ sain et ceux du verre simulé à 10¹⁵ K.s⁻¹. Il apparaît qu'**aucune modification structurale n'est présente dans l'environnement local de la TR** (compte tenu des barres d'erreurs définies précédemment) **lorsque la vitesse de trempes augmente. Ce résultat est en parfait accord avec ceux obtenus par spectroscopie de luminescence par affinement de raie sur les verres implantés.**

3.3.2 Simulation de spectres de luminescence

3.3.2.a Principe

La simulation de spectres de luminescence comprend l'utilisation d'une suite de programmes développée par Stéphane Chaussédent [25] lors de sa thèse. Les positions atomiques issues des précédents calculs de dynamique moléculaire sont utilisées pour

calculer les paramètres de champ de ligand de l'ion luminescent sur la base du modèle simple des charges ponctuelles.

A partir d'une base de vecteurs propres de l'ion libre, le champ cristallin agit comme une perturbation de l'hamiltonien et lève la dégénérescence des niveaux. Il est alors possible de calculer les probabilités de transitions radiatives entre le niveau émetteur 5D_0 et les niveaux récepteurs splittés 7F_J . Ces probabilités sont évaluées pour chacun des atomes d'euporium, et ensuite regroupées pour former un ensemble statistique. Le spectre d'émission est calculé par convolution des contributions de chacun des ions luminescents. Cette démarche possède un double intérêt :

- Validation de la structure vitreuse obtenue par dynamique moléculaire par comparaison du spectre simulé avec le spectre expérimentale ;
- Possibilité d'isolation d'un seul type d'environnement et évaluation de sa contribution au spectre total.

Il convient cependant de prendre quelques précautions quant au calcul des spectres d'émission de l'euporium dans les verres. Tout d'abord, le modèle des charges ponctuelles est un modèle simpliste qui ne tient pas compte de certaines interactions (en particulier des interactions covalentes) entre l'ion luminescent et la matrice hôte. Deuxièmement, le calcul des probabilités de transitions repose à la fois sur l'éclatement (splitting) des niveaux 7F_J et sur les paramètres de champ de ligand impair (§ 3.3.2.b). Ces deux types de paramètres dépendant directement du modèle, son influence est d'autant plus importante sur ce calcul. De ce fait, l'intensité relative entre les différents multiplets 7F_J n'est pas fiable et doit faire l'objet d'une correction manuelle par l'introduction de facteur d'échelle. La forme spectrale des différents multiplets, et plus précisément leur largeur à mi-hauteur, reste cependant révélatrice de la matrice vitreuse hôte.

3.3.2.b Méthode de reconstruction des spectres

- *Modèle des charges ponctuelles et calcul des paramètres de champ de ligand*

La connaissance de la distribution de charge $\rho(R)$ est nécessaire au calcul des paramètres de champ de ligands. Si l'on considère la matrice comme un ensemble de charges ponctuelles, le potentiel électrostatique peut être décrit sous la forme d'une somme discrète de paramètres complexes plutôt que sous celle d'une intégrale volumique [25] :

$$A_{nm} = -e^2 \sum_j \frac{q_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m C_{-m}^{(n)}(\overrightarrow{R_j}), \quad (3-11)$$

où j représente les différents sites environnants de charges effectives q_j , situés à une distance R_j de l'ion luminescent. Les composantes $C_{-m}^{(n)}$ sont celles du tenseur des harmoniques sphériques définies dans l'équation (3-2).

La relation entre A_{nm} et B_{nm} est obtenue en faisant intervenir la fonction radiale de Hartree-Fock $\langle r^k \rangle$ et deux facteurs correctifs dépendants de l'ion luminescent [25] :

$$B_{nm} = A_{nm} \langle r^n \rangle (1 - \sigma_n) / \tau^n, \quad (3-12)$$

Les facteurs d'écrantage valent $\sigma_2 \approx 0.8$, $\sigma_4 \approx \sigma_6 \approx 0.1$ [26]. Le facteur τ dépend de manière linéaire du nombre d'électrons de la couche $4f$ de l'ion luminescent (ici $N=6$) [25] :

$$\tau = 0.767 - 0.00896.N, \quad (3-13)$$

Les paramètres pairs de champ de ligand peuvent être mis sous la forme suivante :

$$B_{nm} = \rho_n \cdot A_{nm}, \quad (3-14)$$

Avec $\rho_2 = 0.1666 \text{ \AA}^2$, $\rho_4 = 0.4836 \text{ \AA}^4$ et $\rho_6 = 1.2503 \text{ \AA}^6$.

Les termes pairs ($n=2, 4$ et 6) sont utilisés pour la levée de dégénérescence des niveaux 7F_J alors que les termes impairs ($n=1, 3, 5$ et 7) permettent le calcul des probabilités des transitions radiatives.

- *Calcul des levées de dégénérescence et des probabilités de transitions*

Le calcul des niveaux d'énergies (la levée de dégénérescence) est obtenu en utilisant la base des fonctions d'ondes de l'ion libre. La prise en compte des niveaux ${}^7F_{0-6}$, ${}^5D_{0-3}$ et 5L_6 conduit à la diagonalisation d'une matrice de dimension 78x78. Ce calcul permet d'obtenir l'énergie des sous-niveaux Stark avec leur fonction d'ondes, combinaison linéaire de tous les états de la base des fonctions d'ondes de l'ion libre.

L'intensité d'une transition radiative S_{ab} (ici $|a\rangle = {}^5D_0$ et $\langle b| = {}^7F_J$) peut être obtenue à partir de l'équation suivante :

$$S_{ab} = |\langle b|X|a\rangle|^2, \quad (3-15)$$

Où X est soit l'opérateur dipolaire électrique μ_ρ (dans ce cas, il faut sommer S_{ab} sur tous les états de polarisation ρ) [27, 28], soit l'opérateur dipolaire magnétique (DM) :

$$X^{DM} = \frac{-\hbar}{2mc} (L + g_e S), \quad (3-16)$$

Où g_e , facteur de Landé de l'électron, est égal à 2.00233. Les éléments réduits de matrice sont disponibles dans les tables définies par Nielson et Koster [29]. La probabilité P_{ab} de transition radiative d'un niveau a vers un niveau b est alors définie comme :

$$P_{ab} = \frac{e^2}{4\pi^3 \epsilon_0} \frac{32\pi^3 \sigma_{ab}^3}{3\hbar} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{ab}^{DE} + n^3 S_{ab}^{DM} \right], \quad (3-17)$$

Où n est l'indice du milieu, et σ_{ab} la différence d'énergie entre les niveaux a et b .

- *Calcul du spectre d'émission*

L'intensité $I_{k,ab}$ de chaque transition est proportionnelle à la probabilité de transition P_{ab} (3-17) et s'écrit sous la forme [30] :

$$I_{k,ab} = F_{J(a,b)} \cdot \beta_{k,ab} \cdot P_{k,ab}, \quad (3-18)$$

Avec $k=1\dots N$, N nombre d'ions luminescents, $F_{J(a,b)}$ un facteur d'échelle propre à chaque multiplet J et ajustable lors de la reconstruction des spectres de luminescence. Le

paramètre $\beta_{k,ab}$ correspond au rapport de branchement défini par Cormier *et al.* [30] comme :

$$\beta_{k,ab} = A_{k,ab} / \sum_{a,b} A_{k,ab} , \quad (3-19)$$

La notion de facteur d'échelle introduite par Cormier *et al.* [30] a pour objectif d'ajuster l'intensité globale spectrale de chacune des transitions avec celle du spectre expérimental. Ce facteur permet, d'une façon manuelle, de prendre en compte toute les contributions négligées par cette méthode de reconstruction de spectres : transitions non radiatives, couplage de phonons...

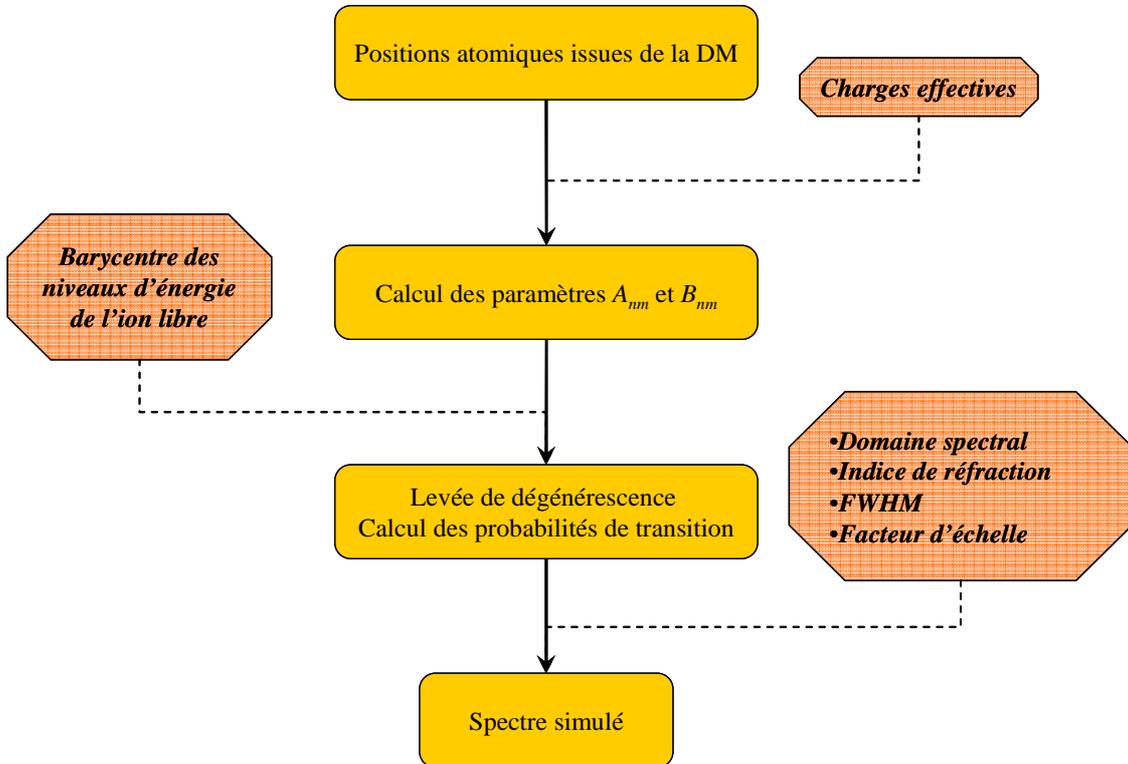


Figure 72 : Schéma représentant les étapes de calcul d'un spectre de luminescence. Les octogones indiquent les paramètres à ajuster à chaque étape lors des simulations.

3.3.2.c Influence des principaux paramètres sur les spectres simulés

- *Charges effectives*

Nous avons tenté d'ajuster les charges effectives des ions à partir des travaux de la thèse de S. Chaussedent, mais il s'est avéré que le champ de ligand était beaucoup trop fort. Les paramètres de champ de ligand conduisaient alors à un éclatement des multiplets beaucoup trop grand. Nous avons donc choisi de partir de valeurs moyennes issues de la littérature (Mo *et al.* pour q_{Al} , q_O [31], Zhao *et al.* pour q_{Zr} , q_O [32], Wemple *et al.* pour q_{Ca} , q_O [33], Sen *et al.* pour q_{Si} , q_O , q_B [24] et Hsieh *et al.* pour q_{Si} , q_O , q_B , q_{Na} [34]) qui ajustées de manière à reproduire au mieux l'ensemble des transitions du spectre d'émission et conserver l'électronéutralité du système. Le meilleur accord a été obtenu pour les valeurs du tableau 3-5.

<i>Charges effectives</i>	
Eu ³⁺	1,005 e
Si ⁴⁺	2,010 e
B ³⁺	1,507 e
Na ⁺	0,502 e
O ²⁻	-1,000 e
Al ³⁺	1,507 e
Ca ²⁺	1,000 e
Zr ⁴⁺	2,010 e

Tableau 3-5 : Charges effectives ajustées pour la simulation des spectres d'émission.

- *Largeur de convolution*

Chacun des sous-niveaux simulés est représenté sous forme d'un pic très étroit. Afin de représenter le caractère amorphe, il est nécessaire de convoluer ce pic par une fonction de type lorentzienne de largeur à mi-hauteur ω . La figure 73 permet de déterminer la largeur ω optimale à utiliser pour la construction des spectres de luminescence. L'optimisation de ω est basée sur la différence entre le spectre expérimental et celui simulé pour le verre CJ1:Eu³⁺. La différence est minimale pour une valeur de ω égale à 40 cm⁻¹.

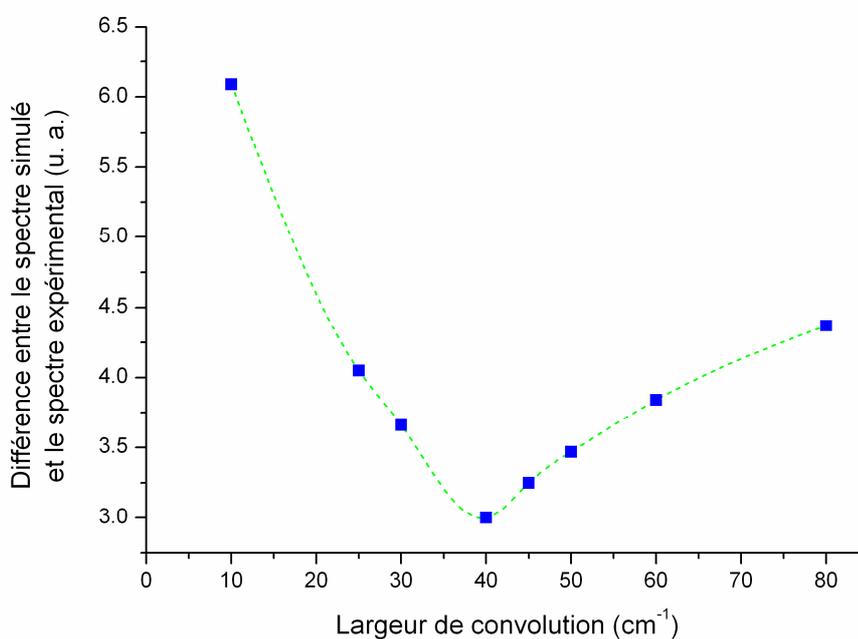


Figure 73 : Recherche de la largeur de convolution optimale (cas du verre CJ1:Eu³⁺).

3.3.2.d Résultats

Les valeurs des facteurs d'échelle permettant d'obtenir ces spectres figurent dans le tableau 3-6. Pour améliorer la clarté des spectres suivants, nous n'avons représenté que les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ avec $J=0..3$, mais le calcul a été aussi réalisé pour les transitions $J=4..6$ pour lesquelles le modèle n'est plus du tout représentatif de l'expérience.

<i>Multiplets</i>	<i>CJ1:Eu³⁺</i>	<i>CJ3:Eu³⁺</i>	<i>CJ7:Eu³⁺</i>
7F_0	2834	2016	5060
7F_1	71,3	75,4	58,4
7F_2	58,8	58,8	58,8
7F_3	3000	4295	6923
7F_4	2512	3462	3400
7F_5	1	1	1
7F_6	1	1	1

Tableau 3-6 : Facteurs d'échelle appliqués aux multiplets 7F_J pour l'obtention des spectres d'émission.

- *Verres simplifiés*

La figure 74 représente la comparaison entre les spectres d'émission expérimentaux et ceux simulés des ions Eu^{3+} dans les verres CJ. Rappelons que les spectres simulés sur cette figure correspondent aux structures obtenues pour une vitesse de trempe de 10^{14} K.s^{-1} .

Il existe un bon accord entre les spectres simulés et expérimentaux. La forme dissymétrique de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est en effet bien reproduite, et toutes les transitions sont correctement positionnées en énergie. La simulation de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ reproduit tout à fait les 3 sous-niveaux Stark présents dans les spectres expérimentaux. Les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ conduisent enfin à un très bon accord avec l'expérience. Néanmoins, quelques différences persistent, en particulier pour la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ pour laquelle l'intensité de certains sous-niveaux Stark est mal reproduite. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que :

- Le modèle de charge ponctuelle prend uniquement en compte les interactions ioniques ;
- Selon Cormier *et al.* [30], le champ électrostatique considéré est un champ moyen (équation (3-11)) qui suppose que tous les événements dynamiques, comme les transferts de charges ou les phénomènes liés aux phonons, ne sont pas inclus à la simulation.

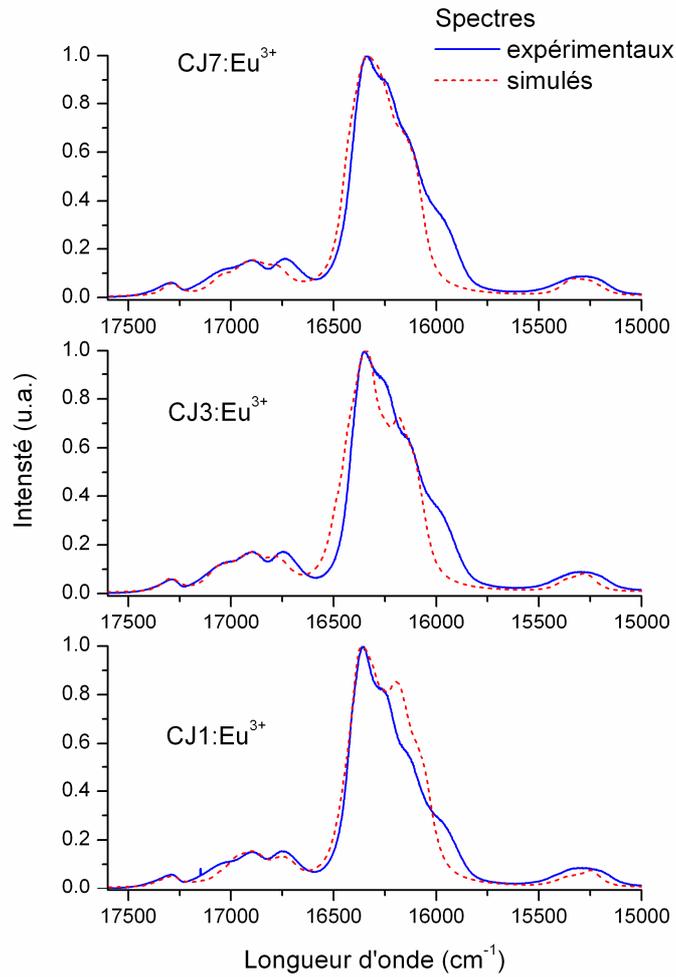


Figure 74 : Comparaison des spectres d'émission expérimentaux et théoriques des ions Eu³⁺ dans les verres CJ.

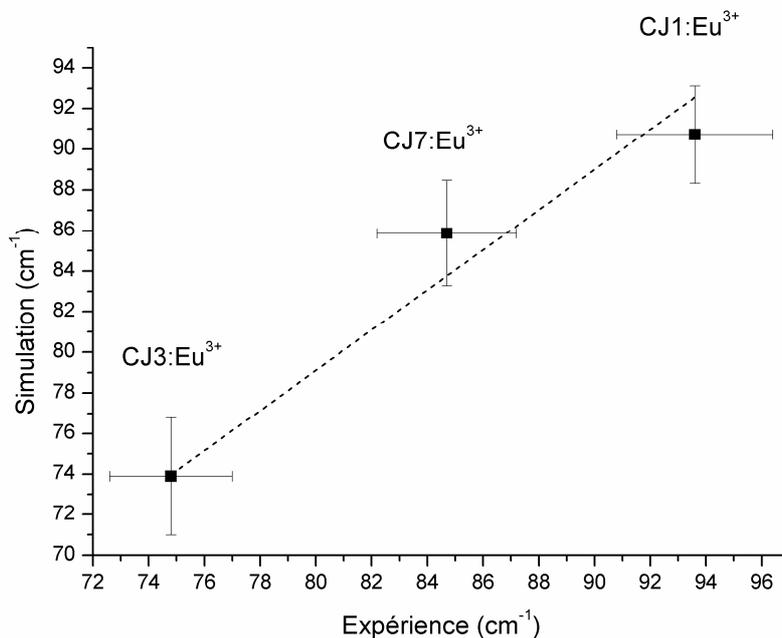


Figure 75 : Comparaison entre les largeurs à mi-hauteur expérimentales et théoriques de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ de l'ion Eu^{3+} dans les verres CJ.

La comparaison de la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum, FWHM) de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ des spectres expérimentaux et théoriques des verres CJ est représentée sur la figure 75. Nous observons un très bon accord entre les FWHM théoriques et expérimentales ($r^2=0,95$) permettant de valider la pertinence de nos hypothèses (groupe de symétrie) et calculs (forces, rayons de coupure).

- *Spectres d'émission des environnements silicatés et boratés dans les verres CJ*

L'objectif de ces simulations était de déterminer, en complément des mesures FLN, la nature des environnements d' Eu^{3+} dans les verres CJ par dynamique moléculaire. Nous avons pour cela reproduit les contributions aux spectres d'émission relatifs aux deux types d'environnements présents dans les verres simplifiés. La figure 76 représente les spectres d'émission des verres CJ accompagnés de la contribution aux spectres des deux environnements. La forme des spectres globaux (en noir) est majoritairement caractéristique de l'environnement boraté (en bleu). Rappelons néanmoins que le nombre

d'ions Eu^{3+} dans un environnement riche en bore est probablement surestimé. La contribution de l'environnement silicaté devrait, en réalité, être plus importante.

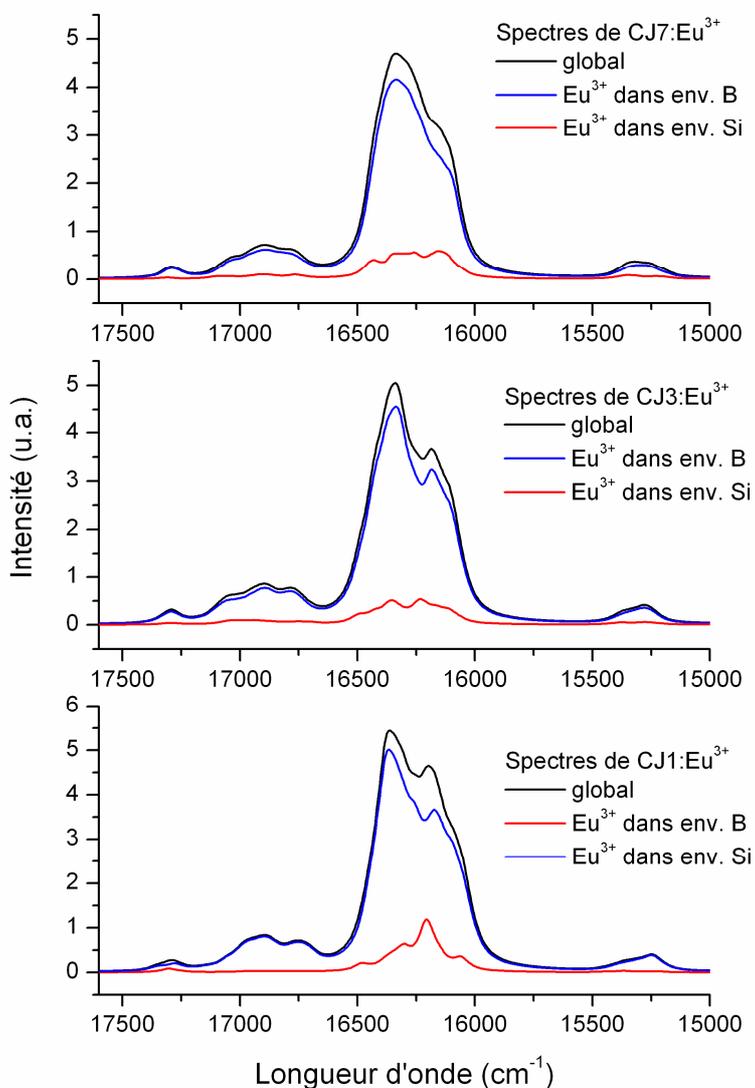


Figure 76 : Spectres d'émission des ions Eu^{3+} relatifs aux différents environnements dans les verres CJ.

La figure 77 illustre la contribution des environnements silicaté (en rouge) et boraté (en bleu) à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ du spectre global dans le cas du verre CJ7:Eu³⁺. **Les deux contributions montrent un décalage de 20 cm⁻¹ expliquant ainsi la dissymétrie de cette transition.**

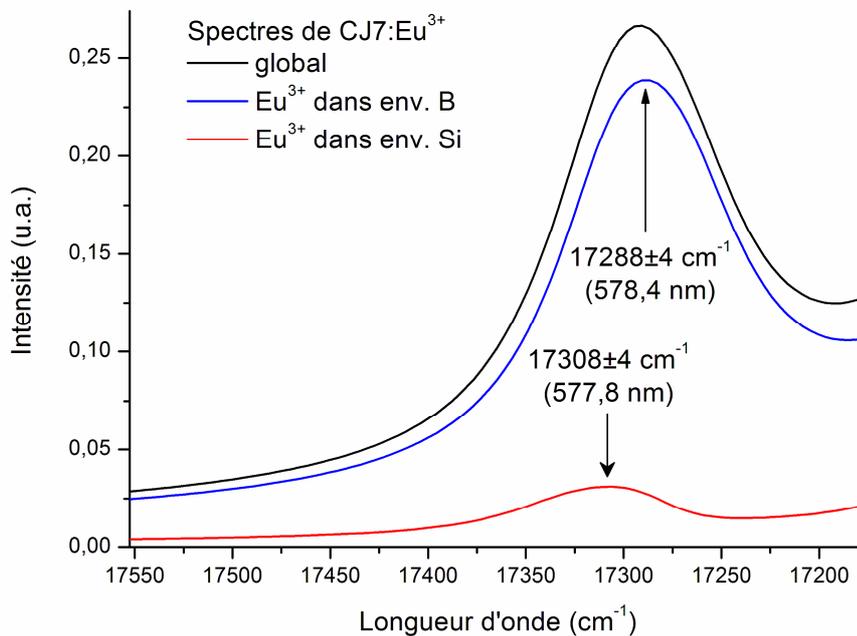


Figure 77 : Décomposition de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dans le verre CJ7:Eu³⁺ simulé.

Cette technique de reconstruction de spectres est intéressante puisqu'elle permet de discerner sur un spectre d'émission la contribution des différents environnements au spectre global obtenu par microluminescence.

• *Influence de la vitesse de trempe sur les spectres d'émission simulés*

Nous avons voulu estimer l'influence de la variation de la vitesse de trempe sur le spectre d'émission du verre simulé CJ1:Eu³⁺. La figure 78 présente les spectres d'excitation pour l'ensemble des vitesses de trempe étudiées au paragraphe 3.3.1.c. Les principales différences entre les spectres simulés se situent au niveau de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. En fonction de la vitesse de trempe, cette transition est plus ou moins bien reproduite. Ainsi, le choix de la vitesse de trempe 10^{14} K.s^{-1} pour reproduire le verre sain ne semble pas être le meilleur choix. Cependant, si l'on considère les autres transitions, il apparaît que cette vitesse est la plus adéquate pour reproduire la dissymétrie de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ tout en gardant un calcul de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ relativement correct.

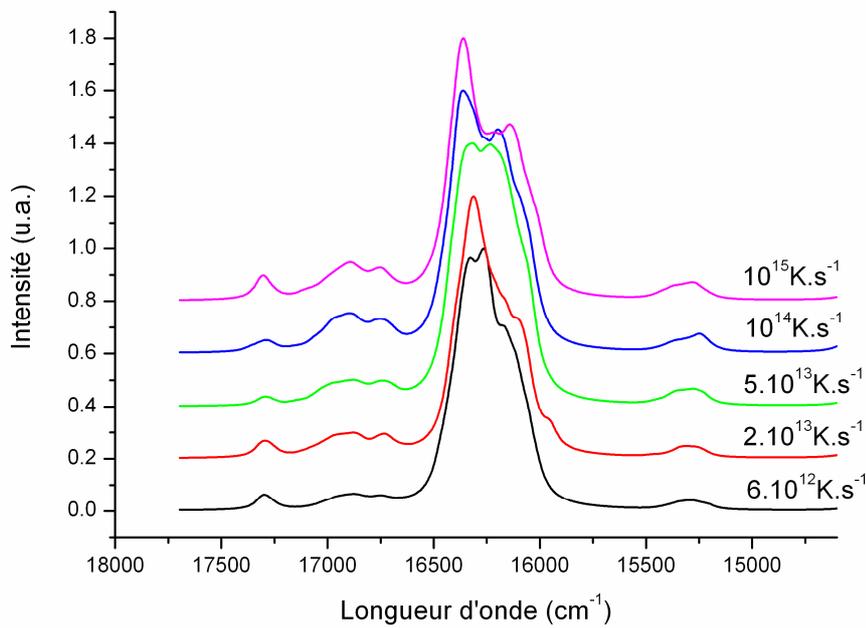


Figure 78 : Spectres d'émission simulés du verre CJ1:Eu³⁺ pour différentes vitesses de trempe.

La figure 79 présente l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ en fonction de la vitesse de trempe. L'augmentation de cette largeur, dépend linéairement du logarithme de la vitesse de trempe ($r^2=0,99$), est cohérente avec les variations de la largeur à mi-hauteur en fonction de la fluence de la figure 57. Ainsi, l'implantation peut-être effectivement simulé comme une fusion du verre quasi-instantanée suivie d'une trempe rapide.

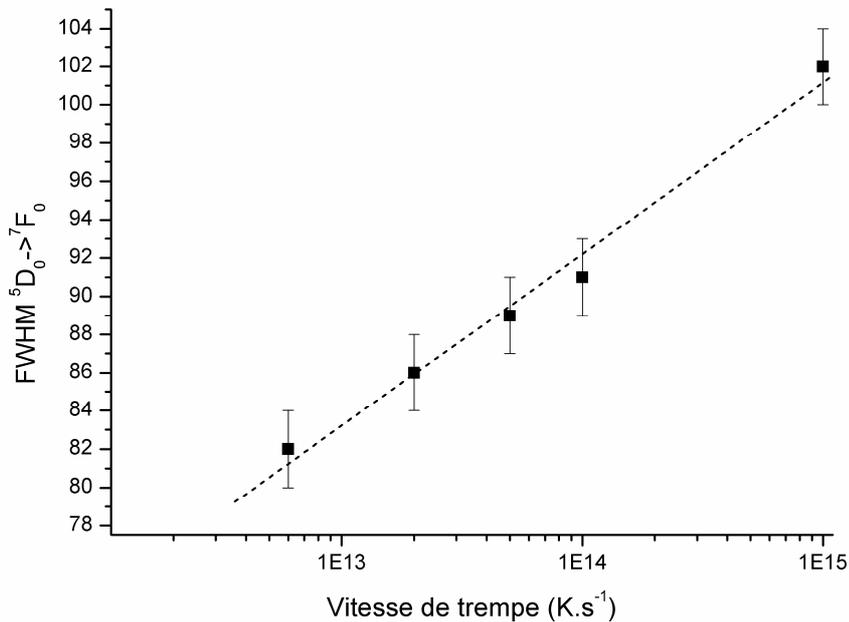


Figure 79 : Variation de la FWHM de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ du verre simulé CJ1:Eu³⁺ en fonction de la vitesse de trempe.

3.4 Conclusion

Les techniques de spectroscopie optique sont couramment utilisées pour la caractérisation de la structure locale des verres dopés TR. L'étude des spectres de microluminescence nous a permis de suivre l'évolution des transitions radiatives en fonction de la composition chimique et de la dose d'implantation dans le cas d'un dopage des verres simplifiés par des ions néodyme. Le suivi des transitions ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ et ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ n'a pas permis de mettre en évidence des changements au niveau de cette TR.

L'ion europium montre par contre une grande sensibilité à son environnement qui se traduit sur ses transitions radiatives et permet par conséquent d'identifier les environnements locaux de l'europium trivalent dans les verres simplifiés CJ dopés Eu³⁺ par des mesures de spectroscopie par affinement de raie. L'identification par comparaison du paramètre de champ de ligand B_2 avec les valeurs de la littérature a permis d'observer deux environnements nettement distincts : Le **premier de type silicaté, le second**

identifié comme un environnement riche en bore ou mixte Al/B. L'incertitude concernant ce second environnement nous a amenés à utiliser une technique complémentaire et efficace : la dynamique moléculaire.

La structure amorphe de chacun des verres étudiés a ainsi été simulé et a permis de distinguer deux sites de natures différentes : **un environnement silicaté, obtenu expérimentalement et confirmé par les calculs, et un deuxième identifié quant à lui comme un environnement riche en bore.**

L'effet des implantations ioniques a été évalué par deux méthodes successives différentes. Tout d'abord nous avons réalisé un calcul traditionnel de cascades de déplacement en incorporant à la structure quelques atomes d'uranium. D'un temps de calcul important (plusieurs mois), cette méthode permet d'évaluer le gonflement du verre en fonction du nombre de cascades. La deuxième méthode consiste à augmenter la vitesse de trempe du verre lors de la simulation, avec pour principal avantage une nette diminution des temps de calculs (quelques heures). Contrairement aux cascades de simulations agissant uniquement à la périphérie de la trajectoire des atomes d'uranium dans le matériau, l'ensemble des atomes de la boîte de simulation subit les effets de la trempe. Cette méthode, qui n'est qu'une analogie de l'effet d'irradiation, possède toutefois un inconvénient : pour des vitesses trop élevées ($>10^{16} \text{ K.s}^{-1}$), les atomes n'ont pas suffisamment de temps pour relaxer correctement et la structure obtenue est une structure différente de la réalité. Nous avons alors montré que le nombre de NBO créé au bout de 16 cascades de déplacement est égal à celui d'un verre trempé à une vitesse de $2,4 \cdot 10^{14} \text{ K.s}^{-1}$; la structure du verre complètement endommagé par la méthode des cascades est estimée comme proche de celle du verre obtenu pour une vitesse de 10^{15} K.s^{-1} . Les environnements et le spectre d'émission de la TR peuvent être calculés à partir des positions obtenues par le verre simulé à cette vitesse. **Aucune variation dans l'environnement local de la TR n'est constatée à l'exception d'une tendance à avoir des sites de plus en plus distordus (augmentation du rapport d'asymétrie) en fonction de l'implantation.**

Le calcul des spectres d'émission relatifs aux positions atomiques issues des calculs de DM nous permet enfin de valider les données de dynamique moléculaire par comparaison des spectres d'émission simulés et expérimentaux, et aussi de **décomposer**

les spectres d'émission en deux composantes caractéristiques des deux environnements de l'euporium dans le verre. Cette décomposition nous indique que la forme globale du spectre d'émission des verres est principalement gouvernée par la contribution des ions Eu^{3+} présents dans l'environnement riche en bore.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Gatterer, G. Pucker, W. Jantscher, H. P. Fritzer, and S. Arafa. *Suitability of Nd(III) absorption spectroscopy to probe the structure of glasses from the ternary system Na₂O-B₂O₃-SiO₂*, Journal of Non-Crystalline Solids 231 (1998) 189.
- [2] H. Li, L. Li, J. D. Vienna, M. Qian, Z. Wang, J. G. Darab, and D. K. Peeler. *Neodymium(III) in alumino-borosilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 278 (2000) 35.
- [3] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber. *Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses*, Physical Review B 16 (1977) 10.
- [4] K. Gatterer, G. Pucker, and H. P. Fritzer. *Structural information in the optical spectra of Eu³⁺ doped glasses from the ternary system Na₂O-B₂O₃-SiO₂*, Physics and Chemistry of glasses 38 (1997) 293.
- [5] F. Thevenet, G. Panczer, P. Jollivet, and B. Champagnon. *Determination of the environment of lanthanide ions in a simplified non-active nuclear glass and its weathering gel products - Europium as a structural luminescent probe*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 673.
- [6] C. Wang, M. Peng, N. Jiang, X. Jiang, C. Zhao, and J. Qiu. *Tuning the Eu luminescence in glass materials synthesized in air by adjusting glass compositions*, Materials Letters In Press, Corrected Proof (2007)
- [7] Z. Lian, J. Wang, Y. Lv, S. Wang, and Q. Su. *The reduction of Eu³⁺ to Eu²⁺ in air and luminescence properties of Eu²⁺ activated ZnO-B₂O₃-P₂O₅ glasses*, Journal of Alloys and Compounds 430 (2007) 257.

-
- [8] N. Ollier. *Verres de confinement de déchets nucléaires de type SON68 et leurs produits d'altération : spectroscopie optique des terres rares et de l'uranium*, Thèse de doctorat de l'Université Lyon 1. (2002) 200 p.
- [9] V. Lavin, U. R. Rodriguez-Mendoza, I. R. Martin, and V. D. Rodriguez. *Optical spectroscopy analysis of the Eu^{3+} ions local structure in calcium diborate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 319 (2003) 200.
- [10] G. Pucker, K. Gatterer, H. P. Fritzer, M. Bettinelli, and M. Ferrari. *Optical investigation of Eu^{3+} in a sodium borosilicate glass: Evidence for two different site distributions*, Physical Review B 53 (1996) 6225.
- [11] N. Motegi and S. Shionoya. *Excitation migration among inhomogeneously broadened levels of Eu^{3+} ions*, Journal of Luminescence 8 (1973) 1.
- [12] T. F. Belliveau and D. J. Simkin. *On the coordination environment of rare earth ions in oxide glasses : Calcium titanosilicate and sodium aluminosilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 110 (1989) 127.
- [13] C. Brecher and L. A. Riseberg. *Laser-induced fluorescence line narrowing in Eu glass: A spectroscopic analysis of coordination structure*, Physical Review B 13 (1976) 81.
- [14] M. J. Lochhead and K. L. Bray. *High-pressure fluorescence line narrowing of Eu(III) -doped sodium disilicate glass*, Physical Review B 52 (1995) 15763.
- [15] M. Nogami, T. Nagakura, and T. Hayakawa. *Site-dependent fluorescence and hole-burning spectra of Eu^{3+} -doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses*, Journal of Luminescence 86 (2000) 117.

- [16] F. Rocca, M. Ferrari, A. Kuzmin, N. Daldosso, C. Duverger, and F. Monti. *EXAFS studies of the local structure of Er³⁺ ions in silica xerogels co-doped with aluminium*, Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 112.
- [17] S. Sen. *Atomic environment of high-field strength Nd and Al cations as dopants and major components in silicate glasses: a Nd LIII-edge and Al K-edge X-ray absorption spectroscopic study*, Journal of Non-Crystalline Solids 261 (2000) 226.
- [18] W. T. Elam, B. D. Ravel, and J. R. Sieber. *A new atomic database for X-ray spectroscopic calculations*, Radiation Physics and Chemistry 63 (2002) 121.
- [19] B. T. Poe, C. Romano, and G. Henderson. *Raman and XANES spectroscopy of permanently densified vitreous silica*, Journal of Non-Crystalline Solids 341 (2004) 162.
- [20] B. R. Judd. *Ionic transitions hypersensitive to environment*, The Journal of Chemical Physics 70 (1979) 4830.
- [21] A. N. Cormack and J. Du. *Molecular dynamics simulations of soda-lime-silicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 283.
- [22] G. Bureau, J.-M. Delaye, S. Peugot, G. Calas, and N. Deladerrière, in *Matériaux 2006*, Dijon, 2006.
- [23] T. J. Kiczanski, L.-S. Du, and J. Stebbins. *The effect of fictive temperature on the structure of E-glass: A high resolution, multinuclear NMR study*, Journal of Non-Crystalline Solids 351 (2005) 3571.
- [24] S. Sen, Z. Xu, and J. F. Stebbins. *Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution ¹¹B, ²⁹Si and ²⁷Al NMR studies*, Journal of Non-Crystalline Solids 226 (1998) 29.

-
- [25] S. Chaussedent. *Etude par simulation numérique de la structure et de la dynamique d'un ion luminescent en solution dans l'eau. Calcul des propriétés spectroscopiques.*, Thèse de doctorat de l'Université d'Angers. (1997) 181.
- [26] C. A. Morrison and R. P. Leavitt, *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 5*, North-Holland Publishing Company, 1982.
- [27] B. R. Judd. *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*, Physical Review 127 (1962) 750.
- [28] G. S. Ofelt. *Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions*, The Journal of Chemical Physics 37 (1962) 511.
- [29] C. W. Nielson and G. F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for the p^n , d^n and f^n Configurations*, M.I.T. press, Cambridge, 1963.
- [30] G. Cormier, J. A. Capobianco, C. A. Morrison, and A. Monteil. *Molecular-dynamics simulation of the trivalent europium ion doped in sodium disilicate glass: Electronic absorption and emission spectra*, Physical Review B 48 (1993) 16290.
- [31] S.-D. Mo and W. Y. Ching. *Electronic and optical properties of θ - Al_2O_3 and comparison to α - Al_2O_3* , Physical Review B 57 (1998) 15219.
- [32] X. Zhao and D. Vanderbilt. *Phonons and lattice dielectric properties of zirconia*, Physical Review B 65 (2002) 075105.
- [33] S. H. Wemple. *Effective Charges and Ionicity*, Physical Review B 7 (1973) 4007.
- [34] C. H. Hsieh, H. Jain, A. C. Miller, and E. I. Kamitsos. *X-ray photoelectron spectroscopy of Al- and B-substituted sodium trisilicate glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids 168 (1994) 247.

Conclusion

Ce travail de thèse a permis d'étudier à différentes échelles, les modifications structurales apportées aux verres de stockage de déchets nucléaires induites par leur autoirradiation. Nous avons particulièrement privilégié la spectroscopie Raman et celle de luminescence, techniques expérimentales microscopiques non destructives pour le matériau, particulièrement bien adaptées à l'étude des verres et de l'environnement local des terres-rares.

Nous avons d'abord montré que les modifications structurales sont principalement imputables aux processus balistiques des implantations ioniques. A l'échelle macroscopique, la diminution de la dureté Vickers (d'environ 33 %) et l'augmentation de volume (de l'ordre de 3 %) pour des doses croissantes d'implantation en ions or se stabilisent à partir d'une dose évaluée à $2,3 \cdot 10^{13}$ at.cm⁻² (F4). Cette dose correspond, dans le cas du R7T7, à une durée de stockage de 300 ans environ. Cette stabilisation est probablement due à l'atteinte d'un seuil dans la désorganisation de la matrice vitreuse. Grâce aux mesures de diffusion inélastique de la lumière, nous avons pu montrer que l'angle moyen Si-O-Si subit une diminution de l'ordre de 2° pour le verre CJ1 et 1,5° pour CJ3, caractéristique d'une dépolymérisation confirmée par l'évolution des espèces Q_n . En réalisant des cascades de déplacements, nous avons également constaté une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants (NBO) et de celui de B(III) au détriment du nombre de B(IV), indiquant une augmentation de la dépolymérisation des verres en parfait accord avec les données expérimentales. L'incorporation de TR dans les verres simplifiés entraîne principalement la désorganisation du réseau vitreux, impliquant une diminution d'angle plus faible pour des doses d'implantation croissantes et inhibent ainsi le gonflement.

Pour étudier l'environnement des actinides mineurs trivalents dans les verres de stockage nucléaires, nous avons simulé ces éléments par l'incorporation de terres rares

trivalentes (Nd^{3+} ou Eu^{3+}). Nous avons privilégié l'euporium comme sonde structurale luminescente fluorescente plutôt que le néodyme, moins sensible et plus délicat à étudier. Deux environnements de l'euporium ont ainsi pu être déterminés dans les trois verres non implantés. A l'aide du calcul des paramètres de champ de ligand, nous avons aussi pu identifier de manière précise le premier type d'environnement comme étant silicaté. L'attribution du deuxième environnement a été plus délicate à partir des spectres expérimentaux, mais résolue par les calculs de dynamique moléculaire. Ce deuxième environnement a été ainsi attribué à un site riche en bore, l'aluminium ne semblant pas s'insérer plus particulièrement dans cet environnement. En ce qui concerne les verres implantés, aucun changement de nature des environnements locaux n'a été noté expérimentalement ou théoriquement. Il est cependant apparu que le rapport d'asymétrie issu des spectres d'émission de l'euporium augmentait sensiblement avec la dose d'implantation, augmentation caractéristique d'une distorsion de plus en plus forte des sites.

A partir des positions atomiques issues des simulations, nous avons pu calculer les probabilités de transitions radiatives et ainsi reconstruire les spectres d'émission théoriques de Eu^{3+} . Le bon accord entre les spectres simulés et expérimentaux a permis de valider la méthode de simulation. Nous avons également construit les spectres d'émission relatifs aux deux environnements sur le spectre d'émission global afin d'apprécier la prépondérance d'une contribution sur l'autre. Enfin, la bonne concordance entre la distance Eu-O obtenue par simulation et celle obtenue par EXAFS constitue un argument supplémentaire en faveur de la validation de nos calculs.

A notre connaissance, il n'existe aucune autre étude « multi approches » associant des données de photoluminescence expérimentales et simulées dans le domaine des matrices vitreuses de stockage.

Dans un travail ultérieur, il serait intéressant de compléter nos résultats par l'évaluation des modifications structurales d'un verre en milieu actif par des mesures de spectroscopie Raman. En effet, malgré l'utilisation courante des implantations ioniques

pour reproduire les effets des désintégrations, il serait désormais pertinent d'appréhender directement les effets de la radioactivité sur le matériau.

Concernant les simulations, il serait par ailleurs intéressant de mener un calcul de cascades de déplacements à son terme afin que l'intégralité de la boîte de simulation ait subi les effets des atomes d'uranium pour comparer précisément cette méthode avec celle consistant à faire varier la vitesse de trempe dans le calcul de la structure.

Enfin, une étude approfondie sur le verre R7T7 paraît indispensable. La simplification de ce verre est obligatoire pour comprendre les phénomènes liés aux oxydes majeurs, mais l'incorporation d'oxydes supplémentaires en moindre quantité influe très probablement sur l'ensemble des résultats obtenus dans les matrices simplifiées borosilicatées ainsi que sur le comportement à long terme du verre R7T7.

Conclusion

Annexe 1 : Les déchets nucléaires

En France, environ 85% du volume annuel des déchets radioactifs a pour origine la production d'électricité : fonctionnement des centrales électronucléaires, fabrication des combustibles nucléaires. Les 15% restant proviennent essentiellement des industries non nucléaires : hôpitaux, usines d'engrais phosphatés, université/recherche et armement militaire nucléaire. La grande majorité de ces déchets ressemble aux déchets communs tels que les outils, les gants, les flacons, divers matériaux... Leur particularité tient au fait qu'ils contiennent des éléments radioactifs dont la teneur est trop importante pour autoriser un traitement traditionnel ou un rejet dans l'environnement (cas des terres ou des gravats contaminés). Compte tenu du risque pour l'environnement et pour l'homme, il est nécessaire de mettre en place une gestion particulière et très contrôlée de leur devenir. Les combustibles usés des centrales nucléaires produisent seulement 3% de déchets ultimes non recyclables, le reste étant réintroduit dans le cycle nucléaire après recyclage principalement sous forme d'oxydes MOX (mélanges d'oxydes de plutonium et d'uranium).

Les déchets

Les déchets radioactifs ne présentent pas tous les mêmes risques : ils sont plus ou moins radioactifs en fonction de l'intensité des rayonnements ionisants qu'ils émettent et de la nature de ces rayonnements (α , β , γ ,...). On les distingue aussi par leur période radioactive qui peut varier de quelques années à quelques millions d'années. En fonction de ces deux critères, l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) a classifié ces déchets radioactifs en quatre grandes familles:

- Les déchets de très faible activité, notés TFA (1 à 100 Bq/g pendant quelques années): ils proviennent principalement du démantèlement des installations nucléaires ou des sites industriels qui sont amenés à utiliser des substances faiblement radioactives. Il s'agit par exemple de bétons, plastiques, gravats, ferrailles... La radioactivité de ces déchets est très légèrement supérieure à la radioactivité naturelle. Ces déchets sont

conditionnés dans des fûts spéciaux (béton, bitume) et stockés dans le centre de stockage des déchets TFA à Morvilliers.

- Les déchets de faible (FA) ou moyenne activité (MA) à vie courte (c'est-à-dire ayant une période de demi-vie inférieure à 30 ans). Leur niveau d'activité (inférieur à 3700 Bq/g) sera devenu comparable à celui de la radioactivité naturelle dans moins de 300 ans. Ces déchets représentent près de 90 % du volume total de déchets radioactifs. Ils proviennent pour l'essentiel du fonctionnement courant des installations nucléaires (filtres, gants, etc.), des laboratoires de recherche et des divers utilisateurs de radioéléments.
- Les déchets radifères et graphites représentent les déchets de faible activité à vie longue. Les déchets radifères sont issus du traitement du minerai d'uranium ou d'objets contenant du radon. Les déchets graphites proviennent des premières centrales nucléaires. Les blocs de graphite, en ralentissant les neutrons émis par les réactions nucléaires, contribuaient au bon refroidissement du réacteur.
- La dernière catégorie de déchets contient les déchets de forte et moyenne activité à vie longue (respectivement notés FAVL et MAVL). Ces déchets ont une décroissance radioactive qui peut aller de quelques centaines d'années à quelques millions d'années. Ils sont issus des combustibles usés des centrales nucléaires, des centres de recherche... Ils contiennent 95 % de la radioactivité totale (rayonnements α , β , γ) mais ne représentent que 3 % du volume de déchets radioactifs en France⁸.

Le retraitement des déchets

Le retraitement consiste à récupérer une partie du combustible usé (figure 80) comme le plutonium et l'uranium et à trier les déchets radioactifs non recyclables. La France, la

⁸ A titre de comparaison, la quantité annuelle de déchets industriels produit par habitant en France est de 2500 kg (dont 100 kg de déchets toxiques) contre 1 kg environ de déchets radioactifs. Dans ce kilo, seulement 10 g sont des déchets de types MAVL ou FAVL.

Grande-Bretagne, la Russie et le Japon ont fait le choix d'avoir une usine de retraitement à l'inverse des Etats-Unis ou de la Suède qui ont opté pour un stockage du combustible usé juste après sa sortie du réacteur. Le procédé utilisé pour le traitement du combustible usé est le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction). Après une période de refroidissement, les crayons de combustibles usés sont dissous dans une solution acide qui laisse intact les éléments métalliques. Après plusieurs traitements chimiques, le plutonium et l'uranium (96 % de l'ensemble) peuvent être séparés des produits de fission (PF) et des autres actinides⁹. Le plutonium et l'uranium sont alors reconvertis en un nouveau combustible composé d'un mélange d'oxydes de plutonium et d'uranium - l'uranium pouvant être enrichi une nouvelle fois. Les produits de fission sont alors intégrés dans des verres spécifiques (vitrification) puis stockés comme déchets nucléaires ultimes.

Actinides		Produits de fission Fission products			
Np	0,43	Kr, Xe	6,0	Ru, Rh, Pd	0,86
Pu	10	Cs, Rb	3,1	Ag, Cd,	
Am	0,38	Sr, Ba	2,5	In, Sn, Sb	0,25
Cm	0,042	Y, La	1,7	Autres	
TOTAL	10,852 kg	Zr	3,7	Ce	2,5
Uranium		Se, Te	0,56	Pr	1,2
TOTAL	935,548 kg	Mo	3,5	Nd	4,2
		I	0,23	Sm	0,82
		Tc	0,23	Eu	0,15
		TOTAL	35,6 kg		

Source : CNE

Figure 80. Masse des principaux éléments contenus dans les combustibles usés (en kg/tonne de combustible REP 1300, après 3 ans de refroidissement)

Source : *Mémento sur l'énergie - Edition 2006 - CEA*

La gestion des déchets radioactifs à vie longue

La gestion des déchets nucléaires est devenue un enjeu important tant au niveau scientifique que social. Les déchets nucléaires sont considérés par les Français comme un risque de pollution important pour l'environnement. En France, la loi Bataille du 30

⁹ : Les actinides sont les produits issus de la nucléosynthèse par absorption de neutrons.

décembre 1991 a défini trois axes majeurs de recherches : la séparation et la transmutation des déchets, le stockage en formation géologique profonde, le conditionnement et l'entreposage de longue durée. Cette loi donnait un délai de 15 ans pour explorer les solutions à ces 3 axes. La loi du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs a été votée suite à la remise du rapport de la loi Bataille à l'assemblée nationale. Cette loi présente trois axes de recherche complémentaires à la loi Bataille : le premier axe porte sur la transmutation et la séparation des éléments radioactifs à vie longue avec des perspectives industrielles pour 2012. Le deuxième préconise le stockage réversible en site géologique profond avec un choix du site prévu au plus tard pour 2015 et une mise en exploitation pour 2025. L'entreposage constitue le 3^{ème} axe de cette loi et prévoit des modifications des installations existantes (quantités et durées d'entreposage) ou des créations de nouveaux sites d'entreposage d'ici à 2015.

La solution retenue actuellement pour le stockage des déchets à vie longue (PF + actinides mineurs) est la vitrification. Ce procédé a été développé au CEA de Marcoule à partir de 1978. Il a été ensuite transféré en 1989 dans l'atelier de vitrification R7 puis dans l'atelier T7 en 1991 situés à la Hague. Le verre obtenu par ce procédé est appelé du nom de ces deux ateliers : R7T7. Son homologue non actif est communément appelé SON 68. Le procédé de vitrification consiste tout d'abord à introduire une solution de PF dans un calcinateur qui permet la décomposition des nitrates en oxydes. Ces oxydes sont ensuite introduits avec de la fritte de verre dans un four à fusion par induction. Le mélange est porté à 1150°C puis affiné pendant huit heures. Il est ensuite coulé dans des containers en acier inoxydable de 150 L. Ce verre contient actuellement 12 % d'éléments radioactifs (dont 0.85 % d'actinides), des études sont en cours afin d'augmenter les quantités de PF et d'actinides mineurs introduites dans le verre.

Annexe 2 : La dynamique moléculaire

La modélisation par dynamique moléculaire de systèmes atomiques constitue une méthode complémentaire de l'expérience pour la compréhension du comportement des matériaux. En effet, elle permet de faire un lien entre la structure microscopique et les propriétés macroscopiques de ces matériaux. La dynamique moléculaire, en modélisant les forces qui s'exercent sur les atomes, permet de déterminer les évolutions temporelles des positions atomiques à l'intérieur de la boîte de simulation. Elle repose sur le principe suivant : à partir d'un modèle décrivant les interactions entre atomes et d'une configuration initiale de N atomes, il est possible, en résolvant les équations du mouvement, de connaître à n'importe quel instant t la position exacte de tous les atomes de la boîte de simulation. La dynamique moléculaire donne donc accès non seulement aux propriétés statiques du système, mais aussi aux propriétés dynamiques puisque l'évolution temporelle du système est entièrement déterminée. Néanmoins, il est nécessaire de confronter les résultats obtenus par dynamique moléculaire avec les données expérimentales puisque le modèle théorique de départ n'est qu'une représentation approximative du monde physique réel (limitation du nombre d'atomes dans la cellule de simulation, approximation des forces d'interactions interatomiques...).

Les équations du mouvement

Les simulations de dynamique moléculaire consistent à résoudre les équations du mouvement (loi de Newton) d'un ensemble d'atomes qui constituent un milieu donné. Ce milieu peut-être solide, liquide ou gazeux.

Considérons un ensemble de N atomes i dont les positions par rapport à l'origine d'un repère arbitraire sont notées r_i . Le principe fondamental de la dynamique permet d'écrire pour une particule i :

$$m_i \ddot{r}_i = - \frac{\partial v_i}{\partial r_i} = f_i, \tag{A.20}$$

où m_i est la masse de la particule i et f_i la force, dérivant d'un potentiel v_i , qui s'exerce sur cette particule. Nous reviendrons sur la forme du potentiel dans le paragraphe suivant.

La résolution de ce système à N équations permet d'obtenir la position des particules à tout moment dans le système étudié. Il existe plusieurs algorithmes de résolution qui permettent d'avoir une précision plus ou moins bonne de la valeur des forces. Néanmoins l'estimation des forces d'interaction est la partie la plus coûteuse en tant de calcul. En règle général (ce sera le cas dans ce travail), l'algorithme utilisé est l'algorithme de Verlet qui permet d'avoir une bonne stabilité et une bonne précision tout en conservant un temps de calcul raisonnable (les forces ne sont estimées qu'une seule fois par pas de temps) [1]. Connaissant la position $r_i(t)$ d'un atome à l'instant t , il est possible alors de déterminer sa position à l'instant $t + \delta t$:

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + v_i(t)\delta t, \quad (\text{A.21})$$

C'est une méthode du troisième ordre qui utilise la combinaison de deux développements de Taylor à $t + \delta t$ et $t - \delta t$ de la position de la particule i :

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) + \delta t \cdot v_i(t) + \frac{\delta t^2}{2m_i} f_i(t) + \frac{\delta t^3}{6} b_i(t) + O(\delta t^4), \quad (\text{A.22})$$

$$r_i(t - \delta t) = r_i(t) - \delta t \cdot v_i(t) + \frac{\delta t^2}{2m_i} f_i(t) - \frac{\delta t^3}{6} b_i(t) + O(\delta t^4), \quad (\text{A.23})$$

où v_i est la vitesse de la particule. En additionnant les équations (A.22) et (A.23), on peut exprimer la position à l'instant $t + \delta t$ en fonction de la position à l'instant $t - \delta t$:

$$r_i(t + \delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \delta t) + \frac{\delta t^2}{m_i} f_i(t) + O(\delta t^4), \quad (\text{A.24})$$

Comme on peut le remarquer, cette expression peut complètement intégrer les équations du mouvement sans avoir recourt aux vitesses puisque l'accélération est donnée directement par les forces f_i . Néanmoins, en soustrayant les équations (A.22) et (A.23), il est possible d'obtenir l'expression de la vitesse à l'ordre 3 afin de calculer l'énergie cinétique du système :

$$v_i(t) = \frac{1}{2\delta t} [r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)] + O(\delta t^3), \quad (\text{A.25})$$

La particularité de l'algorithme de Verlet est que l'on peut connaître la vitesse à l'instant t uniquement si l'on connaît la position à l'instant suivant.

Enfin, en associant les équations (A.24) et (A.25), la position à l'instant $t + \delta t$ est alors connue uniquement en fonction des paramètres $r_i(t)$ et $v_i(t)$ à l'ordre 2 :

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t) - \delta t \cdot v_i(t) + \frac{\delta t^2}{2m_i} f_i(t), \quad (\text{A.26})$$

Potentiels d'interactions et forces

Comme nous l'avons vu au précédent paragraphe, la détermination des trajectoires des particules nécessite la connaissance des forces d'interactions qui dérivent des potentiels. La force f_{ij} exercée par la particule j sur la particule i séparées par une distance r_{ij} s'écrit sous la forme :

$$f_{ij}(r_{ij}) = -\nabla v_{ij}(r_{ij}), \quad (\text{A.27})$$

où v_{ij} est le potentiel engendrant la force entre les deux particules i et j .

Les premières simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées par Rahman *et al.* [2] dans le cadre de l'étude de verres BeF_2 . Le potentiel utilisé est un potentiel dit à deux corps qui ne dépend que de la distance entre deux atomes : il contient un terme de répulsion coulombienne, un terme de répulsion exponentielle et des corrections d'ordres supérieurs. Ce potentiel est bien adapté pour reproduire la structure du silicium dans les verres de silice [3]. Néanmoins, il est nécessaire d'introduire un terme à trois corps pour éviter une distribution des angles Si-O-Si trop large et la présence de silicium avec 5 voisins oxygène.

En ce qui concerne ce travail, nous avons utilisé un potentiel de type Born-Mayer-Huggins pour la partie interactions à deux corps (A.28) et un terme à trois corps (A.29) afin de prendre en compte les variations d'angle entre atomes.

$$v_{(2 \text{ corps})}(r_{ij}) = A \cdot \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) + \frac{q_i \cdot q_j \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \cdot \text{erfc}(\alpha \cdot r_{ij}) - \frac{C}{r_{ij}^6} + \frac{D}{r_{ij}^8}, \quad (\text{A.28})$$

$$v_{(3 \text{ corps})}(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \cdot \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij} - r_c} + \frac{\gamma}{r_{ik} - r_c}\right) \cdot (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_0)^2, \quad (\text{A.29})$$

où r_{ij} et r_{ik} sont les distances interatomiques, q_i et q_j les charges, α une constante et θ_{jik} l'angle formé par un triplet d'atomes $j-i-k$; les paramètres ajustables A , D , C , ρ , λ et γ ne dépendent seulement que de la nature des atomes impliqués. C , D sont nuls mis à part pour les interactions de type Na-O, Ca-O et Eu-O. Les valeurs non-nulles permettent une meilleure corrélation (pour des valeurs de r inférieures à 1 Å) entre les potentiels simulés et la réalité en introduisant des termes en $-1/r^6$ et $1/r^8$. Dans l'équation (A.28), le terme $erfc(x)$ permet de pondérer l'interaction coulombienne à longue distance :

$$erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-x^2} dx, \quad (\text{A.30})$$

La résolution de l'équation (A.28) est possible en appliquant la méthode de la sommation d'Ewald. Dans cette technique, nous considérerons que la cellule simulée est la cellule unitaire centrale d'un réseau infini de charges ponctuelles. La formule de la densité de charge exprimée par l'équation (A.31) est décomposée en deux distributions de charges complémentaires ρ_1 et ρ_2 exprimées en fonction d'une distribution $d(r)$.

$$\rho(r) = \sum_i q_i \delta(r - r_i), \quad (\text{A.31})$$

$$\rho_1(r) = \sum_i q_i [\delta(r - r_i) - d(r - r_i)], \quad (\text{A.32})$$

$$\rho_2(r) = \sum_i q_i [d(r - r_i) - 1/V], \quad (\text{A.33})$$

Cette distribution de charge $d(r)$ est choisie de manière à avoir une symétrie sphérique, une portée limitée ainsi qu'une intégrale sur tout l'espace égale à 1. En général, le choix se porte sur une distribution gaussienne de type $d(r) = A \cdot \exp(-K \cdot r)$ (avec A et K des constantes) dans le cas de la sommation d'Ewald. Le deuxième terme de ρ_1 symbolise autour de chaque charge une distribution gaussienne de charges de signe opposé à la charge centrale écrantant ainsi ses interactions. Le premier terme de ρ_2 représente la même distribution que précédemment mais avec le même signe que la charge centrale. Le second terme correspond à une distribution uniforme de charge opposée qui agit dans tout le volume V de la cellule. Les distributions ρ_1 et ρ_2 se compensent mutuellement. Cette astuce mathématique permet d'avoir une convergence rapide des deux potentiels correspondant aux distributions ρ_1 et ρ_2 selon l'équation de Poisson. La force dérivant du potentiel total ($v_1 + v_2$) (cf. éq. (A.27)) est obtenue en réalisant la sommation discrète du

gradient du potentiel total sur tous les atomes. Afin de limiter le temps de calcul de ces forces, il faut faire intervenir un rayon de coupure (r_c) dans l'espace réel ainsi qu'une valeur seuil maximale (k_c) dans l'espace réciproque. Ces deux paramètres dépendent de la manière dont l'équation (A.30) tend vers zéro.

Conditions aux limites

Les simulations de dynamique moléculaire sont généralement réalisées avec des systèmes contenant quelques milliers d'atomes (dans notre cas, 9000 atomes). Les effets de bord sont alors très importants dans ces petits systèmes et peuvent modifier très fortement les propriétés étudiées du matériau massif. La solution de ce problème consiste à supprimer tous les surfaces de la cellule de simulation en utilisant les conditions aux limites périodiques : tout atome qui sort de la boîte principale (boîte centrale grise sur la figure 81) au cours de son mouvement est immédiatement remplacé par son image issu de la cellule adjacente au côté opposé d'où il est sorti. Cette méthode est néanmoins très coûteuse en temps de calcul : il est nécessaire d'évaluer toutes les distances entre chacun des atomes pour savoir si ces atomes interagissent ensemble. Pour un système à N atomes, cela correspond à N^2 calculs, ce qui peut entraîner des temps de calcul assez importants. Par conséquent, la méthode de Quentrec *et al.* [4] est souvent utilisée.

Cette technique consiste à diviser la boîte de simulation en petites cellules. Pour un pas de simulation donné, une liste d'atomes est créée dans chacune des sous-cellules. Les sous-cellules contenant des atomes correspondant au critère $r_{ij} < r_c$ sont sélectionnées. Il ne reste alors qu'à évaluer les distances entre l'atome i étudié et les atomes j de ces sous-cellules. Cette méthode réclame seulement N calculs. Il suffit alors pour chaque pas de simulation de répéter cette opération.

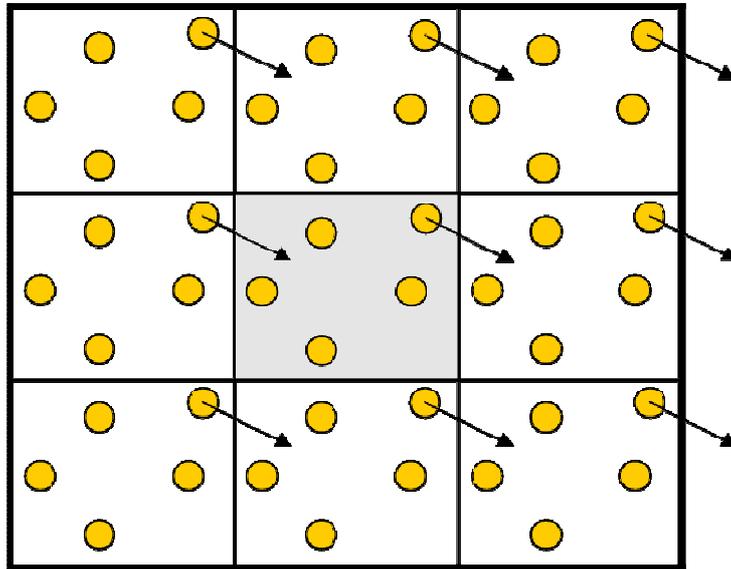


Figure 81: Conditions aux limites périodiques dans le cas d'une cellule de simulation 2D

La cellule grisée au centre est la cellule simulée, les autres étant des répliques identiques à la première afin d'avoir un nombre constant d'atomes à l'intérieur de la cellule grise.

Configuration initiale, température, pression et énergie

La génération de la configuration initiale est importante et délicate : si on part d'un système qui est trop éloigné d'un système à l'équilibre, on peut arriver à des forces d'interactions beaucoup trop élevées. En règle générale, la production d'un système amorphe a pour origine la fonte d'un matériau cristallin à haute température puis une trempe thermique jusqu'à la température désirée et enfin une relaxation à température constante pour éliminer les contraintes résiduelles dans le matériau.

La configuration initiale est souvent un peu éloignée du système à l'équilibre induisant alors un surplus d'énergie potentielle qui est rapidement converti en énergie cinétique avec augmentation de la température du système. Il faut alors ajouter un mécanisme capable de corriger cette augmentation de température dans le matériau : la solution est d'introduire un facteur correctif aux vitesses. Ce facteur ne dépend que de la température finale désirée avant la trempe thermique et de l'énergie cinétique instantanée du système. Ainsi, Il est possible de faire tendre le système vers la température voulue

après quelques milliers de pas. Cette étape est réalisée dans le système microcanonique, c'est-à-dire à nombre de particules, volume et énergie totale constants (ensemble *NVE*).

Après stabilisation du système à haute température (entre 4000 et 6000 K dans notre cas), une trempe thermique est réalisée jusqu'à la température ambiante (300 K). La trempe se compose d'une succession de thermalisations et de relaxations. Les thermalisations sont réalisées dans l'ensemble thermodynamique *NVT* (nombre de particules, volume et température constants) tandis que les relaxations sont effectuées dans l'ensemble microcanonique.

Après cette trempe, une relaxation de quelques milliers de pas est faite à température ambiante afin d'éliminer les contraintes résiduelles dans le matériau. Un ajustement sur le volume est alors nécessaire afin d'obtenir des différences de pressions proche de zéro entre la boîte de simulation et l'extérieur. Nous obtenons alors la configuration atomique du système simulé. La figure 82 résume les grandes étapes d'un calcul de dynamique moléculaire pour la simulation d'un verre.

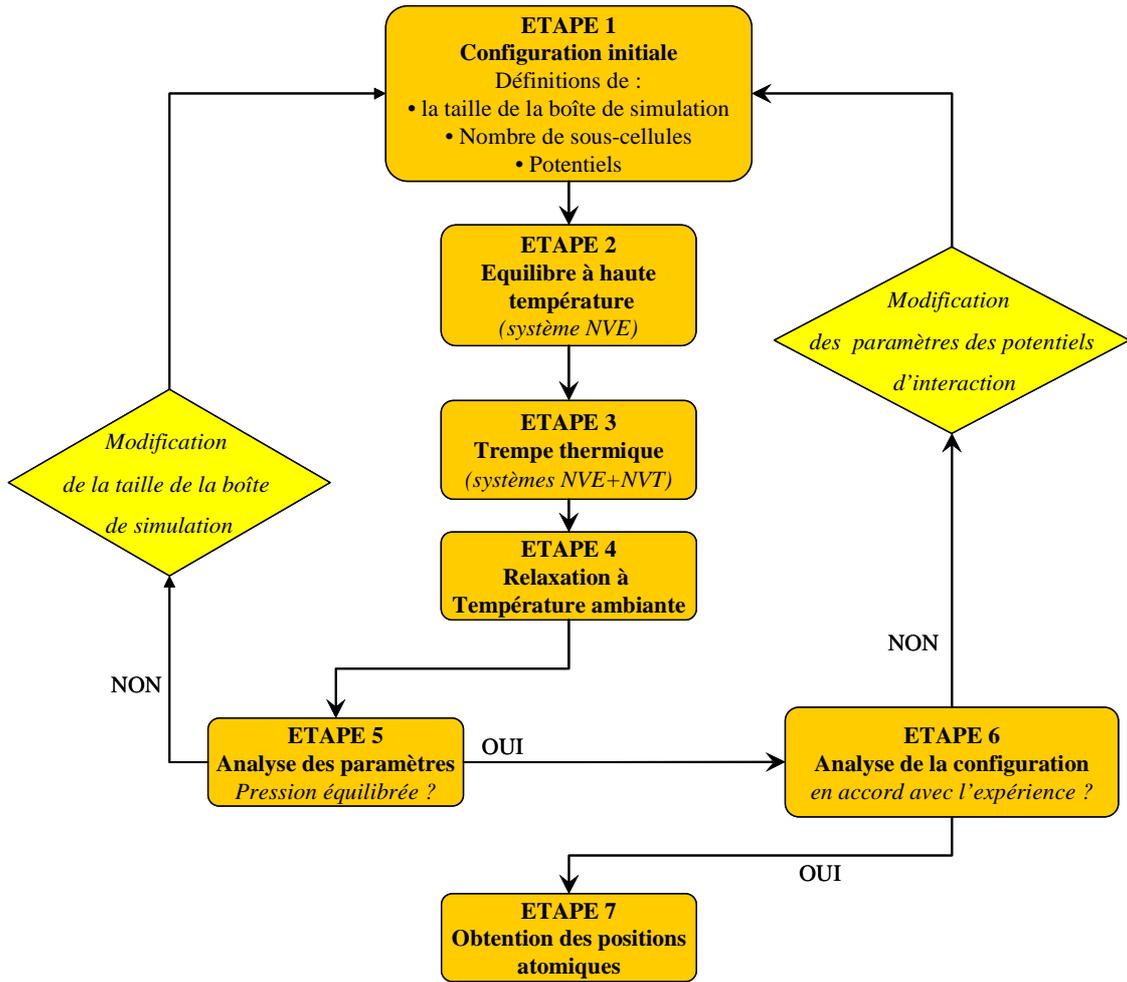


Figure 82 : Les grandes étapes dans un calcul de dynamique moléculaire pour la simulation d'un verre

Notons que la température à l'instant t est donnée par la relation suivante :

$$T(t) = \frac{2}{3k_b N} E_c(t), \quad (\text{A.34})$$

où $k_B = 1,3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann, $E_c(t)$ l'énergie cinétique du système à N atomes à l'instant t obtenue à partir de l'accélération calculée ($\dot{r}_i(t)$) :

$$E_c(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \dot{r}_i(t)^2, \quad (\text{A.35})$$

La pression instantanée $P(t)$ de la boîte est donnée d'après Sprik [1] par l'expression suivante :

$$P(t) = \frac{2}{3V} E_c(t) + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=0}^N r_i \cdot f_i \right\rangle, \quad (\text{A.36})$$

où r_i et f_i sont respectivement la position et la somme des forces exercées sur l'atome i . V est le volume total de la boîte de simulation.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Sprik, in Monte Carlo and Molecular dynamics of Condensed Matter Systems Conference, Vol. 49 (K. Binder and G. Ciccotti, eds.), Italian Physical Society, Bologna (Italy), 1996, p. 43.

- [2] A. Rahman, R. H. Fowler, and A. H. Narten. *Structure and Motion in Liquid BeF₂, LiBeF₃, and LiF from Molecular Dynamics Calculations*, The Journal of Chemical Physics 57 (1972) 3010.

- [3] L. V. Woodcock, C. A. Angell, and P. Cheeseman. *Molecular dynamics studies of the vitreous state: Simple ionic systems and silica*, The Journal of Chemical Physics 65 (1976) 1565.

- [4] B. Quentrec and C. Brot. *New method for searching for neighbors in molecular dynamics computations*, Journal of Computational Physics 13 (1973) 430.

Annexe 3 : Les verres borosilicatés et le modèle de Yun et Bray

Yun et Bray ont utilisé la RMN du bore (^{11}B) pour expliciter la structure vitreuse des verres ternaires borosilicates de sodium en déterminant le rapport entre les unités BO_4 et BO_3 [1, 2]. Leur modèle permet de décrire l'évolution de la structure du verre en fonction de deux rapports molaires : $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ et $K = \text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ (figure 83).

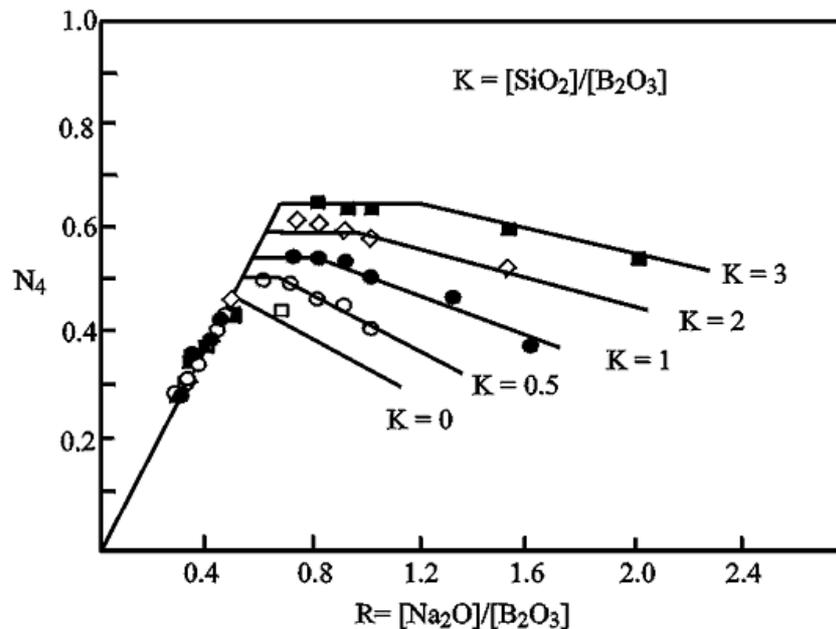


Figure 83 : Fraction de bores tétracoordonnés (N_4) en fonction des rapports R et K [3] pour des verres de type $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

Leur modèle propose de classer les atomes de bore en coordinences 3 et 4 selon plusieurs groupements :

- $\text{NaBSi}_4\text{O}_{10}$: unité de type reedmergnérite (NaBSi_3O_8). L'atome de bore est ici tétracoordonné et a 4 tétraèdres SiO_4 comme plus proches voisins.

- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$: unité diborate de type borax ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) déshydraté. Deux des atomes de bore sont en coordinence 4, les autres sont reliés à 3 oxygènes non pontants.
- $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_6$: unité métaborate. Tous les atomes de bore ont une coordinence de 3.
- NaBO_2 : unité borate isolée. Le bore est ici tétracoordonné.
- $\text{Na}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_6$: unité de type damburite ($\text{CaB}_2(\text{SiO}_4)_2$).

Dans les paragraphes qui vont suivre, nous appellerons N_3 , la fraction de bore en coordinence 3, N_{3a} , celle des atomes de bore tricoordonnés antisymétriques comportant un ou deux oxygènes non pontants et N_4 , celle correspondant aux bores tétracoordonnés.

Pour $K < 8$ et $R < 0,5$

Les ions Na^+ sont préférentiellement attirés par le réseau boraté. Le verre peut-être considéré comme un réseau de silice pure (pas d'oxygènes non pontants) dans lequel est dilué un réseau d'unités diborates. ($N_4=R$ et $N_3=1-R$)

Pour $K < 8$ et $0,5 < R < R_{\max}$

R_{\max} est défini comme : $R_{\max} = K/16 + 0,5$. Le réseau boraté est alors composé d'unités reedmergnérites, diborates et de type damburite : les unités diborates sont peu à peu détruites pour devenir des groupements BO_4 qui vont ainsi pouvoir se lier à des tétraèdres de SiO_2 pour former des unités de type reedmergnérite.

Pour $K < 8$ et $R_{\max} < R < 0,5 + K/4$

N_4 reste constant ($=R_{\max}$). Il y aura création d'oxygènes non pontants sur les siliciums des unités reedmergnérites car le sodium en excès sera associé aux tétraèdres SiO_4 par ces oxygènes.

Pour $K < 8$ et $0,5 + K/4 < R < 2 + K$

Il y a création de bores trigonaux asymétriques qui permettent de compenser l'augmentation de la teneur en sodium. Ces atomes de bore contiennent un ou deux oxygènes non-pontants. Les unités de type BO_4 ont alors complètement disparues.

Pour $K > 8$

Dans ce cas, tous les atomes de bore se retrouvent en coordination 4 dans des unités de type reedmergnérite. ($N_4 = R$)

Bien que le modèle de Yun et Bray soit très utilisé et relativement simple, il faut néanmoins prendre en considération que certaines évolutions structurales ne sont pas décrites de façon totalement exactes par le modèle. En effet, selon Bunker *et al.*, la coexistence d'oxygènes non-pontants et d'espèces BO_4 est possible pour des teneurs en sodium inférieures à celles prédites [4]. Dans le cas d'un verre ternaire, Pucker *et al.* ont montré que la création d'oxygène non-pontants commence à partir d'une valeur $R = 0,5$ grâce à l'analyse de l'environnement local de l'euporium trivalent [5].

Conclusion

Pour résumer très simplement, lorsque $R < 0,5$ tous les ions sodium servent à créer des bores tétracoordonnés quelle que soit la teneur en SiO_2 . Le sodium a alors un rôle de compensateur de charge. Pour $R > 0,5$, les sodiums en excès servent alors à former des oxygènes non pontants en cassant des liaisons Si-O-Si ou des liaisons Si-O-B. La fraction d'ions sodium liés aux NBO est alors égale à $(R - 0,5)/R$.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. H. Yun and P. J. Bray. *Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$* , Journal of Non-Crystalline Solids 27 (1978) 363.
- [2] Y. H. Yun, S. A. Feller, and P. J. Bray. *Correction and addendum to "Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Glasses in the System $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ "*, Journal of Non-Crystalline Solids 33 (1979) 273.
- [3] W. J. Dell, P. J. Bray, and S. Z. Xiao. *^{11}B NMR studies and structural modeling of $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ glasses of high soda content*, Journal of Non-Crystalline Solids 58 (1983) 1.
- [4] B. C. Bunker, D. R. Tallant, R. J. Kirkpatrick, and G. L. Turner. *Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures*, Physics and chemistry of glasses 31 (1990) 30.
- [5] G. Pucker, K. Gatterer, H. P. Fritzer, M. Bettinelli, and M. Ferrari. *Optical investigation of Eu^{3+} in a sodium borosilicate glass: Evidence for two different site distributions*, Physical Review B 53 (1996) 6225.

Annexe 4 : Publications

1. J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, S. Peugeot, and B. Champagnon, "Behaviour of simplified nuclear waste glasses under gold ions implantation: A microluminescence study", *Journal of Nuclear Materials*. 362 (2007) 480-484.
2. J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, S. Peugeot, J. M. Delaye, S. Chaussevent, A. Monteil, and B. Champagnon, "Simulation of Eu^{3+} luminescence spectra of borosilicate glasses by molecular dynamics calculations", *Optical Materials* (Submitted 2007).
3. S. Peugeot, J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, P.-Y. Noël, and A. Chenet, "Effect of chemical composition on behavior under irradiation", *Journal of Non-Crystalline Solids* (Submitted) (Submitted 2007).

Behaviour of simplified nuclear waste glasses under gold ions implantation: A microluminescence study

J. de Bonfils ^{a,*}, G. Panczer ^a, D. de Ligny ^a, S. Peugeot ^b, B. Champagnon ^a

^a *Université Claude Bernard Lyon 1, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, UMR 5620, 12 rue Ampère, 69622 Villeurbanne, France*

^b *Commissariat à l'Energie Atomique, CEA Marcoule, DEN/DTCD, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex, France*

Abstract

Simplified nuclear borosilicate glasses doped with rare-earth elements were irradiated by gold ions. Thanks to fluorescence line narrowing spectroscopy (selective excited photoluminescence), two major Eu^{3+} sites distributions were identified in the case of pre-irradiated samples due to the splitting of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition triplet. Evolution of europium ion environments under irradiation in these glasses was studied by non-selective microluminescence at room temperature. As well, spectroscopic studies demonstrated strong broadening in the distribution of the rare-earth environment for increasing irradiation doses. Determination of the luminescence asymmetric ratio allowed us to conclude that the symmetry of the sites is lowered by high energy nuclear deposits. Environment modifications under irradiation are attributed to a site distribution enlargement within the same two site distributions, a silicate and a borate one, and to lower symmetry mean sites.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.60.-b; 32.50.+d; 61.80.-x

1. Introduction

In France, the high activity wastes, stemming from the reprocessing of the irradiated nuclear fuels, are confined in a borosilicate glass called R7T7. The prediction of the long-term behaviour of this glass is then essential. For that purpose, simplified glasses are irradiated with multienergy Au ions to simulate the consequences of alpha decay.

Several Raman studies have shown that the medium range order structure is very sensitive to irradiation. For instance the Si–O–Si bending band located at 495 cm^{-1} shifts for different glasses under neutrons [1], electrons [2] or heavy ions irradiations [3]. For increasing Au implantation doses, a progressive shift is observed towards the high wavenumbers of the vibrational band located at 495 cm^{-1} , corresponding to an average Si–O–Si bond angle reduction as well as a reduction in the rings average size [2]. This angle decrease is characteristic of a densification of the glassy network. Despite this medium range densification, nothing

* Corresponding author. Tel.: +33 4 72 44 82 21; fax: +33 4 72 44 84 32.

E-mail address: jdebonfils@pcm1.univ-lyon1.fr (J. de Bonfils).

Table 1
Glasses composition (fractions of oxides are in molar percent)

	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	Eu ₂ O ₃
CJ1 Eu ³⁺	67.09	14.08	17.83	–	–	–	1.00
CJ3 Eu ³⁺	60.55	12.72	16.13	3.85	5.75	–	1.00
CJ7 Eu ³⁺	63.13	13.26	16.81	4.01	–	1.79	1.00

is known yet on the rare-earth elements local environment which can be related to glass aging.

In order to understand the structure in a small range order in nuclear waste glasses, simplified glasses were doped with Eu³⁺ (Table 1). As a matter of fact, europium has the same structural properties than minor actinides, especially americium which is an electronic analogue of europium, with respect to the vitreous matrix. Moreover, thanks to its spectroscopic properties, Eu³⁺ can be used as a luminescent structural probe [4,5]. This setting-up allows to simulate the actinides radiations in the active glass.

2. Experimental

2.1. Samples preparation

Samples were prepared in a Pt crucible by fusion of a mixture of oxide around 1775 K during 3 h (see Table 1 for compositions). Annealing was realized in hot graphite moulds around 865 K during 1 h. Glasses were cut in 2–3 mm thick sections and polished on both sides. Alpha decay damages were simulated by external irradiation of non-radioactive glasses by gold ions [6]. Energy and fluence were selected to investigate the effects of electronic and nuclear processes over dose ranges comparable to those obtained in actinide-doped glass. Au irradiations were carried out in the centre of Nuclear Spectroscopy and Mass Spectroscopy (CSNSM, Paris XI). Samples were irradiated with multienergy Au ions to obtain a constant nuclear deposited energy along a 2 μm thick layer at the glass surface (Table 2). Amounts of irradiation have been chosen to simulate nuclear deposited energy corresponding to α-fluences between 8×10^{16} and 1.9×10^{19} alpha disintegrations per gram of glass.

2.2. Experimental setup

Fluorescence Line Narrowing spectra, FLN, were recorded within an excitation ranged from 570 nm to 580 nm by 0.5 nm step. In order to minimize the background due to the thermal lattice

Table 2
Irradiation conditions

	Ion fluence (cm ⁻²)	E (MeV) (cumulative values)	Nuclear energy (keV cm ⁻³)	Electronic energy (keV cm ⁻³)
F2	6.1×10^{11}	1	5.0×10^{19}	1.7×10^{20}
	1.8×10^{12}	3.5		
	4.2×10^{12}	7		
F4	2.4×10^{12}	1	2.0×10^{20}	6.8×10^{20}
	7.3×10^{12}	3.5		
	1.7×10^{13}	7		
F6	4.6×10^{13}	1	3.8×10^{21}	1.3×10^{22}
	1.4×10^{14}	3.5		
	3.2×10^{14}	7		

vibrations, samples were cooled at liquid nitrogen temperature (77 K). Such selective excitations were realized with a pulsed dyed laser (LUMONICS Hyper-Dye 300 with Rhodamine 590) pumped by an Excimer laser (LUMONICS Excimer-500 at 308 nm, pulse duration: 10 ns with a 0.1 cm^{-1} spectral width, energy pulse: around 30 mJ). Luminescence signal was collected through a ×100 Olympus objective and then sent into a 1200 grooves per mm grating (ORIEL Multispec) thanks to an optical fibre. Data were monitored with an intensified CCD (ORIEL Instaspec V) cooled by Peltier effect. This method consists in a selective excitation in the range of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition. For each excitation wavelength, only a few specific set of Eu³⁺ sites (i.e. the same local environment) are sensitive to the excitation and produce a luminescence signal specific to their own environment. By selecting precisely the excitation, it becomes possible to collect the signal of all the different sets of sites separately.

Non-selective microluminescence spectra have been recorded at room temperature on a microspectrometer Renishaw RM1000 with a 1800 grooves per mm grating. The 514 nm Ar laser (Spectra Physic – 75 mW) was focused on the sample through a ×100 Olympus objective. The luminescence signal was collected, through the same objective and a 10 μm slit, in a CCD cooled by Peltier effect. By this way, one can work in a confocal mode which

enables us to work in the 2 μm thick irradiated layer [3]. The spectra are built with 20 s integration time for each point.

For the two analysis methods, all the data were analysed with GRAMS software. Deconvolutions of FLN and microluminescence spectra and the areas calculation were processed with the Levenberg–Marquadt method [7] coupled with Gaussian functions.

3. Results and discussion

3.1. Fluorescence line narrowing spectroscopy

Fluorescence line narrowing spectra were obtained by tuning the dye laser over the energy range of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ region. The Pucker's procedure [8] is adopted and the well defined $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition in which the Stark sub levels are split into three components ($2J + 1$), is then studied. The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition could be also used as reported by Brecher and Riseberg [9] but unfortunately showed a lower resolution. For the following discussion, only the $^7\text{F}_1$ Stark sub-levels are considered.

Fig. 1 shows the site-selective emission spectrum of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition at 77 K as a function of the energy for a 577.5 nm excitation. The emission spectra were deconvoluted into six Gaussian components which is an evidence for two major sites distributions in this glass. Same results are obtained for CJ3 and CJ7 samples. The assignment of Stark components ($\varepsilon_0, \varepsilon_-, \varepsilon_+$) is discussed in the work of Pucker et al. [8]. For each excitation wavelength, the six Stark components positions are recorded.

3.2. The ligand field parameter B_2 : calculation and use

The C_{2v} symmetry is retained for the ligand-field calculation because it is the highest symmetry which allows full splitting of $^7\text{F}_1$ and $^7\text{F}_2$ states of Eu^{3+} . To compare our results to data in the literature, the definition of an average ligand-field parameter [10] is used. This parameter, called B_2 , is related to the crystal field parameters B_{20} and B_{22} (Eq. (1)).

$$B_{20} = 5 \times (E(\varepsilon_0) - E(^7\text{F}_1)),$$

$$B_{22} = \pm \frac{10}{\sqrt{6}} E(\varepsilon_{\pm}) \mp \frac{5\sqrt{6}}{2} E(^7\text{F}_1) \pm \frac{5}{\sqrt{6}} E(\varepsilon_0), \quad (1)$$

$$B_2 = \sqrt{(B_{20})^2 + 2(B_{22})^2}.$$

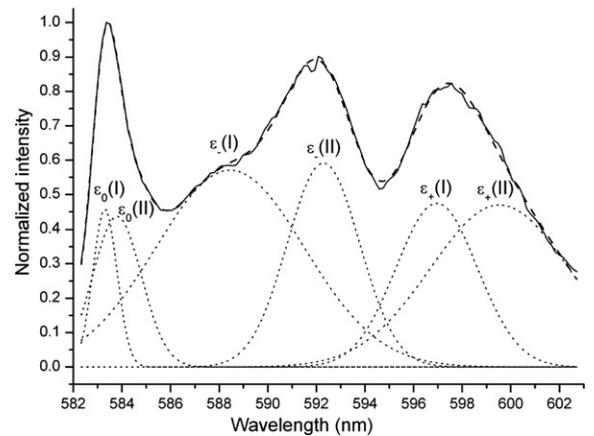


Fig. 1. Eu^{3+} emission spectrum of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ in CJ1. The spectrum was deconvoluted with a six Gaussian-profile components fit and can be related to two triplets identified as I and II. These triplets corresponding to two major distribution Eu^{3+} sites. Experiment was realized at 77 K under a 577.5 nm laser excitation at 77 K. Solid line is experimental data. Deconvolution curves are in dotted lines. Result of the fit is in dashed line.

$E(^7\text{F}_1)$ is the barycentre of the $^7\text{F}_1$ triplet. B_2 is expressed as a function of B_{20} and B_{22} . $E(\varepsilon_0)$ and $E(\varepsilon_{\pm})$ are the positions of the stark sub-levels. B_2 values have been calculated for the two triplets of each spectrum and thus for all the three non-irradiated samples. The B_2 parameter is then compared with values issues from the literature. In the case of CJ1, the two site distributions have been identified as follows (Fig. 2): the first environment is a silicate-rich one and the second is a borate-rich environment [5]. For the 5-oxides glasses, CJ3 and CJ7, a silicate-rich environment and a mixed aluminate–borate-rich one are found. This result is consistent with recent work using Fluorescence Line Narrowing [4], where authors make the hypothesis of a two sites distribution for europium in the French non-active nuclear glass (R7T7).

3.3. Irradiation effects

Irradiation effects must be observed only within the two first micrometers from the surface. Such a thin probe can be only realized by confocal microluminescence spectroscopy. Emission spectra of CJ1: Eu^{3+} under Au irradiation were recorded at room temperature with a 514 nm laser in the 560–640 nm range (Fig. 3). Transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0-2$) of Eu^{3+} were observed. The $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ emission band is centred at 577.3 nm for the non-irradiated sample. The full-width at half maximum

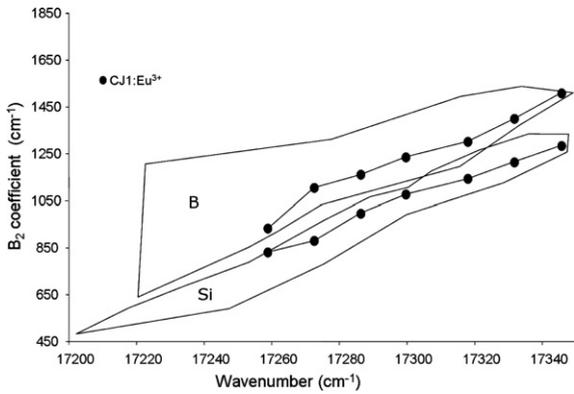


Fig. 2. Evolution of the ligand field parameter B_2 versus excitation energy in the CJ1:Eu³⁺ glass (this work). B_2 domains for various borate and silicate environments are delimited ([9,11]). Each distribution site can be identified to a silicate rich or a borate rich environment.

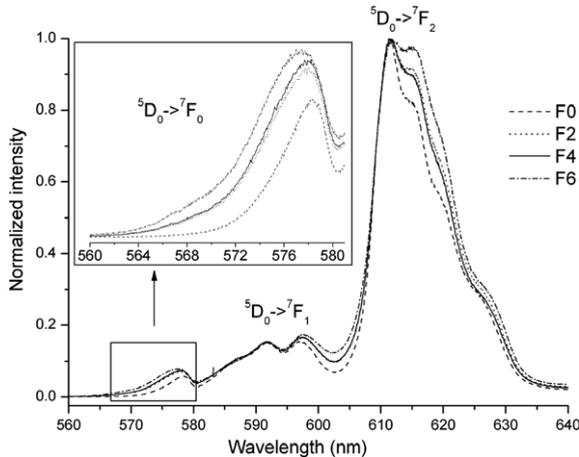


Fig. 3. Effect of gold ions fluences on the evolution of CJ1:Eu³⁺ emission spectra. Index of the emission bands are mentioned above them. The value at F0 corresponds to the non-irradiated sample. Spectra were collected under a 514 nm continuous excitation at room temperature in confocal mode.

(FWHM) is 74, 85 and 93 cm⁻¹, respectively to CJ3:Eu³⁺, CJ7:Eu³⁺ and CJ1:Eu³⁺ at F0 (Fig. 4). These values are in good agreement with values obtain previously on Na borosilicate glass [8,11] (80–94 cm⁻¹) in regards with decreasing SiO₂ amounts. According to Boyer et al. [12], the crystal field strength and the Eu–O distance decrease with increasing silica content which is consistent with our values (SiO₂ content: CJ1 > CJ7 > CJ3). The ⁵D₀ → ⁷F₂ emission band is also modified under irradiation. Considering only the ⁵D₀ → ⁷F₀ transition, the FWHM increases with irradiation doses:

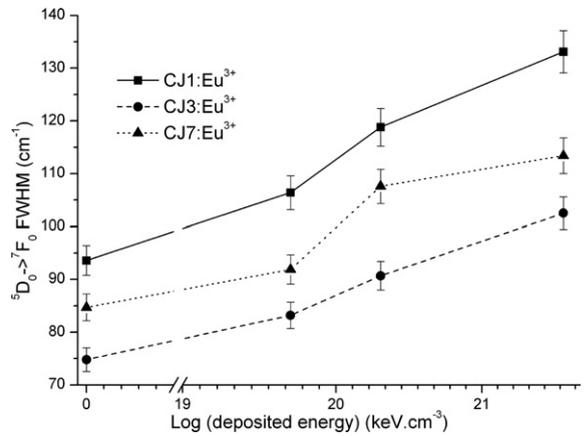


Fig. 4. Effect of gold ions fluences on the evolution of the full width at half maximum (FWHM) of the ⁵D₀ → ⁷F₀ emission band for CJ1, 3, 7:Eu³⁺. The same trend is observed for all samples. FWHM values were obtained from emission spectra recorded at room temperature under a 514 nm continuous excitation in confocal mode. Non-irradiated samples were arbitrarily positioned at 0 keV cm⁻³.

values range from 93 cm⁻¹ (Fig. 4) for non-irradiated glass to 133 cm⁻¹ for the maximum dose in the case of CJ1:Eu³⁺. Same behaviour is observed for the others Eu³⁺ doped glasses (Fig. 4). The asymmetric ratio, A_s , is defined as the ratio of the intensity of the ⁵D₀ → ⁷F₂ by the intensity of the ⁵D₀ → ⁷F₁. The electric dipole transition ⁵D₀ → ⁷F₂ is a hypersensitive transition, i.e. sensitive to Eu³⁺ second neighbours. This transition intensity increases with the ligands valence or with decreasing site symmetry [13]. On the contrary, the intensity ⁵D₀ → ⁷F₁ magnetic transition is less sensitive to Eu³⁺ environment and is chosen as reference. Accordingly the asymmetric ratio roughly increases for increasing irradiation doses (Table 3). This evolution is characteristic of a site symmetry reduction [13]. The site distribution for Eu³⁺ is then broader for high doses and the mean site environment has evolved to lower symmetry.

Table 3

Asymmetric ratios (–) of Eu³⁺ doped glasses under different conditions of irradiations (non-irradiated sample is mentioned as ‘F0’)

Asymmetric ratios (–)	CJ1:Eu ³⁺	CJ3:Eu ³⁺	CJ7:Eu ³⁺
F0	5.72	5.73	5.73
F2	5.89	5.88	6.04
F4	5.76	5.66	6.46
F6	6.25	6.51	6.92

4. Conclusion

This work demonstrated that Eu^{3+} is a useful luminescent structural probe to follow the aging of nuclear waste glasses under irradiations. Using ligand field parameters obtained from spectroscopy measurements, it was possible to identify two major Eu^{3+} site distributions in non-irradiated samples. The first environment is clearly a silicate-rich one and the second is either a borate-rich (CJ1), either an alumino-borate one (CJ3 and CJ7). This result confirms previous works [4,5] on the French nuclear glass. Moreover, Eu^{3+} short range environment is sensitive to glass composition depending mostly of SiO_2 content. The asymmetric ratio, As, informed us that Eu^{3+} environment is drastically modified under Au implantations. Furthermore, the observed site symmetry decrease implies that Eu^{3+} evolves to more complex environments during gold implantation. Currently, in Fluorescence Line Narrowing experiment, it is not possible to work in confocal mode due to experiment restriction (spatial resolution). Nevertheless, a modification is planned to provide accurate sites identification in the 2 μm irradiated layers.

Acknowledgement

This work was carried out in the Common Center for Optical Microspectrometry (CECOMO), Université Claude Bernard Lyon 1.

References

- [1] J.B. Bates, R.W. Hendricks, L.B. Schaffer, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 4163.
- [2] B. Boizot, S. Agnelo, B. Reynard, R. Boscaino, G. Petite, *J. Non-Cryst. Solids* 325 (2003) 22.
- [3] S. Peugot, J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, P.-Y. Noël, A. Chenet, *J. Non-Cryst. Solids*, submitted for publication.
- [4] N. Ollier, G. Panczer, B. Champagnon, G. Boulon, P. Jollivet, *J. Lumin.* 94&95 (2001) 197.
- [5] F. Thévenet, G. Panczer, P. Jollivet, B. Champagnon, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 673.
- [6] S. Peugot, P.-Y. Noël, J.-L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet, A. Chenet, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 246 (2006) 379.
- [7] D. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 11 (1963) 431.
- [8] G. Pucker, K. Gatterer, H.P. Bettinelli, M. Ferrari, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 6225.
- [9] C. Brecher, L.A. Riseberg, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 81.
- [10] R. Balda, J. Fernandez, H. Eilers, W.M. Yen, *J. Lumin.* 59 (1994) 81.
- [11] C. Brecher, L.A. Riseberg, *J. Non-Cryst. Solids* 40 (1980) 469.
- [12] L. Boyer, B. Piriou, J. Carpena, J.L. Lecout, *J. Alloys Compd.* 311 (2000) 143.
- [13] K. Gatterer, G. Pucker, H.P. Fritzer, *Phys. Chem. Glasses* 38 (1997) 293.

Simulation of Eu^{3+} luminescence spectra of borosilicate glasses by molecular dynamics calculations

J. de Bonfils¹, G. Panczer¹, D. de Ligny¹, S. Peugeot², J.-M. Delaye², S. Chaussedent³, A. Monteil³, B. Champagnon¹

¹ Université de Lyon, Lyon, F-69003, France ; Université Lyon 1, Villeurbanne, F-69622, France ; CNRS, UMR5620, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, Villeurbanne, F-69622, France

² Commissariat à l'Énergie Atomique, CEA Marcoule,

DEN/DTCD, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

³ Laboratoire POMA UMR CNRS 6136, Université d'Angers, 2, bd Lavoisier, F-49045 Angers cedex, France

Corresponding author:

Julien de Bonfils, Laboratoire de Physico Chimie des Matériaux Luminescents, UMR 5620 CNRS, Bât. G. LIPPMANN – 12 rue Ampère, domaine scientifique de la Doua, 69622 Villeurbanne cedex, France

(jdebonfils@pcml.univ-lyon1.fr)

tel : +33 4 72448221

fax: +33 4 72448442

Abstract

Simplified inactive rare-earths doped nuclear waste glasses have been obtained by molecular dynamics (MD) simulation in order to investigate the local structure around the rare-earth by luminescence studies. MD calculations were performed with modified Born-Mayer-Huggins potentials and three body angular terms representing Coulomb and covalent interactions. Atomic positions within the glasses are then determined. Simulations of luminescence spectra were then obtained by calculation of the ligand field parameters affecting each luminescent ion. Considering the C_{2v} symmetry, it is possible to calculate the radiative transition probabilities between the emitter level, 5D_0 , and the splitted receptor levels, 7F_J ($J=0\dots3$) for each Eu^{3+} ion. The simulated emission spectra are obtained by convolution of all the Eu^{3+} ions contributions. A comparison with the experimental data issue from Fluorescence Line Narrowing and microluminescence spectroscopies allowed us not only to validate the simulation of luminescence spectra from simulated environments, but also to confirm the presence and the identification of two major Eu^{3+} sites distribution in the nuclear glasses thanks to spectra-structure correlations.

PACS codes: 71.15.Pd, 73.61.Jc, 78.55.-m

Keywords : luminescence, Eu^{3+} local environment, molecular dynamics simulation

1. Introduction

Rare-earth (RE) doped glasses are well known candidates for many applications as optical fibre amplification, upconversion laser and many other applications [1-4]. Eu^{3+} ions are more particularly used as luminescent probe in nuclear waste glasses [5-8] since Eu^{3+} ion acts as an analogue of minor actinides [9] and are found also as fission products in nuclear waste glasses. In the recent years the use of the molecular dynamics (MD) technique has become very common in glasses studies, especially in the determination of local structure around rare-earth [10]. Changes in the local environment of the Eu^{3+} ions in glasses are known to lead to

strong modifications in optical properties. Luminescence spectroscopy allows us to follow the structural modification of the local environment around the rare-earth but doesn't offer the knowledge of the structure as MD technique does. The goal of this work is thus to investigate the Eu^{3+} local structure evolution for different inactive simplified nuclear glasses by MD simulations coupled to emission spectra calculations.

2. Methods and techniques

2.1. Generation of simulated emission spectra

The following procedure was used to calculate emission spectra of Eu^{3+} ions in the simulated borosilicate glasses. The point-charge model is used to describe the crystal field where the atoms of the lattice are represented only by point charges. This model is simple and provides results with quite good accuracy though it neglects some interactions between luminescent ions and the glassy matrix. These interactions will be discussed later.

Each luminescent ion is considered as a punctual charge positioned at the origin of a coordinate system. The electrostatic potential due to the surrounding ions considered as punctual charges can be developed and decomposed in series of A_{nm} parameters as follows:

$$A_{nm} = -e^2 \sum_j \frac{q_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m C_{-m}^{(n)}(\vec{R}_j), \quad (1)$$

where the sum is realized on all the nearby ions (limited within a cut-off radius), \vec{R}_j are the position vectors (given by MD calculations) and q_j the effective charges of the atoms. Effective charges are adjusted following the works of Mo *et al.* [11] for q_{Al} , q_O , Zhao *et al.* [12] for q_{Zr} , q_O , Wemple *et al.* [13] for q_{Ca} , q_O and Sen *et al.* [14] for q_{Si} , q_O , q_B and q_{Na} . $C_{-m}^{(n)}$ are the irreducible spherical tensors. Crystal field parameters are calculated from the A_{nm} values with respect of Eq. (2). ρ_n is a constant determined by the nature of the rare-earth.

$$B_{nm} = \rho_n A_{nm} \quad (2)$$

B_{nm} even terms coupled to a Hamiltonian perturbation term are used for the degeneracy lift of the energy levels. Odd terms lead to the calculation of the transition probabilities of dipolar electric transitions. Thus, we obtained all Stark sublevels energies for the 7F_0 to 5F_6 levels for each luminescent ion.

Transitions probabilities are given for a luminescent ion k by :

$$A_{k,ab} = \frac{e^2}{4\pi^3 \epsilon_0} \frac{32\pi^3 \sigma_{ab}^3}{3\hbar} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ab}^{DE} + n^3 S_{ab}^{DM} \right] \quad (3)$$

where a and b are the emitter and receptor levels, S^{DE} and S^{DM} are dipolar electric and dipolar magnetic strength lines of the radiative transitions. Intensities $I_{k,ab}$ are given by :

$$I_{k,ab} = F_j \beta_{k,ab} A_{k,ab} \quad (4)$$

where F_j is a scale factor and $\beta_{k,ab}$ is the branch ratio.

Convolution of all the calculated intensities for all Eu^{3+} ions by lorentzian functions is realized to obtain the spectral shape of the simulated luminescence spectra.

2.2. Molecular dynamics simulations

Considered glasses were obtained by molecular dynamics simulations. The glasses compositions are summarized in Table 1 with respect to the experimental ones mentioned in Table 2. The simulated cubic cell contains a total amount of 9,000 atoms. Interactions in glasses are mainly represented by an association of Born-Mayer-Huggins potentials (Eq. (5)) and a three body angular term (Eq. (6)). These two terms represent respectively Coulomb interactions and covalent interactions [15-17] :

$$\phi(r_{ij}) = A \cdot \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) + \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}} \cdot \text{erfc}(\alpha \cdot r_{ij}) - \frac{C}{r_{ij}^6} + \frac{D}{r_{ij}^8}, \quad (5)$$

$$\phi(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \cdot \exp\left(\frac{\gamma}{r_{ij} - r_c} + \frac{\gamma}{r_{ik} - r_c}\right) \cdot (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_0)^2, \quad (6)$$

where r_{ij} and r_{ik} are the interatomic distances, q_i and q_j the charges, α a constant and θ_{jik} the angle formed by an atom triplet j - i - k ; adjustable parameters are A , D , C , ρ , λ and γ which depend on the nature of atoms involved. C , D are all equal to zero except for Na-O, Ca-O and Eu-O interactions. Non-zero values for these interactions allowed us to obtain better fit of the potentials with experimental data by introducing $-1/r^6$ and $1/r^8$ terms. Complete Ewald sum is performed to take into account the long range component of the Coulomb interactions.

Modelized glasses were prepared by quenching a liquid equilibrated at high temperature between 4,000 and 6,000 K. After stabilization of the liquid at high temperature (15,000 time steps among a total of 87,000 time steps, a time step is equal to 10^{-15} s), we proceeded to constant quenching (10^{14} K.s $^{-1}$) until the system reached room temperature. Finally, a relaxation is performed during 15,000 time steps at ambient temperature. The volume is kept constant during the preparation of the glasses and adjusted to anneal the final pressure.

3. Results and discussion

3.1. Emission spectra simulation

The C_{2v} symmetry group is retained for our work because it is the highest symmetry in which the full splitting of the ${}^7F_{1,2}$ levels is observed [2, 18]. Fig. 1 shows a comparison of the experimental and simulated emission spectra of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0$ to 3) transitions for the three glasses. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{4,5,6}$ transitions have been also calculated although they are not shown on the figure for reasons of clarity. MD data (atomic positions) used for these simulations are those calculated at a quenching rate of 10^{14} K.s $^{-1}$.

Simulated spectra present a good overall agreement with experimental ones. The dissymmetric shape of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition is extremely well reproduced, and all transitions are well positioned. One can note that the ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$ transition should be positioned inside range of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition in solids-state components. According to Layne *et al.* [19] such transition is not possible due to very efficient multiphonon processes which induce non-radiative ${}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0$ transitions. Some discrepancies are also observable on Fig. 1 and more particularly in the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition. These differences have probably two origins. First, the point charge model takes into account only ionic interactions and not covalent ones. Second, according to Cormier *et al.* [20], the considered electrostatic field is an average field which assumes that all dynamics events, like vibronic coupling or energy transfer, are not include in the simulation of spectra. That is the reason why some Stark sublevels intensities calculations failed especially for the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition. However, good agreement is observed between the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ simulated and experimental transitions except in the small difference in the width.

The comparison between full width at half maximum (FWHM) of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition between simulated and experimental glasses is shown on Fig. 2. One can observe a good agreement of the calculation with the experience ($r^2 = 95\%$) within the error bars. Thus, we can assume that our MD results are correct and our C_{2v} symmetry group assumption was right. FWHM variations between glasses can be explained in terms of chemical composition effects. Indeed, assuming that Ca^{2+} only creates non-bridging oxygens due to its large field strength [21] and that the RE acts preferentially as a charge compensator for Al^{3+} [22-24] (the

6-coordinated Zr^{4+} is compensated by Na^+), we deduce that our glasses are classified in terms of increasing depolymerisation as follows: $CJ1:Eu^{3+} > CJ7:Eu^{3+} > CJ3:Eu^{3+}$. Intuiting that more the glass is depolymerised, more Eu^{3+} define its environment, therefore Eu^{3+} local structures are more similar when depolymerisation increases. The ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ FWHM is then lower for increasing depolymerised glasses.

3.2. Molecular dynamics simulations

Thanks to the validation of our MD model by the generation of luminescence spectra, we can now analyse the MD data. MD calculations were realized at a quenching rate of 10^{14} K.s^{-1} for all the three simulated samples according to the parameters mentioned in Table 1. Fig. 3 shows the evolution of the calculated Si/B atomic ratio as a function of the Eu^{3+} local environment. This ratio indicates whether the Eu^{3+} ions are mainly surrounded by Si second neighbours (high Si/B ratios) or by B second neighbours (low Si/B ratios). A first site population can be extract from high ratio values ($Si/B > 5$) which corresponds to Si rich environment (about 15% of the Eu^{3+} ions). This category is present in all the 3 studied glasses. The second site population corresponds to low Si/B ratio values and indicates in studied samples the presence of a mixed Si-B environment. Moreover, one can note that no Eu^{3+} is in pure borate environment. Considering $CJ3-7:Eu^{3+}$, Al second neighbour atoms are in a few amounts around the RE (less than 8% of Eu^{3+} have two or more Al atoms in their neighbourhood) and do not seem to prefer one to the other environment. Accordingly, comparing our data with a previous work [5], we are able to clarify the nature of the two major environment in those glasses. Indeed, in the previous work we supposed that we had a mixed Al-B environment, in fact, we notice the presence of Al but the environment is clearly a mixed Si-B one. The Si rich environment found by experience is confirmed by MD calculations. The amount of Eu^{3+} ions in a silicate rich environment increases when the glass is more complex ($CJ7:Eu^{3+} > CJ3:Eu^{3+} > CJ1:Eu^{3+}$): starting from 5.6% of the Eu^{3+} in $CJ1:Eu^{3+}$ to 11.3% in the case of $CJ7:Eu^{3+}$. Moreover, one can note that a larger amount of modifiers oxides leads to a better separation of the Si/B ratios and thus to a better separation of the two major environments. Finally, more than 80 % of the Eu^{3+} ions are present in a Si-B environment with the ratio lower than 3. This result indicates that most of Eu^{3+} ions tend to be either in a region located on the border line between the silicate rich and the borate rich domains, either in a mixed Si-B region. Finally, no europium clustering has been observed in our simulated samples.

4. Conclusion

The molecular dynamic technique allowed us to simulate different Eu^{3+} doped borosilicate glasses. Using a point-charge model, we were able to calculate the electronic energy levels as well as transition probabilities of the simulated Eu^{3+} in glasses resulting in simulation of emission spectra. Comparisons between experimental and simulated spectra and more precisely between calculated and experimental FWHM of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition allowed us to validate the MD model and its results for our glasses.

We found, in the three simplified nuclear glasses, two different distributions of Eu^{3+} environment. The two major environments were clearly identified as a silicate rich one and a mixed silicate-borate one. More than 80 % of Eu^{3+} ions are located in the mixed environment. Concerning $CJ3:Eu^{3+}$ and $CJ7:Eu^{3+}$, the presence of Al atoms is observed in both two environments in very low amounts closed to the RE.

References

- [1] G. Pucker, K. Gatterer, H. P. Fritzer, M. Bettinelli, and M. Ferrari, Phys. Rev. B 53 (1996) 6225.
- [2] C. Brecher and L. A. Riseberg, Phys. Rev. B 13 (1976) 81.
- [3] M. J. Lochhead and K. L. Bray, Phys. Rev. B 52 (1995) 15763.
- [4] K. Gatterer, G. Pucker, and H. P. Fritzer, Phys. Chem. Glasses 38 (1997) 293.
- [5] J. de Bonfils, G. Panczer, D. de Ligny, S. Peugot, and B. Champagnon, J. Nucl. Mat. (In press 2007)
- [6] F. Thevenet, G. Panczer, P. Jollivet, and B. Champagnon, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 673.
- [7] N. Ollier, G. Concas, G. Panczer, B. Champagnon, and T. Charpentier, J. Non-Cryst. Solids 328 (2003) 207.
- [8] N. Ollier, G. Panczer, B. Champagnon, G. Boulon, and P. Jollivet, J. Luminesc. 94-95 (2001) 197.
- [9] S.-G. Lee, K. Y. Lee, S. Y. Cho, Y. Y. Yoon, and Y. Kim, Geosciences Journal 10 (2006) 103.
- [10] S. Chaussedent, V. Teboul, and A. Monteil, Curr. Opin. Solid State and Mater. Sci. 7 (2003) 111.
- [11] S.-D. Mo and W. Y. Ching, Phys. Rev. B 57 (1998) 1521915227.
- [12] X. Zhao and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 65 (2002) 075105.
- [13] S. H. Wemple, Phys. Rev. B 7 (1973) 4007.
- [14] S. Sen, Z. Xu, and J. F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solids 226 (1998) 29.
- [15] J. M. Delaye and D. Ghaleb, Phys. Rev. B 61 (2000) 14481.
- [16] T. F. Soules, J. Non-Cryst. Solids 49 (1982) 29.
- [17] J. M. Delaye, L. Cormier, D. Ghaleb, and G. Calas, J. Non-Cryst. Solids 293-295 (2001) 290.
- [18] C. Brecher and L. A. Riseberg, J. Non-Cryst. Solids 40 (1980) 469.
- [19] C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber, Phys. Rev. B 16 (1977) 10.
- [20] G. Cormier, J. A. Capobianco, C. A. Morrison, and A. Monteil, Phys. Rev. B 48 (1993) 16290.
- [21] A. N. Cormack and J. Du, J. Non-Cryst. Solids 293-295 (2001) 283.
- [22] M. Nogami, T. Nagakura, and T. Hayakawa, J. Luminesc. 86 (2000) 117.
- [23] F. Rocca, M. Ferrari, A. Kuzmin, N. Daldosso, C. Duverger, and F. Monti, J. Non-Cryst. Solids 293-295 (2001) 112.
- [24] S. Sen, J. Non-Cryst. Solids 261 (2000) 226.

Figures captions

Figure 1: Comparison between room-temperature emission spectra of experimental (dotted lines) and simulated (solid lines) Eu^{3+} doped glasses (I. CJ1: Eu^{3+} , II. CJ3: Eu^{3+} , III. CJ7: Eu^{3+})

Figure 2: Comparison between calculated and experimental full widths at half maximum of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition for the three studied glasses. Dot line is the whole of the points which correspond to equality between calculated and experimental values. ($r^2=0.95$)

Figure 3: Evolution of the simulated Si/B atomic ratio as a function of the Eu^{3+} local environment. Black bars are related to CJ1: Eu^{3+} , white bars to CJ3: Eu^{3+} and hatched bars to CJ7: Eu^{3+}

Figures

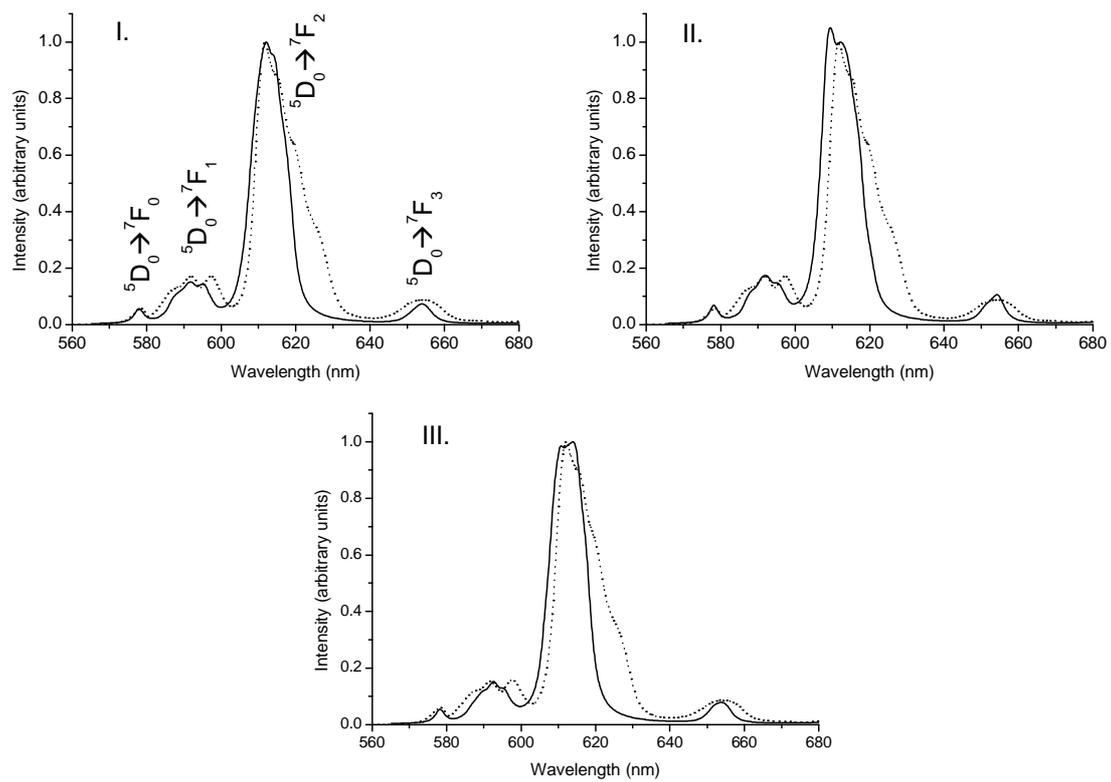


Fig. 1

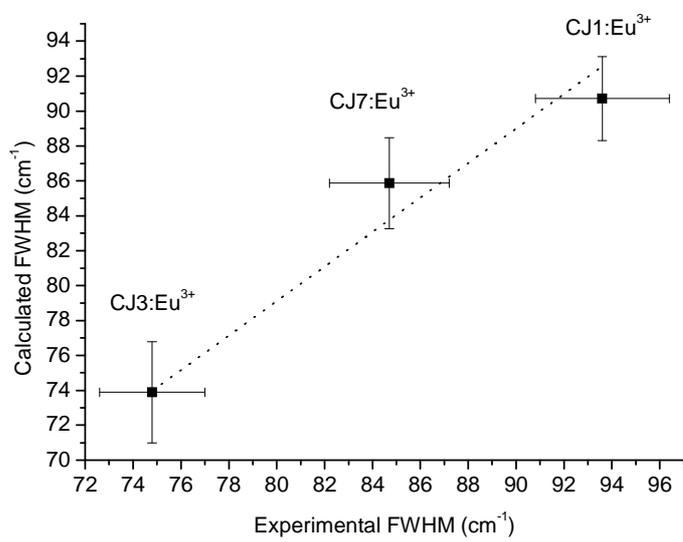


Fig. 2

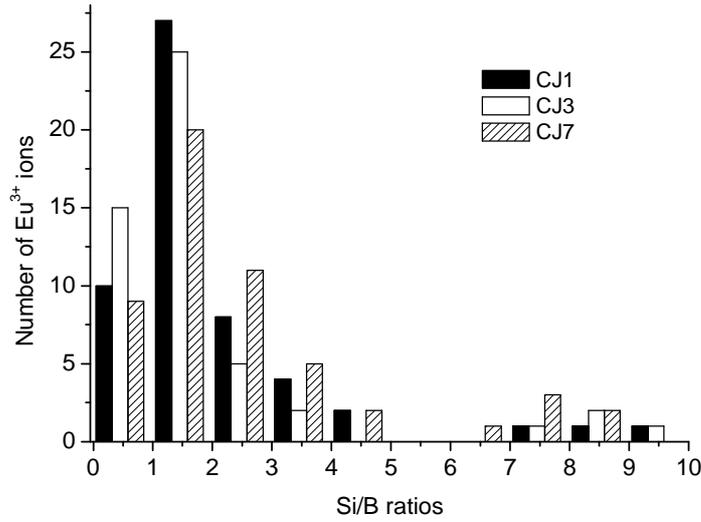


Fig. 3

Tables

Table 1

Simulation parameters for the CJx :Eu³⁺ glasses (x=1, 3, 7)

	<i>CJ1:Eu³⁺</i>	<i>CJ3:Eu³⁺</i>	<i>CJ7:Eu³⁺</i>
Number of Si ions	1809	1621	1653
Number of O ions	5463	5421	5462
Number of B ions	927	864	880
Number of Na ions	747	681	695
Number of Al ions	-	206	210
Number of Ca ions	-	154	-
Number of Zr ions	-	-	47
Number of Eu ions	54	53	53
Length of box side (Å)	48.335	47.945	48.600
Density (g/cm ³)	2.554	2.669	2.566

Table 2

Chemical composition (% molar oxide) of the experimental glasses

	<i>SiO₂</i>	<i>B₂O₃</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Na₂O</i>	<i>CaO</i>	<i>ZrO₂</i>	<i>Eu₂O₃</i>
<i>CJ1:Eu³⁺</i>	67.09	17.83	-	14.08	-	-	1.00
<i>CJ3:Eu³⁺</i>	60.55	16.13	3.85	12.72	5.75	-	1.00
<i>CJ7:Eu³⁺</i>	63.13	16.81	4.01	13.26	-	1.79	1.00

Effect of chemical composition on borosilicate glass behavior under irradiation

S. Peugnet^{a,*}, J. de Bonfils^b, G. Panczer^b, D. de Ligny^b, S. Henry^c, P-Y. Noël^a, A. Chenet^a

^a Commissariat à l'Énergie Atomique, CEA Marcoule, DEN/DTCD,
BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

^b Université de Lyon, Lyon, F-69003, France ; Université Lyon 1, Villeurbanne, F-69622, France ;
CNRS, UMR5620, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, Villeurbanne, F-
69622, France

^c IN2P3, CSNSM, Bâtiment 108 91405 Orsay-Campus

Abstract

Assessing the behavior under irradiation of oxide glasses used for nuclear waste immobilization is essential for qualifying the long-term behavior of the wastefrom. This study focuses on a series of borosilicate glasses of increasing chemical complexity. The effects of irradiation in these materials were investigated through multi-energy external irradiation by gold ions to obtain a constant nuclear damage level to a depth of about 2 μm . The macroscopic behavior of the glass was estimated from Vickers hardness measurement. The hardness of all the borosilicate glasses studied was observed to diminish progressively with the dose, stabilizing at values 30 to 35% lower than in the unirradiated glass. Analysis of the structural changes in the sodium borosilicate glass common to all these compositions revealed a progressive shift in the vibration band near 495 cm^{-1} indicating a drop in the mean Si-O-Si angle and a change in the Q_n band between 850 and 1200 cm^{-1} toward increasing depolymerization of the silicate network.

PACS codes: 61.43.Fs, 61.80.Jh, 33.20.Fb

Keywords: glass, sodium borosilicate, irradiation, hardness, Raman spectroscopy

1. Introduction

The ultimate wastefroms produced by the French nuclear industry are immobilized in a borosilicate glass matrix. The effects on the glass behavior of radiation arising from the immobilized radioactive elements must be assessed to ensure the containment performance of this type of glass over time. Numerous published studies carried out to assess the impact of radiation arising from beta and alpha decay [1–3] have revealed variations in the macroscopic properties due to the accumulation of alpha decay within the glass matrix. Depending on their chemical composition, nuclear glasses may be subject to volume expansion or densification; variations are also observed in their mechanical properties for alpha decay doses up to about 2×10^{18} α/g , followed by a stabilization phase that has been extensively demonstrated up to 6×10^{18} α/g . Although recent studies suggest that nuclear interactions with alpha decay recoil nuclei are most likely responsible for these changes in the behavior of R7T7-type glass [4–5], the structural origin of these modifications and their stabilization have not been clearly established. The chemical complexity of these systems and the radioactivity of the principal materials used to investigate the effect of alpha decay (actinide-doped glass specimens) make it difficult to carry out and interpret structural studies.

We examined a glass system with simplified chemical compositions to acquire an understanding of the impact of elastic interactions on the mechanical behavior and structure of this type of glass. All the glass compositions were based on oxides of silicon, boron and sodium, the three major oxides of R7T7-type glass. The increasing complexity of the series of glass specimens was obtained by adding other oxides to approach the composition of the industrial containment glass.

Damage caused by the accumulation of alpha disintegrations was simulated by external irradiation by heavy ions. This approach was found to be highly representative of the effects arising from alpha decay on the hardness of R7T7-type glass [5] and also allowed easier characterization of the samples compared with the use of radioactive materials.

2. Materials

The purpose of this study was to assess the influence of the major chemical elements of R7T7-type glass on its behavior under irradiation; we therefore examined a family of simplified glasses of analogous composition [6]. Defining a simplified glass structurally related to R7T7-type glass implies that it must include oxides of silicon, boron and sodium, the three main oxides of the industrial containment glass. The glass complexity can then be increased by progressively incorporating the other oxides (Al_2O_3 , CaO , ZrO_2 , etc.) while maintaining the same molar ratios among the oxides in the simplified glasses as in R7T7-type glass. Only glass CJ6, with the composition most resembling that of the industrial glass, does not comply with this rule: all the rare earth elements (La, Ce, Pr, Nd) were simulated by cerium. The chemical compositions of the test glasses are shown in **Table I**.

3. Fabrication conditions

The glass samples for this study were prepared in a platinum crucible by melting a mixture of phosphates, oxides and carbonates at different temperatures depending on the chemical composition to ensure pourability. The samples were refined for three hours at the process temperature and then poured into preheated graphite molds and annealed at suitable temperatures to relieve the stresses accumulated during cooling after pouring. The fabrication conditions are indicated in **Table II**.

4. Irradiation conditions

The glass specimens were polished and subjected to multi-energy gold ion bombardment at IN2P3/CSNSM. The ion energies and fluence ratios were defined to obtain a constant deposited nuclear energy to an irradiation depth of about 2 μm for characterization of the irradiated zones by Vickers microindentation and confocal Raman microspectrometry. The initial ion bombardment energy was dispersed by electronic interaction (75%) and the remainder in the form of nuclear interaction. **Figure 1** and **Figure 2** show the nuclear and electronic energy loss profiles (determined with SRIM-2003 [7]) due to Au ions with energies of 1, 3.5 and 7 MeV; the fluence values are shown in

Table III. Contrary to nuclear damage, the electronic energy losses varied slightly with the depth; the surface was damaged to a greater degree by interactions caused by the incidents ions. The irradiation fluence was selected in each case to simulate deposited nuclear energies representative of those resulting from alpha decay doses between 8×10^{16} and 1.9×10^{19} α/g .

5. Characterization methods

5.1 Microindentation

The glass hardness was measured in air by Vickers micro-indentation on polished specimens, with indenter loads ranging from 5 to 500 g maintained for 20 s. The Vickers hardness was determined from the length of the diagonals of the indentation according to Eq. (1).

$$H_V = \frac{2F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2} \quad (1)$$

where H_V is the Vickers hardness, F the force applied, and d the mean length of the indentation diagonal. For each characterization, the hardness was determined from the mean value of 10 indentations, hence the error bars on the measured values.

5.2 Raman spectroscopy

Raman spectra were recorded using a Renishaw RM1000 Raman microspectrometer with an excitation wavelength of 514 nm from a 75 mW Spectra Physics argon laser (supplying 5 mW to the sample). The experiments were carried out with a confocal $\times 100$ objective. This technique not only illuminates a spot on the sample but also spatially filters the signal received from the sample, making it particularly suitable for examining multilayer materials—in particular the irradiated glass samples used in this study, as the irradiated layer was no more than 2 μm deep. The suitability of the characterization conditions was confirmed after measuring the axial resolution by recording spectra from a range of positions around the sample surface. The z dimension of the confocal volume was inferred from the area of a characteristic sample peak: a zero value was recorded when the probed volume was completely outside the sample, and the maximum value when the probed volume was fully within the sample. The z dimension is defined between 20% and 80% of the signal. The z profile (**Figure 3**) was obtained for glass sample CJ1. These results were obtained by setting the confocal hole to 10 μm and scanning the sample vertically with the laser. We determined the area of the peak corresponding to the Si-O-Si vibration band at 495 cm^{-1} for focusing depths ranging from 5 μm to $-5 \mu\text{m}$ in 0.5 μm steps. The acquisition time for each spectrum was 1500 s. The results of this study show that the profiling depth was about 0.9 μm , or less than the damaged glass depth. Under these conditions, the Raman spectra recorded on the irradiated sample surfaces characterize the irradiated zone.

6. Results

6.1 Hardness

Because the irradiation was highly localized, the experimental conditions of the indentation tests had to be carefully specified to obtain results that are representative of the irradiated zone. Measurements were therefore performed on irradiated glass specimens with indentation loads ranging from 5 to 500 g to identify the optimum experimental conditions. **Figure 4** shows the tests results for specimen CJ2 irradiated in a stronger fluence; it also shows that at higher loads the hardness is representative of the unirradiated glass, whereas when the load decreases the hardness gradually diminishes, and at loads of 5 and 10 g reaches a constant value corresponding to the response from the irradiated zone. This analysis was confirmed by identical tests on an R7T7-type glass specimen [5] that also revealed a hardness variation of about 30–35% between heavy and light loads, consistent with the hardness variation induced in curium-doped glass by the same deposited nuclear energy. Moreover, the behavior of this type of irradiated glass during nanoindentation tests [5,8] shows that the plastic interaction zone extends to a depth of about 1.8 times the plastic penetration depth. For 5 and 10 g loads in the case of a glass hardness of about 5 GPa, the plastic penetration depths are 0.8 and 1.2 μm , respectively. The hardness obtained with a 5 g load should therefore be representative of the irradiated zone. With a 10 g load, assuming a spherical plastic interaction zone with a radius equal to 1.8 times the plastic penetration depth, the pristine glass volume probed should represent less than 10% of the total interaction volume.

The preceding data suggest that the hardness values measured for externally irradiated glass with indentation loads of 5 g and 10 g are representative of the irradiated zone.

Table IV summarizes the hardness variations observed for the CJ glass series versus the irradiation fluence. Equivalent behavior was observed for all the glass specimens, i.e. a progressively diminishing hardness in the irradiated zone between fluence F1 and F4, followed by stabilization of the hardness between fluence F4 and F6 at values about 30 to 35% lower than in the initial glass.

6.2 Raman spectroscopy

The influence of irradiation on the glass structure was investigated by focusing on glass CJ1 to study the behavior of the basic sodium borosilicate composition common to all the glass samples. **Figure 5** shows the inelastic scattering modes of CJ1 glass. Each Raman spectrum was obtained with a total acquisition time of 4500 s (1500 s per spectrum and three successive acquisitions to reduce spurious noise).

The energies of the different atomic vibration modes have been extensively studied in this type of glass. The band at 480–490 cm^{-1} is attributed to mixed bending and stretching modes of Si-O-Si bonds [9–11]. The peak at 633 cm^{-1} corresponds to vibrations involving danburite groups ($\text{B}_2\text{O}_7\text{-Si}_2\text{O}_7$) [12–13]. The peak at 703 cm^{-1} is attributed to vibrations of metaborate units [14]. Several contributions are possible for the band between 750 and 850 cm^{-1} . One near 800 cm^{-1} is attributed to symmetric vibrations of silicon atoms around bridging oxygen atoms [15]. Vibrations of rings containing one or two tetracoordinate boron atoms and symmetric vibrations of boroxol rings are observed at 770 and 805 cm^{-1} , respectively [16–20]. The broad band between 850 cm^{-1} and 1250 cm^{-1} is attributed to Si-O⁻ bond elongation vibrations in Q_n entities, i.e. tetrahedra formed by a silicon atom bonded to n bridging oxygen atoms [10].

Finally, the broad, low-intensity band observed near 1400 cm^{-1} is characteristic of B-O⁻ bond vibrations in the glass [14,18,21,22]. This broad band includes several contributions: one near 1250 cm^{-1} (1200–1300 cm^{-1}) is attributed to B-O⁻ vibrations in pyroborate units [14,22,23]. According to Li, there is a contribution between 1300 and 1600 cm^{-1} attributed to B-O⁻ elongation in metaborate chains and rings. Maniu noted a contribution at 1360 cm^{-1} which he associated with the B-O⁻ vibration in large borate networks without attributing it to any particular groups. **Figure 6** shows the Raman spectra of pristine and irradiated CJ1 glass for a Raman shift ranging from 250 cm^{-1} to 1600 cm^{-1} . The spectra have been normalized to the maximum intensity of the first vibration band.

The figure shows a shift in the maximum intensity of the 495 cm^{-1} Si-O-Si vibration band with increasing fluence. The shift reflects a reduction in the mean angle of the Si-O-Si bonds.

The peaks between 600 and 800 cm^{-1} do not reveal any significant changes with the irradiation fluence; the slight modifications in their shape appear to be related to the shift of the 495 cm^{-1} band.

The broad band between 800 and 1200 cm^{-1} varied regularly with the fluence. For fluences F1 to F6 the contribution near 1050 cm^{-1} (Si-O⁻ elongation in structural units comprising one

nonbridging oxygen, atom, i.e. Q_3 unit) was observed to increase in comparison with the contribution at 1150 cm^{-1} resulting from the presence of Q_4 units.

The broad band at about 1400 cm^{-1} evolved irregularly with the fluence. The pristine glass and irradiated glass submitted to fluence F6 exhibit the same morphology, i.e. a broad band centered on 1420 cm^{-1} . For fluences F3, F4 and F5 the band is flatter and appears to include two main contributions near 1350 cm^{-1} and 1420 cm^{-1} .

Finally, the irradiated glass spectra show a peak at 1552 cm^{-1} of variable intensity depending on the fluence. For fluences F1, F2, F3 and F5, this peak barely emerged from the background, but it was more intense for fluences F4 and F6. It corresponds to the elongation vibration modes of O_2 molecules in the ambient air [24], and can be used as a laser focusing indicator in the glass: if the peak is absent as in the case of the unimplanted glass, the laser focal point is completely inside the material; conversely, if the peak appears, the probed volume is partially outside the material. Consequently, the Raman scattering spectrum comprises vibration modes characteristic of the implanted zone, together with the O_2 elongation modes in air. Unlike the behavior observed in electron-irradiated glass, we did not observe a significant contribution at 1545 cm^{-1} reflecting the presence of dissolved molecular oxygen formed by irradiation [24].

The spectral irregularities observed in the band around 1400 cm^{-1} according to the fluence suggest homogeneity problems in the initial glass. In this regard, Brillouin scattering experiments carried out by Jégou [6] with this glass were unable to detect any heterogeneities exceeding 5 nm. Moreover, Raman spectroscopy mapping of the unirradiated glass surface did not reveal the fluctuations observed with the irradiated glass specimens for the bands between 1200 and 1500 cm^{-1} , indicating that the observed irregular behavior could be related to the irradiation.

7. Discussion

The hardness variations versus the irradiation dose observed in this study of CJ glass appear to be consistent with those observed in the complex R7T7-type nuclear glass. **Figure 7**, showing the results obtained for four simple CJ glass specimens covering the variation range observed in this study (**Table I**) and for the industrial glass [5], reveals very good agreement under identical irradiation conditions. This result corroborates the approach of simplifying the chemical composition of the CJ glass series to acquire an understanding of the hardness variations observed in R7T7-type glass under alpha self-irradiation.

The close agreement observed for all the glass compositions also suggests that the hardness variations resulting from irradiation could be attributable mainly to their common sodium borosilicate glass formulation.

One of the objectives of this study was to correlate the changes in the macroscopic properties observed under irradiation with structural changes. The position of the vibration band near 495 cm^{-1} for the glass CJ1 according to the irradiation dose is shown in **Figure 8**. The positions of the maxima were determined by deconvoluting this band for each of the spectra in **Figure 6** to obtain an accurate shift value using the Levenberg-Marquadt method [25] with a nonlinear model based on a log-normal function instead of a Gaussian or Lorentzian function because it highlights the skewness of the actual band:

$$f(x) = H \cdot \exp\left[\frac{-\ln(2)}{(\ln \rho)^2} \left(\ln \left[\frac{(x - x_0)(\rho^2 - 1)}{\omega \rho} + 1 \right] \right)^2\right] \quad (2)$$

where ρ is the ratio of the width at half maximum, H is a constant determined by the algorithm, and ω is the statistical weight. Each measurement was repeated 5 times to ensure satisfactory repeatability.

The observed shift in the vibration band with the irradiation dose is comparable to that observed for the glass hardness (**Figure 8**), i.e. a gradual shift of the maximum toward higher frequencies from fluence 1, which stabilizes above fluence 4. This could imply a correlation between the two phenomena. The shift in the Si-O-Si bending mode band has already been observed in silica glass irradiated by neutrons [26] or electrons [27] and was interpreted as a reduction in the angle between silica tetrahedra together with a reduction in the mean ring size [27]. Overall silica densification was also observed. Moreover, electron irradiation experiments by Boizot [28] on the same type of borosilicate glass also resulted in a shift in the vibration band with irradiation dose in the same direction, attributed to the densification of the silicate network under irradiation similar to that observed in silica.

Based on the irradiations carried out for this study, which induced comparable electronic and nuclear energies, it is difficult to determine the predominance of either type of interaction on the observed changes in the glass structure or properties. Nevertheless, it may be noted that the stabilization in the hardness variations and Raman shift occurred for a deposited nuclear energy of about 5×10^{20} keV/cm³ (fluence F5). This nuclear damage is equivalent to the level necessary for complete silica structural reorganization under neutron or ion irradiation [29–31]. The electronic damage level at fluence F5 was also more than two orders of magnitude lower than necessary for complete structural reorganization of silica by electronic interactions [29]. These considerations suggest that nuclear interactions could have a major role in the variations observed during this study, or an effect equivalent that observed on the hardness of R7T7-type glass [4,5].

The analogous behavior observed between the hardness variation and the shift in the first vibration band also suggests that the behavior of the silicate network under irradiation can have a significant effect on the hardness of CJ glass compositions. Assuming the Raman shift reflecting the reduction in the angles between silica tetrahedra is indicative of densification of the silicate network, the diminished hardness of CJ1 glass with irradiation may seem surprising. It is thus likely that other changes in the borosilicate network (modified boron coordination number, point defects) occurring under irradiation can account for the decreased hardness.

In this regard it may be noted that, depending on the irradiation fluence, the morphology of the broad vibration band associated with Q_n species evolve toward increasing depolymerization of the silicate network. This type of evolution would be consistent with the diminished hardness observed under irradiation since an increase in the number of Q_3 species results in a larger number of weakening points in the network favorable to viscous flow deformation. It could even be related to the shift in the Si-O-Si bending band observed after irradiation: as noted by MacMillan [10], increasing the alkali concentration in a silica glass results in an increase in the Si-O-Si bending mode frequency. Moreover, according to Matson [9], the position of this band is representative of the polymerization of the silicate network. A similar effect is noted in the sodium borosilicate system when alkali concentration increases while the Si/B ratio remains constant [17–19]. These observations suggest that the bending mode frequency of the Si-O-Si bonds increases with the depolymerization of the silicate and borosilicate networks. Similarly, Du's work on modeling the structure of sodium silicate glass by molecular dynamics [32] showed that the mean Si-O-Si angle diminishes as the alkali concentration rises.

The post-irradiation shift of the vibration band at 490 cm⁻¹ and the variation of the band between 900 and 1200 cm⁻¹ could therefore reflect irradiation-induced network depolymerization that could account for the lower hardness of irradiated glasses.

8. Conclusion

This study addressed the behavior of a series of borosilicate glass compositions of increasing chemical complexity subjected to heavy-ion irradiation.

The Vickers hardness of all the glass specimens progressively diminished as the irradiation dose increased, and stabilized at values about 30 to 35% lower than for the pristine glass. Given the comparable behavior observed, the glass response after irradiation could be controlled by the behavior under irradiation of the basic sodium borosilicate composition common to all the glass samples.

The structural evolution of the basic sodium borosilicate glass was analyzed by Raman spectroscopy. A shift in the oxygen breathing vibration band of the Si-O-Si bonds was observed with the irradiation dose, indicating a reduction in the angles between silica tetrahedra. Moreover, a shift in the Q_n band toward depolymerization of the silicate network was also induced by irradiation. These variations in the Raman spectrum corresponding to irradiation-induced depolymerization of the glass could account for the observed hardness reduction.

References

1. W.J. Weber, F.P. Roberts, *Nucl. Tech.* 60 (1983) 178.
2. R.C. Ewing, W.J. Weber, F.W. Clinard, *Progress in Nuclear Energy*, 29 (1995) 63.
3. W.J. Weber, R.C. Ewing, C.A. Angell, G.W. Arnold, A.N. Cormack, J.M. Delaye, D.L. Griscom, L.W. Hobbs, A. Navrotsky, D.L. Price, AM Stoneham, MC Weinberg, *J. Mater. Res.* 12 (1997) 1946.
4. S. Peugot, J.N. Cuchia, X. Deschanel, C. Jégou, D. Roudil, V. Broudic, J.M. Delaye, J.M. Bart, *J. Nucl. Mater.* 354 (2006) 1.
5. S. Peugot, P.Y. Noel, J.L. Loubet, S. Pavan, P. Nivet, A. Chenet, *Nucl. Instrum. and Meth. In Phys. Res. B* 246 (2006) 379.
6. C. Jégou, (1998) *Mise en évidence expérimentale des mécanismes limitant l'altération du verre R7T7 en milieux aqueux. Critique et proposition d'évolution du formalisme cinétique*, PhD thesis, Université de Montpellier 2, France.
7. F. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Matter*, vol 2-6, Pergamon Press (1985).
8. S. Peugot, P. Nivet, J. Ducros, J.M. Bart, J.L. Loubet, S. Pavan, *Proc. 20th Int. Conf. on Glass*, Kyoto, O-07-023 (2004).
9. D.W. Matson, S.K. Sharma, J.A. Philpotts, *J. Non-Cryst. Solids* 58 (1983) 323.
10. P.F. McMillan, *Am. Miner.* 69 (1984) 622.
11. F.L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids* 49 (1982) 59.
12. B.C. Bunker, D.R. Tallant, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, *Phys. Chem. Glasses*, 31 (1990) 30.
13. N. Ollier (2002). *Verres de confinement de déchets nucléaires de type SON68 et leurs produits d'altération: spectroscopie optique des terres rares et de l'uranium*. PhD thesis, Université Claude Bernard Lyon 1.
14. H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, *J. Non-Cryst. Solids* 292 (2001) 167.
15. F.L. Galeener, *Phys. Rev. B* 19 (1979) 4292.
16. W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids* 20 (1976) 193.

17. T. Furukawa, W.B. White, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 2689.
18. T. Furukawa, W.B. White, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 443.
19. T. Furukawa, K. Fox, W.B. White, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 3226.
20. T. Yano, N. Kunimine, S. Shibata, M. Yamane, *J. Non-Cryst. Solids* 321 (2003) 137.
21. B. Gasharova, B. Mihailova, L. Konstantinov, *Eur. J. Mineral.* 9 (1997) 935.
22. E.I. Kamistos, M.A Karakassides, G.D. Chryssokos, *J. Chem. Phys.* 90 (1986) 4528.
23. D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, *J. Mol. Struct.* 651 (2003) 485.
24. N. Ollier, B. Champagnon, B. Boizot, Y. Guyot, G. Panczer, B. Padlyak, *J. Non-Cryst. Solids* 323 (2003) 200.
25. D. Marquardt, *SIAM Journal* 11 (1963) 431.
26. J.B. Bates, R.W. Hendricks, L.B. Schaffer, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 4167.
27. B. Boizot, S. Agnello, B. Reynard, R. Boscaino, G. Petite, *J. Non-Cryst. Solids* 325 (2003) 22.
28. B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, G. Calas, *J. Non-Cryst. Solids* 243 (1999) 268.
29. R.A.B. Devine, *Nucl. Instrum. and Meth. In Phys. Res. B* 91 (1994) 378.
30. U. Katenkamp, H. Karge, R. Prager, *Rad. Eff.* 48 (1980) 31.
31. E.P. Eernisse, *J. Appl. Phys.* 45, 1 (1974) 167.
32. J. Du, A.N. Cormak, *J. Non-Cryst. Solids* 349 (2004) 66.

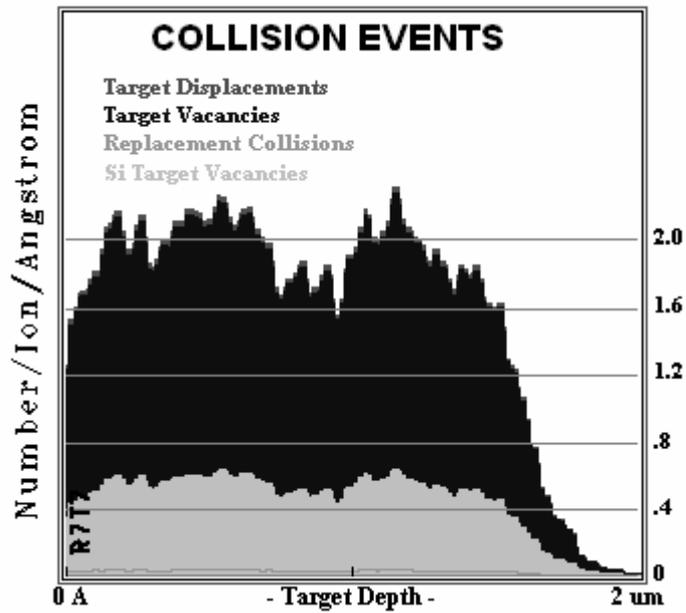


Figure 1. Nuclear damage profile in glass CJ1 due to multi-energy irradiation by Au ions (calculated by SRIM-2003 [7]).

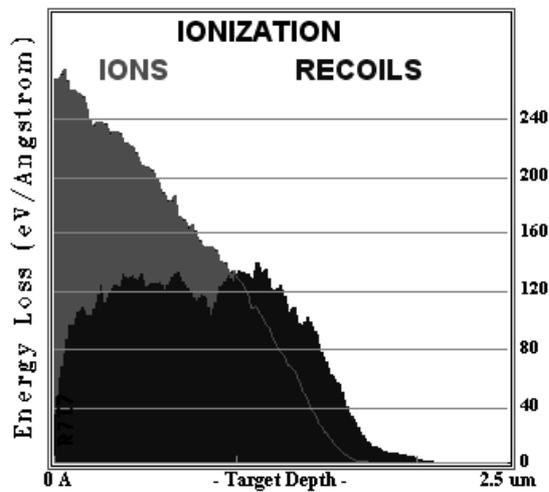


Figure 2. Electronic damage profile in glass CJ1 due to multi-energy irradiation by Au ions (calculated by SRIM 2003 [7]).

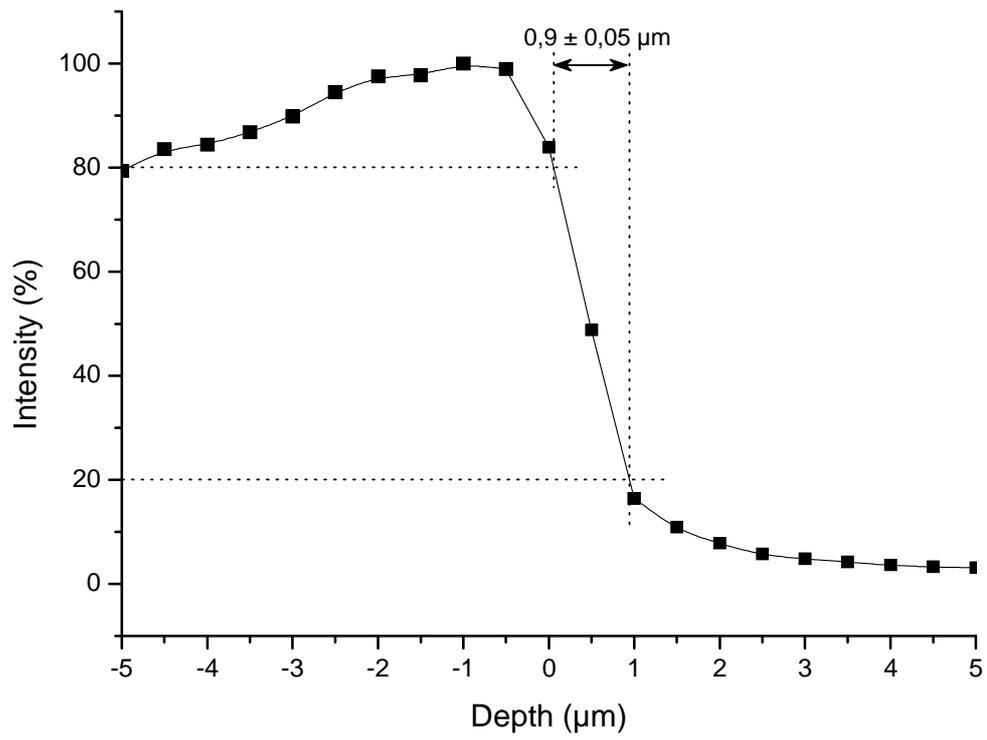


Figure 3. Z intensity profile of 495 cm^{-1} band peak in glass CJ1. Negative z values correspond to a probed volume inside the material, and positive z values to a probed volume outside the material.

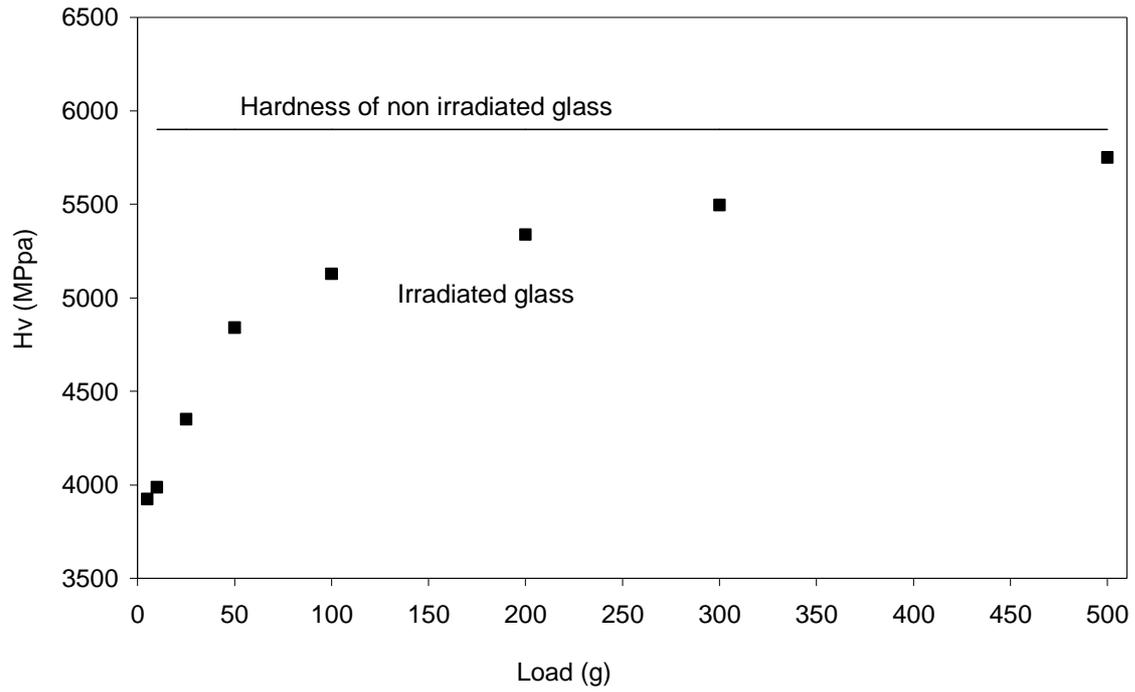


Figure 4. Vickers hardness variation versus indentation load in CJ2 glass irradiated in fluence F6

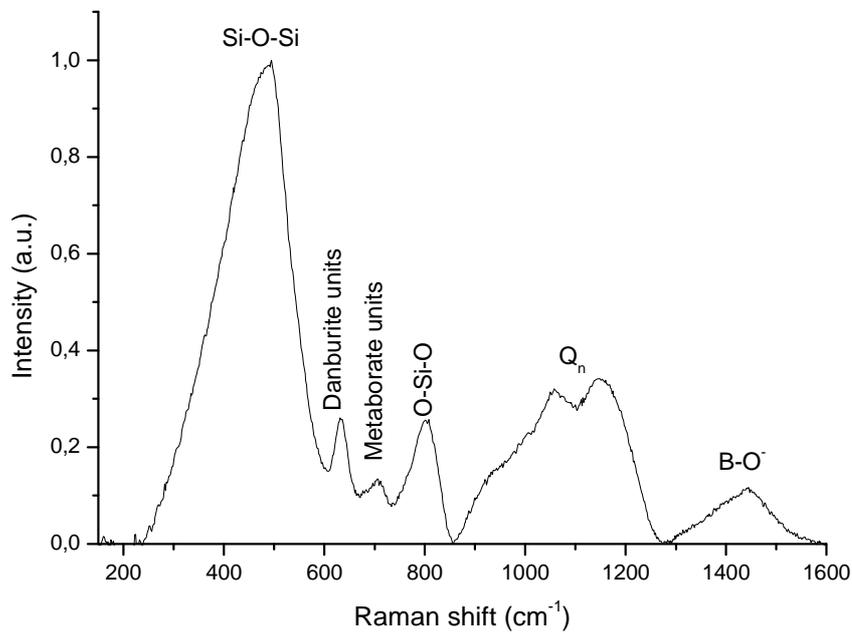


Figure 5. Raman spectrum of CJ1 glass

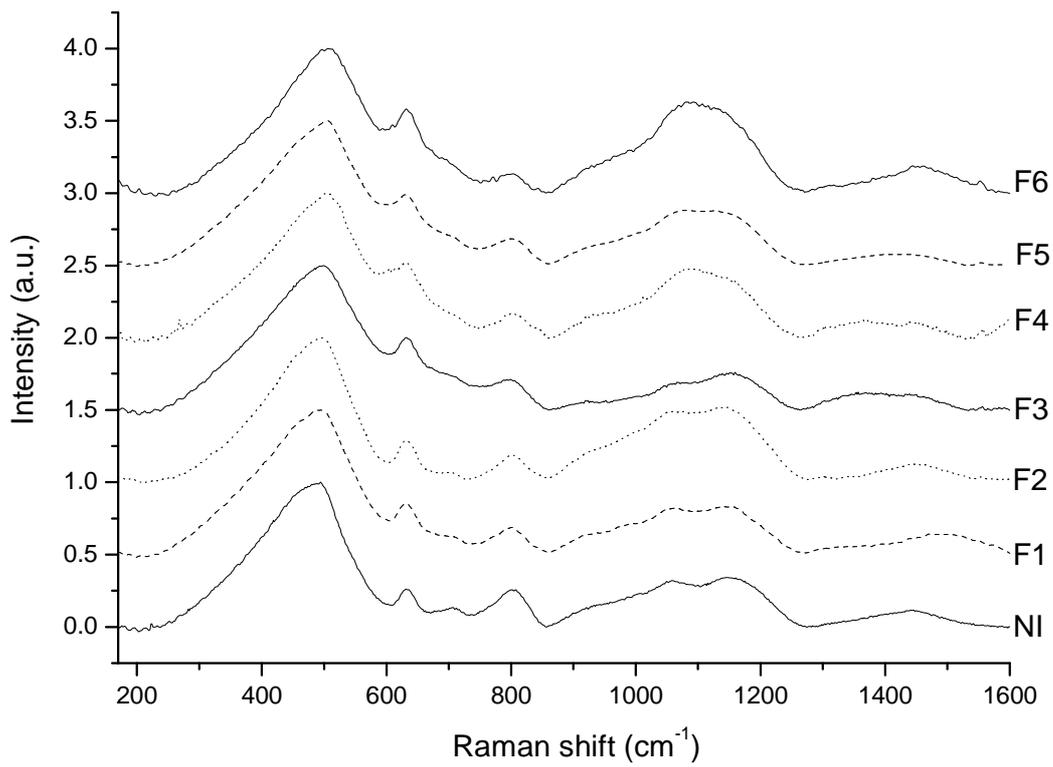


Figure 6. Raman spectrum of CJ1 glass versus fluence (NI: unirradiated specimen)

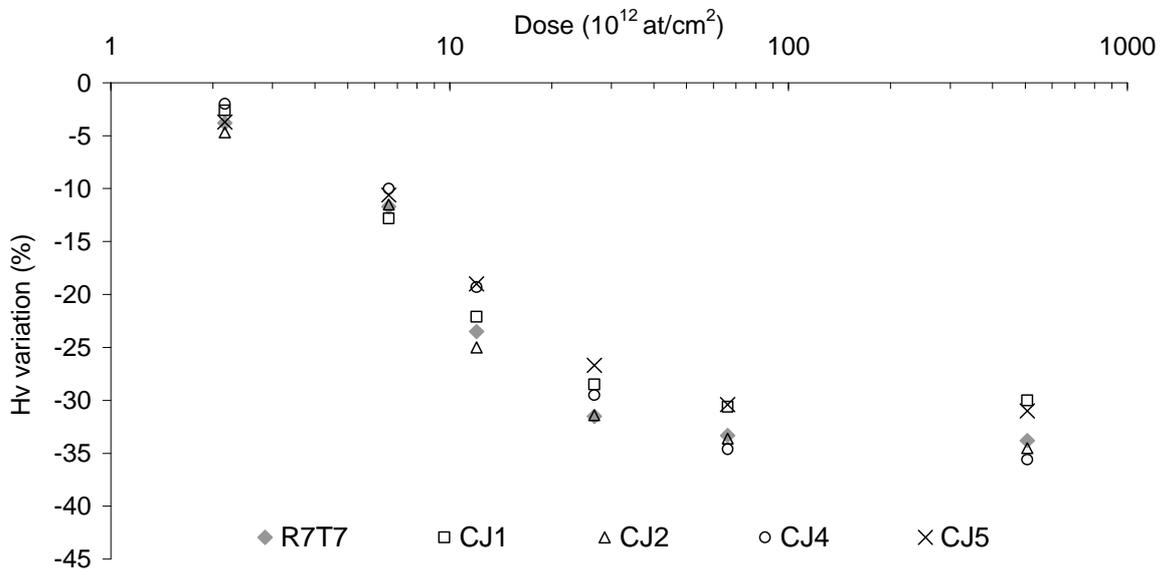


Figure 7. Vickers hardness variation versus irradiation dose for glass compositions CJ1, CJ2, CJ4, CJ5, and R7T7

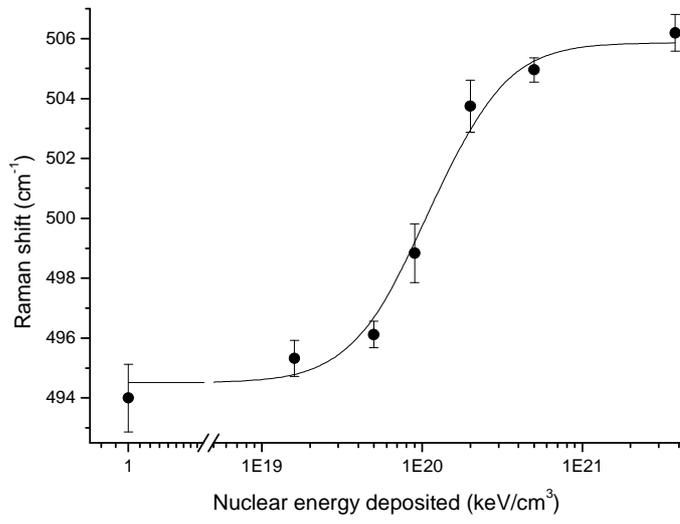


Figure 8. Position of the first vibration band of Si-O-Si bonds in CJ1 glass versus deposited nuclear energy

Table I. CJ glass chemical composition (oxide mol%)

	SiO₂	Na₂O	B₂O₃	Al₂O₃	CaO	ZrO₂	Ce₂O₃	Li₂O
CJ1	67.73	14.23	18.04					
CJ2	64.93	13.64	17.30	4.13				
CJ3	61.16	12.85	16.29	3.89	5.81			
CJ4	60.12	12.63	16.01	3.82	5.71	1.71		
CJ5	59.99	12.60	15.97	3.81	5.69	1.71	0.23	
CJ6	56.61	11.89	15.07	3.60	5.37	1.61	0.90	4.95
CJ7	63.77	13.39	16.98	4.05		1.81		
CJ8	63.65	13.36	16.95		6.04			
CJ9	62.51	13.13	16.65	5.93	1.78			

Table II. CJ glass fabrication conditions

	Preparation temp. (°C)	Refining time (h)	Annealing temp. (°C)	Annealing time (h)
CJ1	1500	3	590	1
CJ2	1450	3	530	1
CJ3	1400	3	530	1
CJ4	1400	3	530	1
CJ5	1400	3	530	1
CJ6	1450	3	530	1
CJ7	1400	3	530	1
CJ8	1400	3	530	1
CJ9	1350	3	570	1

Table III. Conditions of glass irradiation by Au ions

	Dose (ions/cm²)	E (MeV)	E_{nuct} (keV/cm³)	E_{elec} (keV/cm³)
F1	1.9×10^{11}	1	1.6×10^{19}	5.5×10^{19}
	5.8×10^{11}	3.5		
	1.4×10^{12}	7		
F2	6.1×10^{11}	1	5.0×10^{19}	1.7×10^{20}
	1.8×10^{12}	3.5		
	4.2×10^{12}	7		
F3	1.1×10^{12}	1	9.0×10^{19}	3.1×10^{20}
	3.3×10^{12}	3.5		
	7.6×10^{12}	7		
F4	2.4×10^{12}	1	2.0×10^{20}	6.8×10^{20}
	7.3×10^{12}	3.5		
	1.7×10^{13}	7		
F5	6.1×10^{12}	1	5.0×10^{20}	1.7×10^{21}
	1.8×10^{13}	3.5		
	4.2×10^{13}	7		
F6	4.6×10^{13}	1	3.8×10^{21}	1.3×10^{22}
	1.4×10^{14}	3.5		
	3.2×10^{14}	7		

Table IV. Measured hardness variations versus irradiation fluence for CJ glass series

Glass	F1	F2	F3	F4	F5	F6
CJ1	-3%	-13%	-22%	-29%	-31%	-30%
CJ2	-5%	-12%	-25%	-31%	-34%	-35%
CJ3	-5%	-13%	-24%	-30%	-34%	-35%
CJ4	-2%	-10%	-19%	-30%	-35%	-36%
CJ5	-4%	-11%	-19%	-27%	-30%	-31%
CJ6	-4%	-12%	-25%	-31%	-34%	-34%
CJ7	-4%	-13%	-21%	-29%	-32%	-34%
CJ8	-2%	-10%	-23%	-28%	-29%	-30%
CJ9	-3%	-12%	-21%	-30%	-33%	-35%

Effets d'irradiations sur la structure de verres borosilicatés - Comportement à long terme des matrices vitreuses de stockage des déchets nucléaires

Ce travail porte sur le comportement à long terme des verres de stockage de déchets nucléaires de type R7T7, et plus particulièrement sur des verres borosilicatés inactifs à 3 ou 5 oxydes. L'autoirradiation des verres actifs est reproduite par des implantations ioniques multiénergétiques qui simulent soit la particule alpha (implantation hélium) soit le noyau de recul (implantation or) créé à l'issue de l'arrêt de la particule alpha. La présence des actinides mineurs, issus du combustible utilisé des centrales nucléaires, est simulée par l'ajout de terres-rares trivalentes (Nd^{3+} et Eu^{3+}).

Dans un premier temps, les mesures macroscopiques (dureté, gonflement) et à moyenne échelle (Raman, ATR-IR) ont montré que les matrices vitreuses, et en particulier la base borosilicate de sodium, subissent des modifications structurales qui se stabilisent à partir d'une dose $2,3 \cdot 10^{13}$ at.cm⁻² correspondant à une durée de stockage estimée à 300 ans dans le cas du verre R7T7.

Dans un deuxième temps, nous avons démontré expérimentalement et par simulation que les ions terres-rares sont regroupés dans deux grands types d'environnements à l'intérieur des verres : Le premier environnement clairement identifié comme silicaté, le second attribué à un site riche en bore.

Irradiations effects on the structure of borosilicated glasses - Long term behaviour of nuclear waste glassy matrixes

This work deals with the long term behaviour of R7T7-type nuclear waste glasses and more particularly of non-active borosilicated glasses made up of 3 or 5 oxides. Radioactivity of active glasses is simulated by multienergies ions implantations which reproduce the same defects. The damages due to the alpha particles are simulated by helium ions implantations and those corresponding to the recoil nucleus are obtained with gold ions ones. Minor actinides, stemming from the used fuel, is simulated by trivalent rare-earths (Eu^{3+} and Nd^{3+})

In a first part, we have shown by macroscopic experiments (Vickers hardness - swelling) and optical spectroscopies (Raman - ATR-IR) that the structure of the glassy matrixes is modified under implantations until a dose of $2,3 \cdot 10^{13}$ at.cm⁻², which corresponds to a R7T7 storage time estimated at 300 years. Beyond this dose, no additional modifications have been observed.

The second part concerns the local environment of the rare-earth ions in glasses. Two different environments were found and identified as follows: one is a silicate rich one and the other is attributed to a borate rich one.

DISCIPLINE

Physique

MOTS-CLES

Verres de stockage, irradiations, Spectroscopie Raman, environnement local

LABORATOIRE DE RECHERCHE :

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents - UMR 5620 CNRS/UCBL, Domaine Scientifique de la Doua, Université Claude Bernard Lyon 1, bâtiment Alfred Kastler, 10 rue André-Marie Ampère, 69622 Villeurbanne cedex, France.