



HAL
open science

Relation entre le gonflement et la creation de défauts dans les cristaux ioniques irradiés par des ions lourds rapides

Marc Boccanfuso

► **To cite this version:**

Marc Boccanfuso. Relation entre le gonflement et la creation de défauts dans les cristaux ioniques irradiés par des ions lourds rapides. Physique [physics]. Université de Caen, 2001. Français. NNT : . tel-00002023

HAL Id: tel-00002023

<https://theses.hal.science/tel-00002023>

Submitted on 11 Dec 2002

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

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

THESE DE DOCTORAT

présentée
à l'UFR des SCIENCES
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE CAEN

Spécialité Milieux Denses et Matériaux

(Arrêté du 30 Mars 1992)

par

Marc BOCCANFUSO

*Relation entre le gonflement et la création de défauts dans les
cristaux ioniques irradiés par des ions lourds rapides*

Soutenue le 21 décembre 2001

Jury composé de :

P. THÉVENARD, Professeur des Universités, Université Lyon 1

Rapporteur

L. THOMÉ, Directeur de Recherche au CNRS, CSNSM, Orsay

Rapporteur

M. BEAUVY, Professeur des Universités, CEA, DEN, Cadarache

A. BENYAGOUB, Chargé de Recherche au CNRS, CIRIL, Caen

Directeur de la thèse

M. LEVALLOIS, Professeur des Universités, Université de Caen

M. TOULEMONDE, Directeur de Recherche au CNRS, CIRIL, Caen

C. TRAUTMANN, Senior Scientist, G.S.I., Darmstadt (Allemagne)

J.C. VAN DUYSSEN, Directeur de Recherche, EDF, Moret sur Loing, Professeur à l'Université de Lille

Remerciements

Ma thèse s'est effectuée au sein du laboratoire du CIRIL grâce à l'accueil et à la confiance que m'a accordés son directeur, J.P. Grandin.

En ce qui concerne la partie finale de soutenance et de correction du manuscrit, Messieurs P. Thévenard et L. Thomé, rapporteurs, ainsi que Madame C. Trautmann, Messieurs M. Beauvy, A. Benyagoub, M. Levalois, M. Toulemonde et J.C. Van Duysen ont très aimablement accepté de faire partie des membres du jury.

Rien n'aurait pu se faire sans sujet de thèse et sans encadrement. Ainsi, plus particulièrement, je dois à Marcel et Nacer, d'avoir su, pendant trois ans, me transmettre, de leur expérience de chercheur, une infime partie et m'apprendre, avec difficultés, courage, persévérance et autres, à lire et à écrire et tout ce qui s'en suit. D'amour mourir me font, belle Marquise, vos beaux yeux.

C'est également par les collaborations effectuées à l'étranger (au G.S.I. à Darmstadt) ou en France (au Vivitron de Strasbourg) pendant ce travail que j'ai pu découvrir différentes approches du monde de la recherche.

Il fallait, bien entendu, trouver un financement à ce travail, ce qui a été possible avec le concours de la région Basse Normandie et du Commissariat à l'Energie Atomique.

Au cours de mon stage de DEA ou pendant la thèse, j'ai pu m'apercevoir qu'aucun travail de recherche ne pouvait se faire sans aide, qu'elle soit technique (Francis "chexpir" Levesque et tous ceux qui m'ont appris à discerner une pompe turbo d'un tournevis cruciforme), administrative (Sylviane, Brigitte et Nicole) ou par de "simples" discussions avec chacun des chercheurs et ingénieurs du CIRIL.

Tout l'intérêt d'un problème réside dans sa solution. A l'extérieur du CIRIL, chaque personne que j'ai pu solliciter a eu la gentillesse de m'apporter immédiatement la sienne, que ce soit au LERMAT (F. Gourbilleau, C. Dufour), au CRISMAT (E. Guilmeau, J. Lecourt, J.F. Hamet), au GREYC (B. Guillet), à l'IUT de Mesures Physiques (F. Callebert et toutes les personnes qui m'ont accueilli lorsque j'ai tenté de me confronter au dur exercice de l'enseignement).

On les dit mes aînés et ils auraient pu faire valoir leur plus grande expérience ; tous les anciens thésards, post-docs et jeunes chercheurs ont pourtant su être plus que de simples collègues pour partager les moments extra professionnels (Céline, Isabelle, Marie Anne, Sandrine, Yvette, Bruno, Cédric Mirouf, Dominique, l'atticiste et apophtegmatique Lamri, Mathieu LG, Medhi et ses amis, Michaël, Michel, Patrice, Pyt et tous les partenaires du jeudi soir).

Ultime mais non des moindres, j'envoie un message d'encouragement à tous mes successeurs et néanmoins amis (Cristina, Nassima, Fabien, Guillaume, Jimmy, Michael, Nicolas, Przemysław, Sébastien) qui ont remarquablement bien masqué leur ennui lorsque je leur présentais mon travail.

Si vous cherchez les remerciements, sachez qu'il faut parfois lire entre les lignes, ou plutôt s'accrocher au commencement de chaque paragraphe ;) ! Et pour _ _ _ _ _ (indiquez ici votre nom si j'ai eu l'impolitesse et l'outrecuidance de l'oublier), je voudrais signifier ma plus grande et éternelle reconnaissance.

Sommaire

<i>Introduction</i>	1
Chapitre I. Dépôt de l'énergie de l'ion lors de son passage dans la matière	5
A. Rappel sur les collisions élastiques	5
A.1. Perte de l'énergie	5
A.2. Créations de défauts par collisions nucléaires	6
A.2.a. Nombre d'atomes déplacés	6
A.2.b. Amorphisation : les critères de faisabilité	7
B. Ralentissement dans le cas des collisions inélastiques	9
B.1. Perte de l'énergie	9
B.2. Parcours des ions	10
B.3. Distribution spatiale de l'énergie déposée et effet de vitesse	12
B.4. Création de défauts par excitation électronique dans les isolants	15
B.4.a. Excitation individuelle: la radiolyse	15
B.4.b. Excitations denses (cas des ions lourds) et modèles de simulation	15
4.b.1. Modèle excitonique	16
4.b.2. Modèle de la pointe thermique	16
4.b.3. Modèle de l'explosion coulombienne	17
4.b.4. Potentiels inter-atomiques	17
4.b.5. Autres modèles	17
Chapitre II. Etat des connaissances sur l'endommagement des isolants	21
A. Les oxydes	21
A.1. Les oxydes amorphisables	21
A.1.a. Le YIG	21
A.1.b. Le SiO ₂	24
A.1.c. Généralisation à d'autres isolants amorphisables	24
A.2. Les oxydes non-amorphisables	27
A.2.a. Changement de phase	27
A.2.b. Oxydes ne présentant aucune transition sous irradiation	28

B. Les cristaux ioniques	29
B.1. Radiations peu ionisantes	29
B.1.a. Terminologie	31
B.1.b. Les mécanismes de création des STE et des défauts ponctuels	32
B.1.c. Stabilité des défauts	33
B.1.d. Les défauts produits par les différents types de radiolyse	33
B.2. L'endommagement aux ions: le LiF comme matériau modèle	35
B.3. Le cas du fluorure de calcium	39
B.3.a. Caractéristiques et propriétés	39
B.3.b. Excitation individuelle	41
3.b.1. Irradiation aux rayons X	42
3.b.2. Irradiation aux électrons	42
3.b.3. Irradiation aux protons et aux ions légers	43
B.3.c. Excitation collective	43
Chapitre III. Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyse	47
A. Les dispositifs d'irradiation	47
A.1. La SME du GANIL à Caen	47
A.2. L'UNILAC de G.S.I. à Darmstadt	50
A.3. Le Vivitron de l'IReS à Strasbourg	51
A.4. Les différentes irradiations	52
B. La diffraction de rayons X : CHEXPIR	55
B.1. Production des rayons X	55
B.2. Diffraction des rayons X	55
B.2.a. Loi de Bragg	55
B.2.b. Epaisseur sondée	56
B.3. Acquisition des spectres	57
B.4. Méthode d'analyse des données	58
B.4.a. La relation de Debye Scherrer	60
B.4.b. La méthode des largeurs intégrales	60
B.5. Caractérisation du CaF ₂ avant irradiation	60
B.5.a. Aire des pics	61
B.5.b. Largeur des pics	62
5.b.1. Caractérisation de la poudre nanométrique	63
5.b.2. Caractérisation de la poudre micrométrique	66
B.6. Evolution pendant l'irradiation	68
B.7. Analyse de la position des pics	70

C. La profilométrie de surface	71
C.1. Le profilomètre	71
C.2. Détermination du gonflement	71
D. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS-C)	74
E. La spectroscopie d'absorption optique	78
E.1. Le spectromètre	78
E.2. Méthode d'analyse des spectres d'absorption	78
E.3. Identification des différents défauts	79
Chapitre IV. Résultats expérimentaux	83
A. La diffraction de rayons X : CHEXPIR	84
A.1. Analyse de la largeur des pics	86
A.1.a. Irradiation avec des ions plomb de la poudre nanométrique	86
A.1.b. Irradiation avec des ions iode de la poudre nanométrique	90
A.1.c. Irradiation de la poudre micrométrique	91
A.1.d. Comparaison des différents résultats issus des mesures des largeurs	92
1.d.1. Valeurs des pentes initiales	92
1.d.2. Tailles à saturation	93
A.2. Analyse de l'aire des pics	94
A.2.a. Irradiation avec des ions plomb de la poudre nanométrique	94
A.2.b. Cas de l'irradiation avec des ions iode	96
A.2.c. Autres irradiations	97
A.2.d. Comparaison des différents résultats de variation des aires	100
A.3. Conclusion sur l'ensemble des résultats de diffraction X	102
B. La profilométrie de surface	103
B.1. Valeur du gonflement à saturation	104
B.2. Détermination de la pente initiale	110
B.3. Conclusion sur les résultats de profilométrie	112
C. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS-C)	113
D. La spectroscopie d'absorption optique	116
D.1. Evolution des pics en fonction de l'irradiation	116
D.2. Conclusion sur les résultats d'absorption optique	120

Chapitre V. Analyse des résultats et discussion	123	
A. Confrontation des différents résultats de ce travail	124	
B. Comparaison avec les précédents résultats sur CaF₂ : Détermination des sections efficaces d'endommagement	126	
B.1. Premier seuil	127	
B.2. Deuxième seuil	130	
C. Comparaison avec d'autres matériaux	131	
D. La pointe thermique	133	
D.1. Description succincte du modèle	133	
D.2. Paramètres utilisés	134	
D.3. Calcul de rayons d'endommagement d'après le modèle	136	
D.4. Comparaison avec les résultats expérimentaux	139	
D.4.a. Comparaison avec la microscopie électronique et la disparition de la structure	139	
D.4.b. Comparaison avec les autres rayons	140	
D.5. Conclusion	141	
<i>Conclusion</i>	<i>143</i>	
<i>Bibliographie</i>	<i>145</i>	
Chapitre I	145	
Chapitre II	146	
Chapitre III	151	
Chapitre IV	152	
Chapitre V	152	
Annexe	153	
Annexe I.	Bibliographie Internet	155
Annexe II.	Détermination de la section efficace et du rayon d'endommagement	157
Annexe III.	Effets des particules dans le CaF ₂ en fonction de leur énergie	161
Annexe IV.	Données sur le CaF ₂	163

Introduction

Dans le domaine de l'interaction ion-matière, la principale question est de connaître les effets, sur le matériau, de l'énergie déposée par la particule. Les accélérateurs offrent la possibilité de contrôler une grande partie des paramètres des particules incidentes et donc d'expérimenter différentes conditions d'irradiation. Ainsi, l'utilisation d'ions lourds rapides (dont l'énergie spécifique est de l'ordre de quelques MeV/u) permet de produire de fortes densités d'excitations électroniques dans les matériaux. L'énergie déposée est alors tellement importante et soudaine qu'elle peut entraîner les régions perturbées très loin de leur état d'équilibre initial. La compréhension des mécanismes régissant la relaxation de cette perturbation est, en elle-même, d'un grand intérêt du point de vue fondamental puisqu'elle renseigne sur le comportement d'un solide lorsqu'il est soumis à de fortes sollicitations extérieures. De plus, ces connaissances peuvent s'avérer d'une grande utilité pour la réalisation de nanostructures ou pour déterminer la résistance des composants des centrales nucléaires, la tenue des matrices de confinement ou le comportement de l'électronique dans les satellites soumis aux radiations spatiales ainsi que pour la radiobiologie.

Cependant, les processus physiques qui se succèdent entre le dépôt de l'énergie sur les électrons et la mise en mouvement des atomes du matériau restent mal connus. Les difficultés proviennent du fait que tous les événements se produisent avec des temps caractéristiques très courts (moins d'une nanoseconde) et sur de faibles distances (de l'ordre du nanomètre). De plus, tous les matériaux ne présentent pas, contrairement aux cristaux amorphisables, la formation d'une trace désordonnée sur le passage d'un ion lourd. La cause des modifications observées dans les matériaux non amorphisables n'est pas encore bien déterminée. Néanmoins, on observe parfois une expansion volumique lorsqu'ils sont irradiés avec les ions lourds rapides. Certains résultats évoquent même la présence de différents types d'endommagement dans les solides ioniques.

L'objectif de ce travail est de relier les aspects macroscopiques et microscopiques de l'endommagement observé lors de l'irradiation de matériaux non amorphisables par des ions lourds rapides. Ceci est effectué en utilisant le fluorure de calcium (CaF_2) comme matériau de référence. Cet isolant inorganique semble en effet être représentatif de beaucoup de matériaux, par sa structure et par la nature de ses liaisons par exemple. Il offre de plus une grande flexibilité du point de vue des techniques d'analyse qui peuvent lui être appliquées. La

corrélation des différents résultats ainsi obtenus permet alors d'avoir une vision plus complète pour remonter aux mécanismes d'origine.

Le premier chapitre présente tout d'abord le processus de ralentissement d'un ion lorsqu'il pénètre dans la matière. Le dépôt d'énergie de la particule s'effectue par interactions soit avec les noyaux, soit avec les électrons de la cible. Les valeurs des pouvoirs d'arrêt nucléaire ou électronique du matériau sont ainsi définies en fonction des paramètres initiaux de l'irradiation. Nous nous attardons plus précisément sur le freinage électronique puisqu'il entre directement dans le cadre de notre étude. Les principaux modèles de création de défauts associés à ce ralentissement sont décrits. Nous introduisons ainsi les différentes interprétations décrivant des réponses soit individuelles (radiolyse) soit collectives du matériau.

Dans le deuxième chapitre, nous considérons le point de vue du matériau avec la description des principaux types d'endommagement connus. A l'aide des matériaux les plus représentatifs, nous détaillons tout d'abord le cas des oxydes, dont la plupart sont amorphisables, puis des cristaux ioniques où aucune amorphisation n'est possible. Nous décrivons également les effets spécifiques des fortes densités d'excitations électroniques qui sont associés à l'irradiation aux ions lourds rapides. La description des défauts observés nous permet alors de distinguer les effets qui peuvent être attendus dans le CaF_2 en tant que solide ionique.

Le troisième chapitre est consacré à la description des différents dispositifs expérimentaux. Ceci concerne tout d'abord les accélérateurs d'ions utilisés qui offrent une large gamme de pouvoirs d'arrêt électroniques. Les quatre principales techniques de caractérisation employées sont ensuite présentées : la diffraction de rayons X aux grands angles qui renseigne sur l'arrangement cristallin, la profilométrie de surface pour la mesure du gonflement, la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation pour suivre l'apparition d'un désordre structural et finalement la spectroscopie d'absorption optique UV-visible pour identifier les centres absorbants produits. Dans chaque cas, nous décrivons la méthode d'analyse des résultats à l'aide d'un exemple typique.

Dans le quatrième chapitre, la présentation des résultats est effectuée successivement pour chacune des techniques d'analyses. En effet, celles-ci ne considèrent pas toutes les mêmes propriétés du matériau et plusieurs paramètres sont donc suivis en fonction des conditions d'irradiation. Pour différents types d'ion incidents, nous évaluons, par les quatre techniques de caractérisation présentées ci-dessus, le taux d'endommagement produit. Dans

tous les cas, des même types de défauts optiques sont observés quel que soit le pouvoir d'arrêt. En revanche, un premier seuil d'endommagement situé à un pouvoir d'arrêt d'environ 5-6 keV/nm a été déterminé. Celui-ci est mis en évidence à la fois par rétrodiffusion Rutherford en canalisation, par diffraction X aux grands angles et par profilométrie de surface et correspond respectivement à l'apparition d'un désordre, un phénomène de cassure de grains et un gonflement de 0,27 % du matériau. Un deuxième seuil en pouvoir d'arrêt, situé à environ 13 keV/nm, est également déduit des analyses par la diffraction X aux grands angles et consiste en une perte partielle de la structure cristalline initiale.

Les résultats de ces différentes analyses sont confrontés dans le cinquième chapitre. Cette confrontation s'effectue quantitativement par le calcul des sections efficaces des différents types d'endommagement. On constate que les modifications occasionnées au-dessus du premier seuil de 5-6 keV/nm peuvent s'expliquer par un processus d'endommagement unique consistant en un phénomène de polygonisation. Le deuxième seuil, situé à 13 keV/nm, correspond à un nouveau mécanisme, non encore élucidé, qui se manifeste à la fois par une perte de la matière d'origine et par une accélération du gonflement et du désordre structural. Une interprétation de ces résultats basée sur le modèle de la pointe thermique retrouve la valeur de ces deux seuils : le premier correspond à un critère de "fusion" et le second à un critère de "sublimation".

Chapitre I. *Dépôt de l'énergie de l'ion lors de son passage dans la matière*

Ce premier chapitre s'intéresse d'abord au devenir d'une particule chargée pénétrant dans la matière. Son ralentissement s'effectue par un transfert de son énergie vers la matière selon deux processus, soit par interaction avec les noyaux des atomes de la cible, soit par interaction avec les électrons. Pour chaque processus, nous développerons les modèles de création des défauts qui en résultent.

A. Rappel sur les collisions élastiques

A.1. Perte de l'énergie

Ce processus de ralentissement est lié à l'interaction élastique avec les noyaux de la cible. Aux énergies du GANIL, le transfert d'énergie T à un atome de la cible s'effectue par interaction coulombienne pure entre le projectile (numéro atomique Z_1 , masse m_1 , énergie E_1) et le noyau de cet atome (numéro atomique Z_2 , masse m_2). La section efficace Rutherford de diffusion s'exprime alors par :

$$\sigma(T; E_1) = \pi \frac{m_1}{m_2} \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{E_1} \frac{1}{T^2}.$$

Avec n atomes cibles par unité de volume, la perte d'énergie dE le long d'un parcours dx correspond à un pouvoir d'arrêt dit nucléaire :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl.} = n \int_{T_m}^{T_M} T \sigma(T; E_1) dT,$$

où les bornes d'intégration T_m et T_M sont respectivement l'énergie minimale et maximale transférées aux noyaux cibles avec :

$$T_M = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1.$$

La borne inférieure T_m du transfert d'énergie doit être non nulle pour éviter la divergence de l'intégrale. Cela se justifie physiquement par les effets d'écran à grande distance, un potentiel purement coulombien n'est alors plus adapté.

Dans le cadre de ce travail, les valeurs du pouvoir d'arrêt nucléaire ont été calculées à partir du logiciel TRIM 95 [Biersack 80]. Elles sont représentées en pointillés sur la Figure I-1 dans le cas du CaF₂ irradié avec un ion ⁴⁰Ar en fonction de son énergie spécifique.

A.2. Créations de défauts par collisions nucléaires

A.2.a. Nombre d'atomes déplacés

Lorsque l'énergie transférée par la particule incidente à un atome de la cible est supérieure au seuil de déplacement atomique T_d , cet atome est éjecté et est généralement appelé "primaire". Le nombre de défauts N_d que peut créer ce primaire en fonction de son énergie T fut donné initialement par Kinchin et Pease [Kinchin 55] :

$$\begin{aligned} N_d &= 0 & \text{si } 0 < T < T_d, \\ &= 1 & \text{si } T_d < T < 2T_d, \\ &= \frac{T}{2T_d} & \text{si } 2T_d < T. \end{aligned}$$

Dans le dernier cas ($2T_d < T$), le noyau cible éjecté devient à son tour projectile et emporte suffisamment d'énergie pour qu'une cascade de déplacements puisse apparaître. Ce nombre N_d permet de connaître le nombre moyen d'atomes déplacés $\langle N_d(E_1) \rangle$:

$$\langle N_d(E_1) \rangle = \frac{\int_{T_d}^{T_{max}} N_d(T) d\sigma(E_1, T)}{\int_{T_d}^{T_{max}} d\sigma(E_1, T)}.$$

Dans le régime des énergies utilisées dans cette étude, le nombre de déplacements dans le CaF₂ est inférieur à une dizaine. D'autre part, ce sont des cascades isolées car le libre parcours moyen entre chacune de ces collisions nucléaires, $\lambda = 1/(n\sigma)$, est supérieur au micron, le facteur n représentant la densité atomique.

A.2.b. Amorphisation : les critères de faisabilité

Lorsqu'ils sont soumis à l'irradiation, certains matériaux cristallins présentent la formation de régions désordonnées. La raison pour laquelle cette structure amorphe apparaît dans certains matériaux mais pas dans d'autres n'est pas encore totalement élucidée.

Naguib et Kelly ^[Naguib 75] ont étudié les caractéristiques intrinsèques des matériaux isolants permettant de prévoir leur comportement dans le domaine du ralentissement nucléaire. Ils ont observé que lorsque les liaisons chimiques présentent un caractère ionique supérieur à environ 64 %, les matériaux restent cristallins sous irradiation (Figure I-2).

Ces auteurs ont proposé un autre formalisme basé sur la thermodynamique. Ils considèrent que les atomes de la cascade de collision se trouvent dans un état transitoire pseudo-liquide, entouré par la matrice cristalline. Alors que l'énergie se dissipe pour retrouver un état d'équilibre, un front de recristallisation peut se propager à partir de la matrice. La vitesse de propagation de ce front de cristallisation est caractérisée sur le temps de refroidissement par une distance x_c , avec :

$$x_c \propto \left(1 - \frac{T_\infty}{T_m}\right)^{-\frac{8}{3}},$$

où T_∞ est la température de la matrice et T_m est la température de fusion. La cristallinité sera préservée si x_c est inférieure à la distance interatomique moyenne. En fait, la température de cristallisation doit être inférieure à 0,3 fois T_m . En d'autres termes, si le front de cristallisation n'a pas le temps de se propager pendant le refroidissement, la structure interne de la trace restera amorphe.

Une approche totalement différente a été effectuée par Hobbs et collaborateurs ^[Hobbs 96]. Ces auteurs considèrent des paramètres purement topologiques. Ils calculent un "degré de liberté de structure" ("degree of structural freedom"), f , pour représenter l'arrangement des connections dans la structure du matériau. L'amorphisation est facilitée dans les isolants dont le facteur f est supérieur à zéro, i.e. dans les matériaux les moins "rigides".

Pour traduire la susceptibilité d'un matériau à s'amorphiser, d'autres indicateurs peuvent encore être cités, tels les variations de l'enthalpie dans la cascade ^[Ossi 99], l'énergie libre de Gibbs, les distorsions de liaisons ^[Wang 94]. Tous ces modèles sont plus ou moins empiriques et considèrent souvent des paramètres très différents. L'idéal serait de réussir à les combiner en un modèle général.

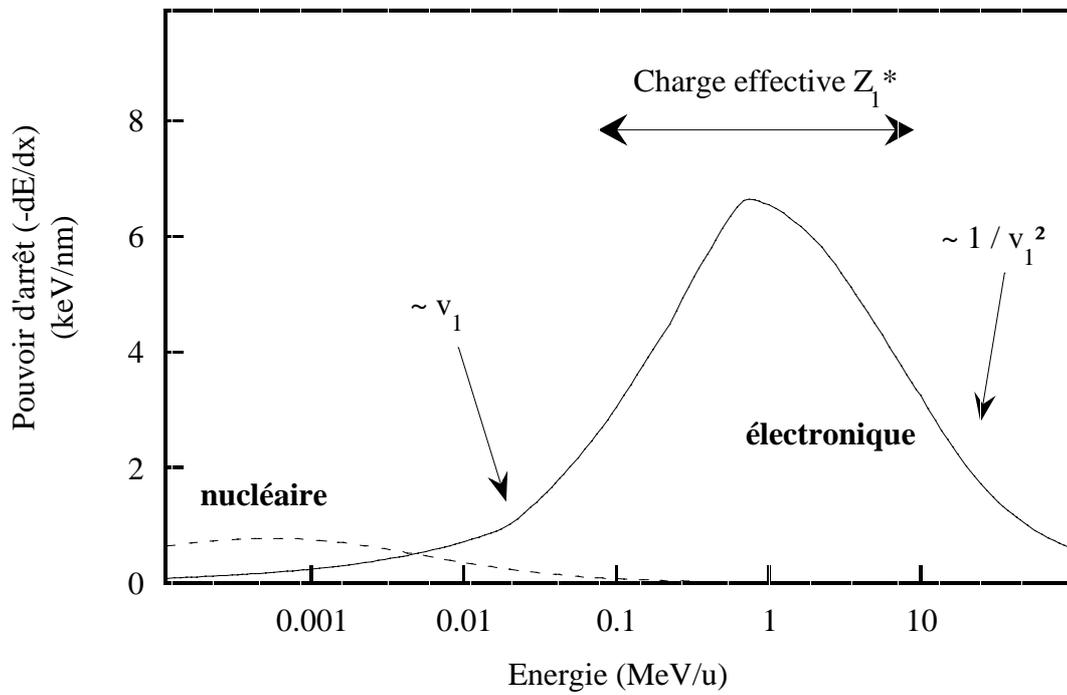


Figure I-1 : Pouvoir d'arrêt (dE/dx) nucléaire (- - - -) et électronique (———) d'un ion ^{40}Ar dans le CaF_2 en fonction de l'énergie en MeV/u d'après TRIM 95 [Biersack 80].

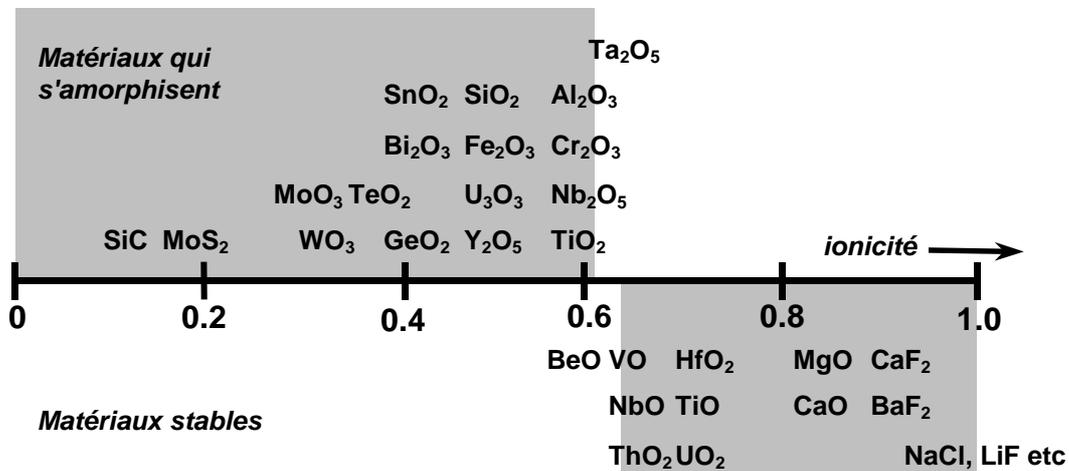


Figure I-2 : Critère d'ionicité pour l'amorphisation d'isolants irradiés aux ions lourds de basse énergie [Naguib 75].

B. Ralentissement dans le cas des collisions inélastiques

B.1. Perte de l'énergie

Dans le processus de ralentissement dit électronique, le transfert d'énergie se fait par l'intermédiaire des collisions avec les électrons. Ces collisions sont inélastiques, l'énergie cinétique totale des particules n'est pas conservée du fait de processus tels que l'excitation ou l'ionisation. Les mécanismes entrant dans le ralentissement du projectile dépendent de sa vitesse.

Dans le domaine des hautes vitesses (non relativistes), c'est-à-dire lorsque la vitesse du projectile est supérieure à celle des électrons en couche K de la matière traversée, l'ion incident perd tous ses électrons. Le noyau de charge $Z_1 e$ interagit via une diffusion coulombienne avec les électrons de la cible. Le pouvoir d'arrêt est électronique et s'exprime par :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec.} = Z_2 n_2 \int_{T_m}^{T_M} T \sigma(T; E_I) dT,$$

où $Z_2 n_2$ est la densité électronique de la cible. Ceci donne, en posant $Z_2 = 1$ et $m_2 = m_e \ll m_1$:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec.} = 2\pi (Z_2 n_2) \frac{Z_1^2 e^4}{m_e v_I^2} \ln\left(\frac{2m_e v_I^2}{\hat{I}}\right),$$

où T_M est égal à $2m_e v_I^2$ et T_m est donné par le potentiel d'ionisation moyen \hat{I} . La partie logarithmique varie lentement avec la vitesse et, par conséquent, le pouvoir d'arrêt électronique évolue pratiquement comme v_I^{-2} .

Lorsque la vitesse du projectile diminue et devient du même ordre de grandeur que les électrons de la cible, l'ion incident échange des charges avec les atomes de la cible. Le terme Z_1 n'est alors plus adapté et doit être remplacé par une charge effective Z_1^* , dépendante de la vitesse, telle celle donnée par Northcliffe ^[Northcliffe 63] :

$$Z_1^* = Z_1 \left(1 - \exp\left(-\frac{v_I}{v_0 Z_1^{2/3}}\right) \right)$$

où v_0 est la vitesse de Bohr ($v_0 = 2,2 \times 10^6$ m/s)

Dans le domaine des plus basses vitesses, le pouvoir d'arrêt est proportionnel à la vitesse de l'ion ^[Linhard 61].

La Figure I-1 présente en traits pleins les valeurs du pouvoir d'arrêt électronique en fonction de l'énergie pour un ion ⁴⁰Ar. Au-dessus de 0,1 MeV/u, il est prédominant devant le pouvoir d'arrêt nucléaire.

Différentes valeurs du ralentissement électronique dans le CaF₂ sont représentées sur la Figure I-3 pour des ions Ne, Ar, Kr, Xe et Bi. Nous pouvons noter deux principales caractéristiques du pouvoir d'arrêt électronique :

- il augmente pour une vitesse donnée avec la charge Z_1 de l'ion,
- il atteint un maximum lorsque la vitesse des ions est similaire à celles des électrons du matériau. Cette zone du pouvoir d'arrêt est appelée "pic de Bragg" et se situe à des énergies de l'ordre de quelques MeV/u.

Remarque : Le paramètre, noté $-(dE/dx)_{elec. \text{ ou } nuc.}$ perd par la suite son signe négatif pour prendre en compte le point de vue de la cible qui récupère l'énergie du ralentissement. Il est communément noté par le terme $S_e \text{ ou } n$.

B.2. Parcours des ions

La profondeur de la zone irradiée est donnée par le parcours moyen des ions R_p . Ce paramètre est lié au pouvoir d'arrêt par l'expression :

$$R_p = \int_{E_0}^0 \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE .$$

Dans le régime d'énergie de cette étude (entre 1 et 14 MeV/u) et pour des ions suffisamment lourds, le parcours dépend au premier ordre de la vitesse. De ce fait, lorsque la vitesse des ions pour les différentes irradiations est similaire, il en est de même pour la profondeur de la région irradiée. La Figure I-4 regroupe les différentes valeurs de ce paramètre pour des ions de différentes masses lorsque leur énergie varie entre 1 et 15 MeV/u.

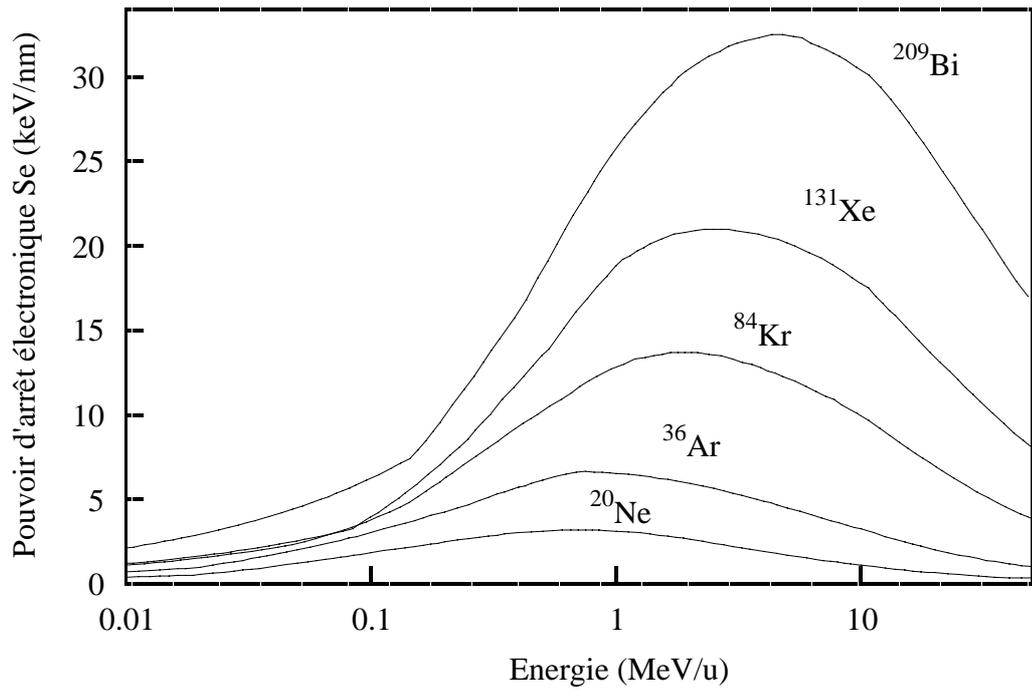


Figure I-3 : Pouvoir d'arrêt électronique pour différents ions dans le CaF_2 .

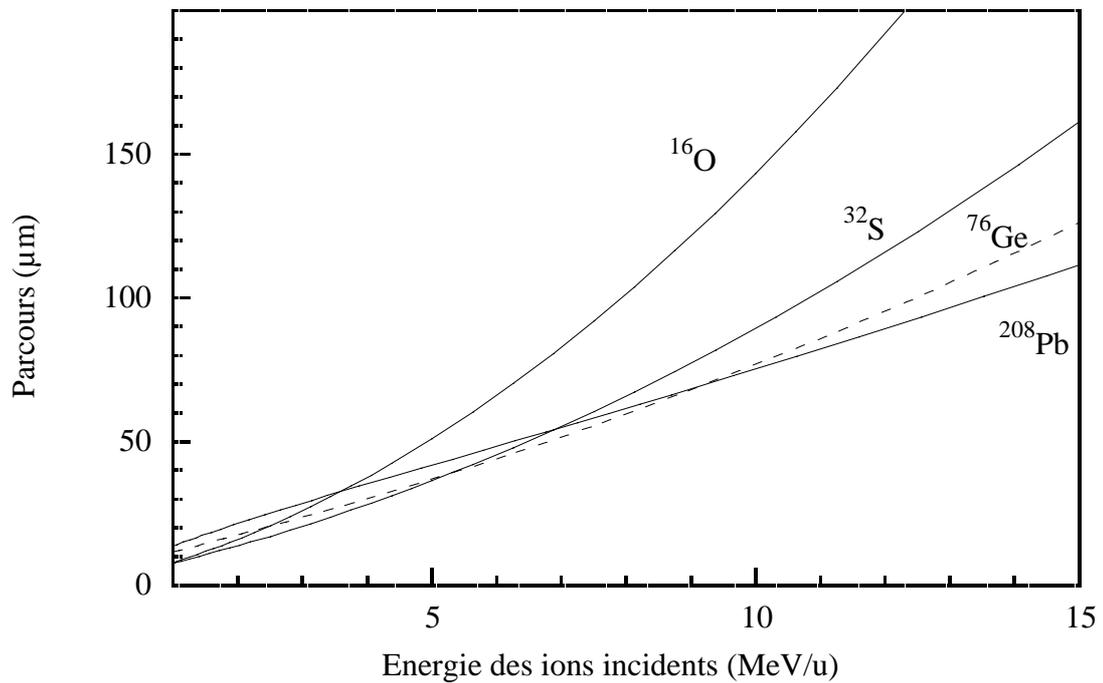


Figure I-4 : Parcours de divers ions dans le CaF_2 .

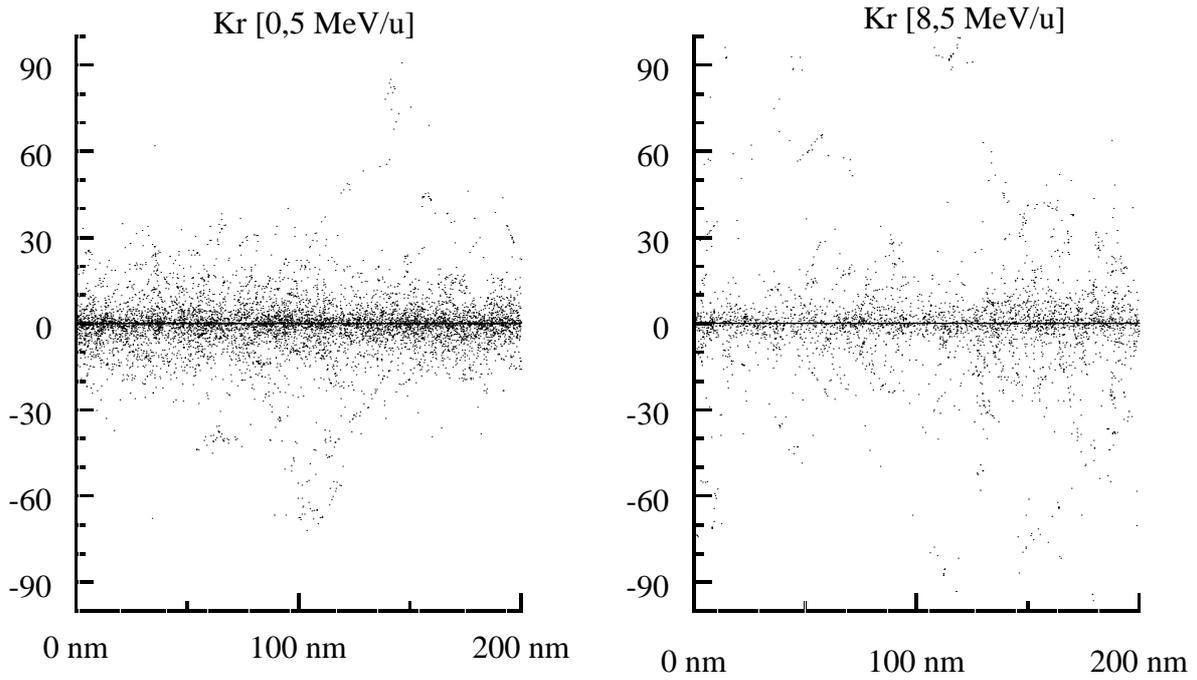
B.3. Distribution spatiale de l'énergie déposée et effet de vitesse

La répartition spatiale de l'énergie déposée peut être décrite par des simulations se basant sur les sections efficaces d'ionisation et sur le suivi du ralentissement des électrons éjectés [Waligórsky 86, Gervais 94]. La Figure I-5 présente la distribution de ces ionisations (pour un ion krypton de 0,5 (a) et 8,5 MeV/u (b) dans SiO₂) ainsi que l'intégration sur tous les angles pour obtenir la répartition radiale de l'énergie (c). Dans les deux cas, les ionisations primaires sont produites en grand nombre dans un cylindre de quelques nanomètres de rayon, appelé cœur de la trace. La dose déposée suit une distribution radiale en r^{-2} . Les électrons éjectés de leur site peuvent emporter suffisamment d'énergie pour engendrer des cascades d'électrons autour de ce cœur. Ce type d'électron est nommé électron primaire ou électron δ , suite au faible angle (δ) sous lequel il est émis. Les cascades créent à leur tour des ionisations formant la zone du halo.

La répartition de l'énergie est différente pour les deux vitesses. Ceci permet de constater que le seul pouvoir d'arrêt n'est pas un paramètre suffisant pour déterminer totalement la répartition de l'énergie dans le matériau après le passage de l'ion. Pour un même pouvoir d'arrêt, si la vitesse du projectile augmente (en passant de l'autre côté du pic de Bragg), les électrons sont émis avec une vitesse plus grande et leur parcours augmente.

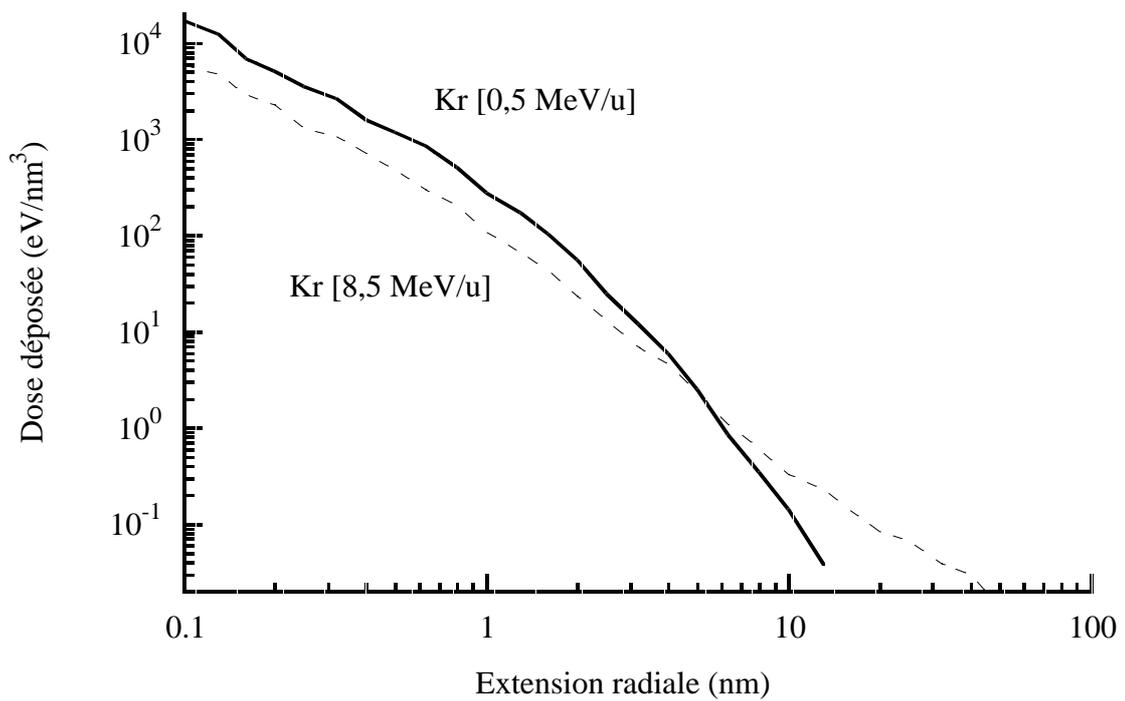
La Figure I-6 présente la proportion d'énergie déposée dans un cylindre en fonction de son rayon dans le cas d'une irradiation de CaF₂ avec un ion uranium de différentes énergies. Les calculs font encore une fois apparaître une densité d'énergie plus élevée au centre de la trace dans le cas de vitesses de projectile plus faibles. Le Tableau 1 reprend ces données pour estimer l'énergie moyenne déposée par atome cible dans les différentes couronnes du cylindre.

Par exemple, pour un ion uranium de 2 MeV/u, la Figure I-6 indique que 40 % de l'énergie est déposée dans un cylindre de rayon de 1,5 nm et 60 % pour 3 nm. La densité d'énergie correspondante (20 % de 33 keV/nm sur une couronne de 1,5 nm d'épaisseur) déposée sur les électrons est de 4,3 eV par unité de volume atomique.



(a)

(b)



(c)

Figure 1-5 : Distribution des ionisations le long du parcours (en haut) et répartition radiale de dose (en bas) dans SiO₂ pour deux ions krypton de même pouvoir d'arrêt (9 keV/nm) mais ayant deux vitesses différentes (S. Bouffard, communication privée).

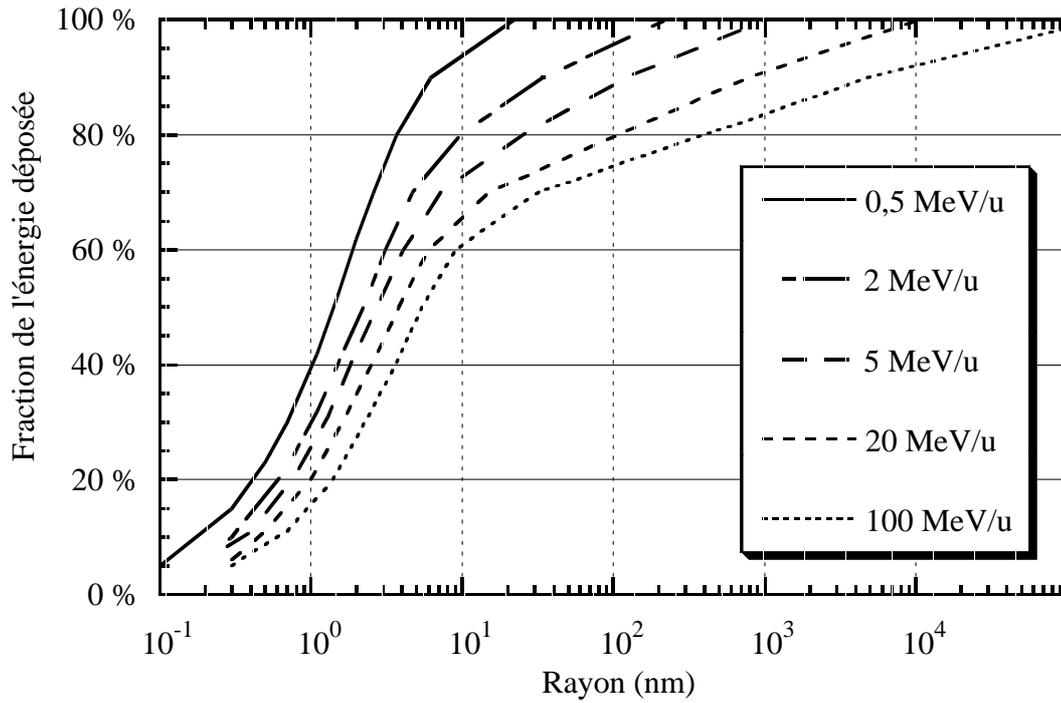


Figure I-6 : Répartition de l'énergie déposée en fonction de la distance radiale pour 5 énergies d'un ion ^{238}U dans le CaF_2 .

Energie de l'ion ^{238}U (MeV/u)		0,5	2	5	20	100
Pouvoir d'arrêt (keV/nm)		21	33	36	29	14
Energie déposée (eV) par atome	entre 0 et 20 %	114	68	49	25	7,2
	entre 20 et 40 %	17	16	11	4,8	1,1
	entre 40 et 60 %	7,6	4,3	2,4	0,85	0,18
	entre 60 et 80 %	1,7	0,32	0,052	2,5E-03	7,6E-05
	entre 80 et 100 %	0,047	7,2E-04	3,1E-05	2,5E-07	1,2E-09

Tableau 1 : Répartition de l'énergie déposée radialement sur les électrons. Cas de l'irradiation avec des ions uranium dans le CaF_2 . Les fractions (par exemple entre 0 et 20 %) permettent de déterminer le rayon du cylindre dans laquelle l'énergie est déposée (Figure I-6), soit 0,4 nm pour un ion de 0,5 MeV/u.

B.4. Création de défauts par excitation électronique dans les isolants

Un matériau inorganique est dit sensible à la radiolyse (radiolysable) si une irradiation peu ionisante (photons, γ ou X, électrons, ...) est susceptible de l'endommager. Lors de l'irradiation de ce type de matériau par des ions, cela signifie que même un faible transfert d'énergie (typiquement quelques 10 eV) dans le régime du pouvoir d'arrêt électronique peut créer un défaut. En général, ces matériaux présentent un caractère principalement ionique et ne sont pas amorphisables. En revanche, dans le cas de cristaux au caractère majoritairement covalent, l'effet de radiolyse est peu fréquent alors qu'ils s'amorphisent pour des forts pouvoirs d'arrêt électroniques.

Les paragraphes suivants présentent tout d'abord le processus de création de défauts lors de la radiolyse. Ensuite, les modèles relatifs à l'endommagement du matériau tel qu'une amorphisation, par le biais d'une réponse collective du matériau dans le régime du ralentissement électronique, sont présentés.

B.4.a. Excitation individuelle: la radiolyse

Lors de la radiolyse, l'excitation électronique générée au passage du projectile est transmise au sous-réseau anionique pour créer un défaut. Celui-ci se traduit par la formation d'une lacune atomique dans le réseau suite à la création d'une paire électron-trou, ou "exciton", dans le sous-réseau anionique. Le processus sera décrit de manière plus précise par la suite dans le cas des cristaux ioniques.

La radiolyse peut aussi impliquer des processus de nature chimique, dans des échelles de temps beaucoup plus longues, mais qui ne seront pas pris en compte dans notre cas.

B.4.b. Excitations denses (cas des ions lourds) et modèles de simulation

Au passage d'un projectile tel qu'un ion lourd, la densité d'énergie déposée au cœur de la trace peut être très importante. Les excitations électroniques ne sont alors plus isolées dans la matrice et interagissent entre-elles. Les paragraphes suivants présentent les principaux modèles développés dans ce cadre d'excitations électroniques intenses. Un endommagement est engendré par l'intermédiaire d'une réponse collective du matériau. Les deux sous-réseaux anioniques et cationiques peuvent alors subir des modifications. Dans le halo périphérique, l'endommagement occasionné est comparable à une radiolyse induite par une irradiation classique aux électrons, aux effets de débit de dose près.

4.b.1. Modèle excitonique

Le modèle excitonique a été développé par Itoh ^[Itoh 89] en partant de l'apparente corrélation entre l'existence d'excitons piégés et la possibilité de révéler des traces après irradiation dans certains matériaux. Cette corrélation a été revue par la suite ^[Itoh 01] et se base maintenant sur le fait que les seuils de création de trace latente sont plus faibles dans les matériaux permettant l'apparition d'excitons auto-piégés.

Le caractère collectif de ce modèle vient du fait que si la concentration d'excitons auto-piégés est assez élevée, ceux-ci ne peuvent plus se recombiner ^[Kabler 67]. Sachant que le piégeage des excitons entraîne des ruptures de liaisons, leur forte concentration peut causer des "désordres catastrophiques" dans le réseau ^[Itoh 01], conduisant ainsi à un endommagement permanent de la structure ^[Brunet 85]. C'est en fait une extrapolation du phénomène de radiolyse qui explique le processus d'endommagement des solides par des irradiations avec des ions lourds de haute énergie. Néanmoins, cette extrapolation pose un problème dans les matériaux résistants à la radiolyse, où l'utilisation de l'exciton auto-piégré n'est pas forcément adaptée.

Les modèles suivants font appel à des processus totalement différents du phénomène de radiolyse pour expliquer l'endommagement par de fortes densités d'excitations électroniques. Ils pourront ainsi plus facilement s'adapter aux divers types de matériaux, qu'ils soient radiolysables ou non.

4.b.2. Modèle de la pointe thermique

L'énergie apportée aux électrons est d'abord dispersée par thermalisation avec les électrons voisins dans un temps caractéristique d'environ 10^{-15} - 10^{-14} s puis transmise aux atomes du réseau par couplage électron-phonon en quelques 10^{-13} - 10^{-12} s. L'élévation locale de la température du réseau peut entraîner l'apparition d'une phase "liquide" (voire "gazeuse" dans certains cas). La configuration ainsi obtenue peut être, le cas échéant, gelée par la trempe rapide ultérieure.

Ce modèle a été proposé dès 1923 ^[Desauer 23]. Il a ensuite été appliqué aux métaux dès 1956 ^[Seitz 56, Lifshitz 60] puis aux isolants ^[Chadderton 69]. Il a depuis été adapté en fonction des besoins jusqu'au domaine de l'irradiation aux ions ^[Toulemonde 92].

La principale controverse vient du fait qu'un modèle thermodynamique appliqué habituellement à l'équilibre est extrapolé à un système hors équilibre. L'utilisation d'une

température pour des temps de l'ordre de 10^{-14} - 10^{-12} secondes peut, en effet, être problématique.

4.b.3. Modèle de l'explosion coulombienne

Dans le cadre du modèle de l'explosion coulombienne, la forte densité d'ionisations créée au passage de l'ion induit un mouvement atomique sous deux conditions. Tout d'abord, les forces de répulsion électrostatiques engendrées doivent être supérieures aux forces élastiques de liaison des atomes. Ensuite, la mise en mouvement des atomes doit se faire avant que les électrons, attirés par cette concentration de charges positives, n'aient le temps de revenir et la neutralisent.

Ce modèle, soumis dès 1965 ^[Fleischer 65, Fleischer 75], fut appliqué dans un premier temps aux isolants. Dans les métaux où la mobilité des électrons est élevée, une densité d'énergie bien plus importante, telle celle produite lors d'une irradiation aux ions lourds, est nécessaire pour permettre le mouvement atomique et produire un endommagement ^[Klaumünzer 86, Lesueur 93].

Ce modèle (également appelé pointe ionique ou pointe d'explosion ionique) ne parvient pas, pour le moment, à relier l'apparition de différents seuils d'endommagement en pouvoirs d'arrêt à un paramètre spécifique du matériau.

4.b.4. Potentiels inter-atomiques

Les potentiels inter-atomiques sont perturbés par l'excitation électronique lors du passage de l'ion. Ces perturbations peuvent être suffisamment importantes pour abaisser l'énergie seuil de déplacement des atomes et modifier leur position d'équilibre, provoquant ainsi un désordre structural.

Dans un premier temps, cette réaction supposée du matériau a été étudiée à la surface pour le cas de la pulvérisation ^[Watson 85]. Ce modèle fut repris plus tard par Stampfli et collaborateurs ^[Stampfli 90 et 96] dans le cadre de l'endommagement sous irradiation aux ions lourds, en s'inspirant des études réalisées dans le domaine de l'interaction laser-solide ^[Van Vechten 79, Wautelet 85].

4.b.5. Autres modèles

D'autres modèles, tels que celui d'onde de choc (shock wave model ^[Bitensky 87]) ou celui de cœur de plasma (core plasma model ^[Ritchie 82]), peuvent être cités mais il est difficile, voire impossible, d'être exhaustif au vu des nombreuses tentatives réalisées pour modéliser cet endommagement.

Tous ces modèles ne sont pas forcément contradictoires et peuvent même être considérés comme complémentaires ^[Schwartz 01] puisqu'ils s'intéressent prioritairement à des paramètres physiques différents. Ainsi, le modèle d'explosion coulombienne se préoccupe des ions positifs créés alors que celui de pointe thermique considère les électrons primaires éjectés. Les autres modèles sont plutôt des situations intermédiaires ou des adaptations.

Conclusion du premier chapitre:

Deux processus d'endommagement peuvent avoir lieu par excitation électronique après le passage d'un ion. L'un, associé à la radiolyse, est individuel et donne lieu à la création de défauts ponctuels dans le sous-réseau anionique. Le deuxième fait intervenir une réponse collective du matériau et peut affecter l'ensemble du réseau.

Chapitre II. *Etat des connaissances* *sur l'endommagement* *des isolants*

Le chapitre précédent concernait le suivi du dépôt de l'énergie lors du ralentissement de l'ion incident. Les paragraphes suivants exposent, avec plus de détails, le point de vue du matériau par rapport à ce dépôt d'énergie et sa réponse à l'excitation électronique. Après avoir présenté le comportement des oxydes et des cristaux ioniques, nous déduisons les types de réponses qui peuvent être attendus dans les matériaux sous irradiation en fonction du caractère covalent et/ou ionique de leurs liaisons chimiques.

A. Les oxydes

La famille des oxydes contient la majeure partie des isolants. Si le caractère de leurs liaisons chimiques est principalement covalent, il y aura l'apparition d'une phase amorphe lors d'un fort dépôt d'énergie. La plupart d'entre eux sont de plus résistants à la radiolyse.

A.1. Les oxydes amorphisables

Pour décrire le comportement des oxydes amorphisables sous bombardement d'ions lourds, nous prendrons comme exemple les cas du grenat d'yttrium (YIG) et du quartz (SiO_2). En effet, ces matériaux se sont révélés facilement caractérisables par les différentes techniques d'analyse et les informations à leur égard sont donc les plus nombreuses. Nous vérifierons, plus loin, que leur comportement peut se généraliser à toute la famille des oxydes amorphisables.

A.1.a. Le YIG

Le grenat d'yttrium, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG pour "Yttrium Iron Garnet"), est l'un des matériaux qui a été le plus étudié à la suite d'une excitation électronique par irradiation aux ions [Strocka 80, Heitmann 82]. Le principal intérêt d'un oxyde magnétique comme le YIG est la forte sensibilité de ses propriétés magnétiques aux changements de structure. La présence d'atomes

de fer dans sa structure permet une analyse complémentaire puisque ces atomes révèlent leur environnement chimique par spectroscopie Mössbauer. Ainsi, il a été montré que le champ magnétique hyperfin est détruit dans la phase amorphe et manifeste un alignement le long de la trace latente ^[Hansen 82]. De plus, ce matériau est résistant à la radiolyse et cette insensibilité à des flux élevés d'électrons permet une étude par microscopie électronique à haute résolution plus aisée.

La Figure II-1 présente les valeurs des rayons de trace déterminées par différentes techniques d'analyse (Mössbauer ^[Hansen 82, Studer 87, Toulemonde 87, Toulemonde 88], rétrodiffusion Rutherford en canalisation (C-RBS) ^[Timm 85, Toulemonde 88, Costantini 92], microscopie électronique ^[Viegers 82, Toulemonde 88, Studer 91], diffraction de rayons X ^[Strocka 80] et mesure du champ magnétique à saturation ^[Hansen 82, Costantini 92]). Toutes ces études révèlent une progression constante du rayon de trace avec le pouvoir d'arrêt électronique au-delà d'un seuil situé autour de 5-6 keV/nm.

Des études complémentaires menées sur ce matériau avec des ions de l'ordre de 2 et 15 MeV/u ont montré que l'évolution des rayons de trace avec le pouvoir d'arrêt électronique semble suivre deux courbes distinctes (voir Figure II-2). Ce résultat constitue l'une des premières observations expérimentales de l'effet de vitesse ^[Costantini 92, Mefiah 93]. L'analyse de l'endommagement induit dans un domaine de faibles vitesses (autour de 1 MeV/u) conduit à des sections efficaces plus élevées que pour des vitesses comprises entre 10 et 20 MeV/u, en accord qualitatif avec le dépôt initial de l'énergie sur les électrons (voir le premier chapitre).

Par ailleurs, la microscopie a permis, plus particulièrement, d'explorer la morphologie des traces créées en fonction de l'énergie déposée ^[Houpert 88]. Ces traces apparaissent tout d'abord sous forme de petites zones sphériques de défauts confirmées par spectroscopie Mössbauer ^[Toulemonde 87]. Lorsque le pouvoir d'arrêt dépasse quelques dizaines de keV/nm, ces défauts sphériques se convertissent en cylindres continus ^[Studer 91], comme illustré sur la Figure II-2.

Plus récemment, le matériau a été soumis à des très fortes densités d'excitation électronique, jusqu'à 78 keV/nm, par irradiation d'agrégats (de Au₄ jusqu'à C₆₀). Les effets analysés par microscopie électronique et par C-RBS sur les échantillons soumis à ce type d'irradiation ^[Jensen 98] ne laissent apparaître aucune différence avec les précédents résultats obtenus par irradiation avec des ions monoatomiques autour de 1 MeV/u.

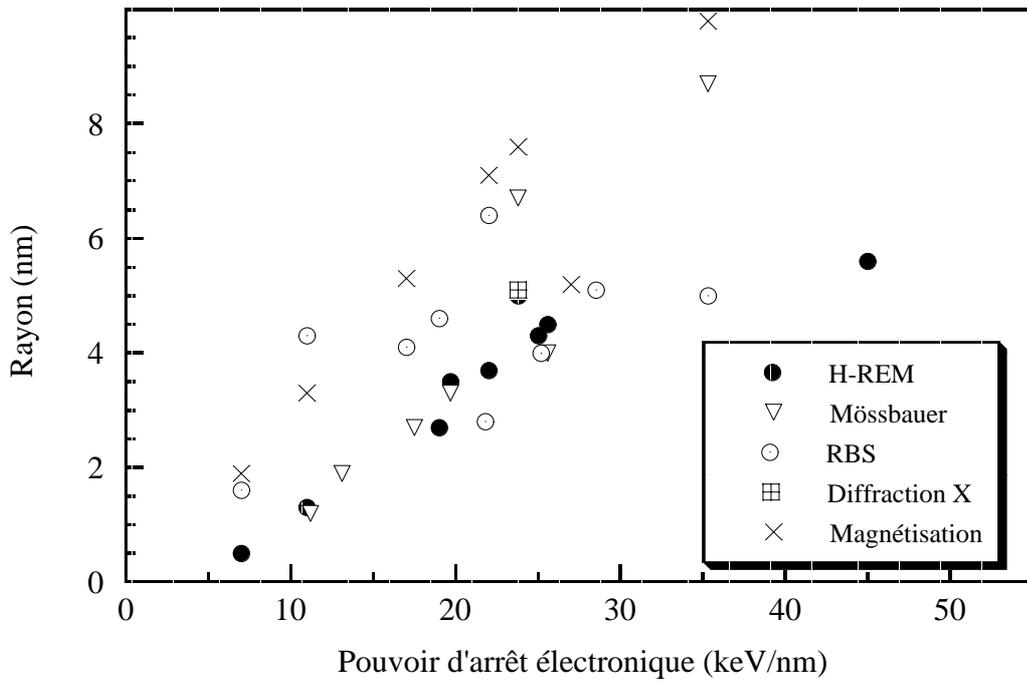


Figure II-1 : Rayons de trace déterminés dans le Grenat d'Yttrium (YIG) par différentes techniques après irradiation aux ions lourds [voir texte].

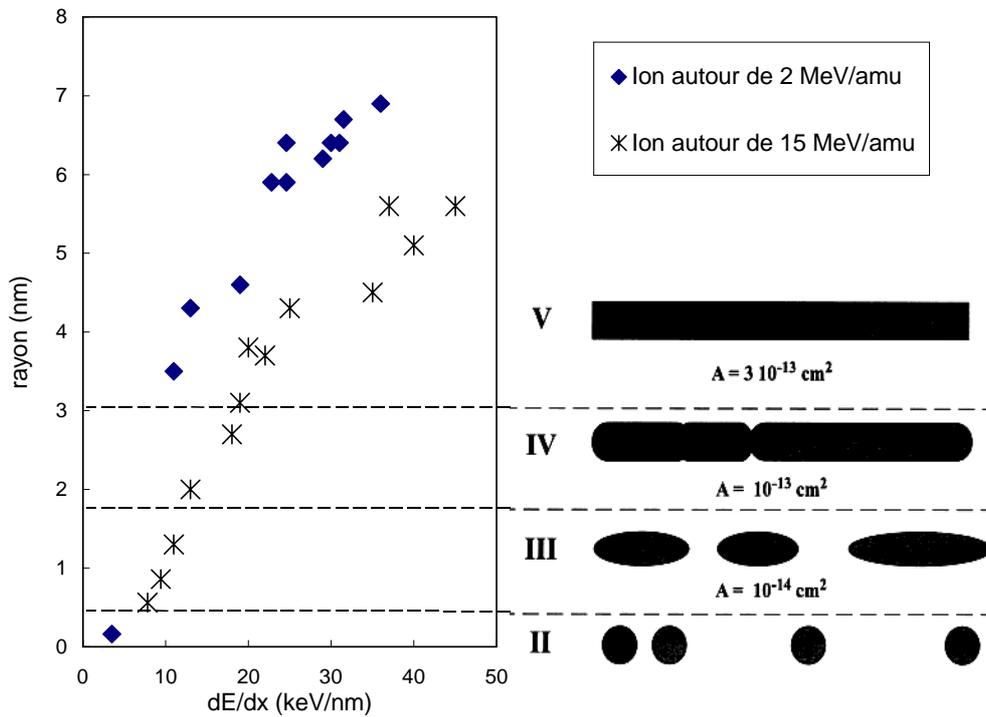


Figure II-2 : Rayons de trace pour deux vitesses différentes dans le YIG et morphologie des traces correspondantes (A représente la section efficace mesurée) [Mefteh 93].

A.1.b. Le SiO₂

Le dioxyde de silicium est un des oxydes les plus répandus dans la nature. Après une irradiation dans le régime d'énergie de ralentissement électronique de ce matériau, la microscopie électronique à haute résolution (H-REM) permet par exemple de déterminer le rayon et le caractère amorphe de la trace latente. La rétrodiffusion Rutherford en canalisation fournit une estimation du désordre induit [Meftah 94, Toulemonde 96] alors que les mesures par résonance de spin électronique donnent des informations sur la nature et l'environnement des défauts créés [Douillard 92].

D'après les résultats issus des différentes techniques d'analyse, l'endommagement apparaît dans le SiO₂ quartz sous la forme d'une structure amorphe pour un pouvoir d'arrêt supérieur à 1,5±0,5 keV/nm. Sa structure est équivalente à la structure obtenue par irradiation de la silice vitreuse¹ (quartz : 2,62 g/cm⁻³, quartz irradié ou silice vitreuse irradiée : 2,26 g/cm⁻³, silice vitreuse : 2,21 g/cm⁻³).

De la même manière que pour le YIG, l'analyse des effets du dépôt de l'énergie de l'ion dans ce matériau a permis de mettre en évidence un effet de vitesse sur la section efficace d'endommagement [Meftah 94]. Les sections efficaces d'amorphisation sont plus petites lorsque l'énergie spécifique est plus élevée, tout autre paramètre équivalent.

En complément, la mesure du gonflement par profilométrie de surface a permis d'étudier les changements de dimension du matériau dus au dépôt d'énergie électronique. Un seuil en pouvoir d'arrêt électronique a été extrait à 1,8±0,5 keV/nm. Cette valeur est en bon accord avec le seuil déduit d'autres techniques [Trautmann 98]. Le changement de densité calculé est d'environ 4 % [Trautmann 98]. Les résultats des mesures de gonflement après irradiation du SiO₂ quartz indiquent que la profilométrie de surface peut être utilisée tout aussi judicieusement que les autres techniques de caractérisation pour déterminer la sensibilité d'un matériau irradié avec des ions lourds.

A.1.c. Généralisation à d'autres isolants amorphisables

Historiquement, le mica muscovite, de formule KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH)₂, est le premier matériau où les traces latentes ont été observées [Silk 59]. De nombreux résultats ont donc été obtenus pour ce matériau. Malgré certaines spécificités dues à une structure complexe,

¹ Le dioxyde de silicium SiO₂ possède plusieurs dénominations selon sa structure. Les plus souvent rencontrées sont la silice vitreuse ou a-SiO₂ pour la phase la plus désordonnée et le quartz ou α-quartz ou α-SiO₂ ou c-SiO₂ pour la phase cristalline la plus dense

l'analyse de ces données a permis de mieux comprendre certaines réactions d'autres matériaux sous irradiation. Les différences apparaissant pour certaines données sur la taille des traces furent expliquées par la diffraction X aux grands angles [Chailley 96] : les diamètres les plus petits (diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles [Lambert 70, Albrecht 85, Spohr 89]) correspondaient aux cœurs des traces alors que les plus grands (par microscopie à force atomique (AFM)) prenaient l'ensemble de la zone déformée en considération. Les résultats obtenus par AFM ont de plus permis de montrer un effet de la vitesse et un effet de la charge du projectile sur l'endommagement du mica observé en surface [Leroy 96]. En effet, les dimensions des trace à la surface du matériau dépendent de l'énergie et de la charge initiales des ions incidents.

Dans le niobate de lithium, LiNbO_3 , l'énergie de déplacement des anions (53 eV) est plus élevée que le gap (4 eV), donc la création de défauts par radiolyse est impossible. Une phase amorphe apparaît pourtant lorsque le pouvoir d'arrêt dépasse une valeur voisine de 6 keV/nm dans ce matériau [Canut 94]. Ceci illustre bien le fait qu'un type de processus autre que l'apparition d'excitations individuelles doit être mis en jeu pour expliquer l'endommagement observé. La densité de ce matériau diminue d'environ 4,1 % sous irradiation [Canut 96].

Le gonflement du grenat de Gadolinium, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (G.G.G. pour "Gadolinium Gallium Garnet"), [Toulemonde 98] montre une concordance avec les autres techniques. En effet, comme pour le SiO_2 quartz, le gonflement apparaît à une valeur seuil en pouvoir d'arrêt (7 ± 2 keV/nm) identique à celle déterminée par C-RBS (A. Meftah, communication privée). L'irradiation conduit à un changement de dimension de l'ordre de 4 %, ce qui est proche de la valeur déterminée dans le SiO_2 et le LiNbO_3 .

Le comportement de spinelles (NiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , ...) [Studer 93] et d'autres isolants magnétiques tels que le $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [Groult 85] a été largement étudié sous irradiation depuis les premières observations de Hansen et Heitmann [Hansen 79]. La Figure II-3 résume les rayons de trace déterminés pour plusieurs matériaux pour deux régimes de vitesses. D'une manière générale, il semble que tous les isolants amorphisables (et, en particulier, les oxydes) montrent des caractéristiques similaires lorsqu'ils sont soumis à un dépôt d'énergie par excitation électronique après le passage d'un ion lourd :

- Un seuil de quelques keV/nm doit être dépassé pour créer un endommagement.
- Au-delà de ce seuil, la section efficace d'amorphisation croît régulièrement avec le pouvoir d'arrêt jusqu'à saturation. Typiquement, un pouvoir d'arrêt de l'ordre de 40 keV/nm correspond à un rayon de trace entre 5 et 7 nm.

- La vitesse de l'ion incident est un paramètre conséquent puisque son effet sur l'endommagement a été régulièrement observé dans ces matériaux.

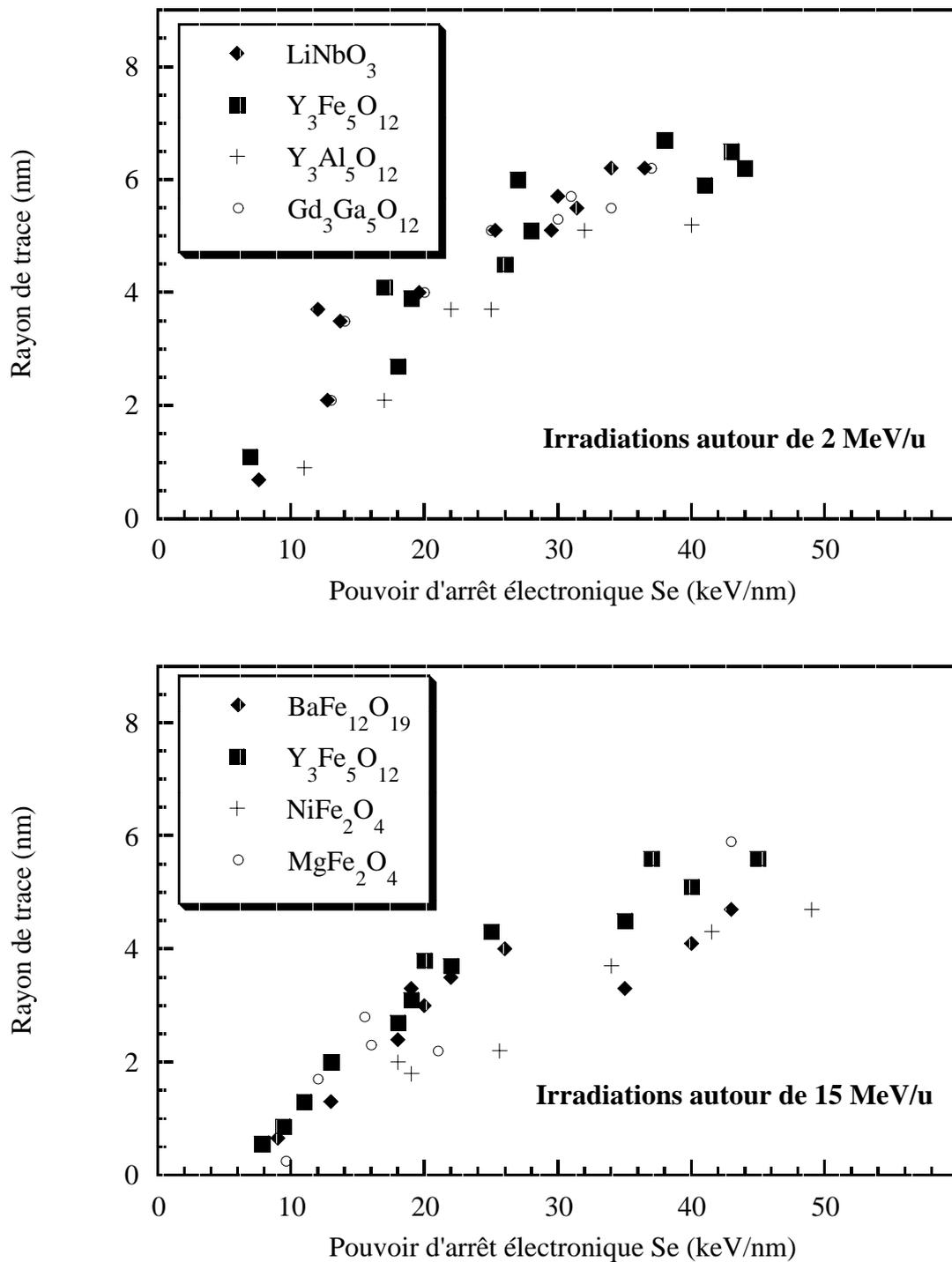


Figure II-3 : Rayons des traces latentes pour deux vitesses différentes (2 MeV/u et 15 MeV/u) dans divers oxydes ternaires:

LiNbO₃ [Canut 96], Y₃Fe₅O₁₂ [Meftah 93], Y₃Al₅O₁₂ [Meftah 97], Gd₃Ga₅O₁₂ [Meftah à paraître], BaFe₁₂O₁₉ [Studer 91], NiFe₂O₄ et MgFe₂O₄ [Toulemonde 94].

A.2. Les oxydes non-amorphisables

Certains oxydes cristallins ne s'amorphisent pas sous irradiation. Par rapport au critère d'ionicité, ils se placent à des valeurs proches ou supérieures au seuil de 64 %. Ce caractère à la fois ionique et covalent rend leur réponse à l'irradiation difficilement prévisible.

A.2.a. Changement de phase

Pour quelques oxydes cristallins, le passage de l'ion engendre une transition vers une phase cristalline différente. Si la configuration obtenue est habituellement atteinte à des niveaux de pression et de température connus, cette transition peut servir de sonde pour évaluer les conditions thermodynamiques à l'intérieur de la trace lors de l'irradiation.

Les sesquioxides présentent une phase cubique dans les conditions normales et une phase monoclinique pour des hautes températures. La température de transition de phase augmente si la taille des grains croît. La stabilité de la phase haute température est favorisée par la formation de grains nanométriques [Perriat 94]. Ainsi, l'oxyde d'yttrium, Y_2O_3 , transite sous irradiation aux ions lourds lorsque la taille des grains est inférieure à quelques dizaines de nanomètres [Hémon 98]. Cette transition traduit ainsi les conditions thermodynamiques internes de la trace, évaluées à plusieurs MPa pour une température de l'ordre de 2700 K.

De même, la zircon pure, ZrO_2 , présente une transition de la phase monoclinique vers la phase quadratique sous irradiation lorsque le pouvoir d'arrêt dépasse 12 keV/nm, sans apparition d'une phase amorphe [Benyagoub 01].

Le nombre de matériaux présentant une transition de phase sous irradiation autre que l'amorphisation est pour l'instant très limité, les causes principales étant que les conditions expérimentales, e. g. la taille des grains ou la température atteinte lors de l'irradiation, doivent permettre la transition et la stabilité des phases éventuelles.

A.2.b. Oxydes ne présentant aucune transition sous irradiation

L'irradiation des oxydes n'aboutit pas systématiquement à la formation de traces amorphes ou de structures cristallines différentes. Certains oxydes, radiolysables ou non, sont résistants aux très fortes excitations électroniques. Aucune phase amorphe n'a pu y être observée.

L' UO_2 est l'un des isolants les plus résistants au bombardement d'ions lourds. Le seuil de création de traces est bien plus élevé (entre 15 et 25 keV/nm) que les valeurs citées précédemment. L'endommagement occasionné par irradiation au-delà de cette valeur semble être une polygonisation ("RIM effect" correspondant au passage d'un monocristal à un polycristal) [Matzke 94, Garrido 98]. En effet, aucune amorphisation n'a pu y être observée pour des pouvoirs d'arrêt atteignant 60 keV/nm [Matzke 00].

L'oxyde d'étain, SnO_2 , manifeste seulement la formation de trous sous irradiation qui s'accompagne d'un phénomène de cassure des grains. Ceci a été observé par une analyse au microscope électronique, au-dessus d'un seuil de ~ 25 keV/nm [Berthelot 00].

Pour ces oxydes non amorphisables (ainsi que d'autres comme l'oxyde de magnésium, MgO [Béranger 96]), l'endommagement produit correspond à des défauts ponctuels ou étendus et/ou des dislocations. Hormis le fait que le seuil du pouvoir d'arrêt pour l'endommagement apparaisse bien plus élevé que dans les matériaux amorphisables (15 keV/nm au minimum par rapport à quelques keV/nm), aucune tendance générale ne peut aisément être tirée pour la réaction sous irradiation des matériaux non-amorphisables. Le caractère ionique de ces cristaux semble prédominer sur le caractère covalent. L'amorphisation n'est pas attendue dans de tels matériaux comportant un caractère principalement ionique. Ces matériaux se distinguent de la plupart des oxydes où les liaisons sont majoritairement covalentes. L'endommagement créé sous irradiation est différent de la radiolyse et de l'amorphisation.

Le fait d'observer des matériaux avec une ionicité proche du seuil d'amorphisation complique les analyses. Ainsi, l'alumine, Al_2O_3 , d'ionicité voisine de 60 %, s'amorphise d'après des observations effectuées par microscopie électronique [Ramos 98]. Pourtant ce matériau possède un seuil de l'ordre de 20 keV/nm pour cet endommagement par excitation électronique, ce qui correspond plutôt aux valeurs de seuil des matériaux non-amorphisables.

L'étude d'isolants franchement ioniques (des cristaux ioniques d'ionicité proche de 90 %) est l'approche utilisée dans ce travail pour tenter d'obtenir une vision plus claire des phénomènes présents sous irradiation dans les matériaux non-amorphisables.

B. Les cristaux ioniques

Les paragraphes suivants présentent les conséquences de la radiolyse dans les cristaux ioniques et les caractéristiques des défauts créés. Puis, nous nous attacherons aux spécificités de l'endommagement produit par l'irradiation aux ions lourds dans la famille des halogénures d'alcalins et plus particulièrement dans le fluorure de lithium (LiF).

B.1. Radiations peu ionisantes

Les cristaux ioniques sont formés d'ions positifs et négatifs. La liaison ionique résulte de l'interaction électrostatique entre ces ions de charges opposées. Elle est sensiblement supérieure en intensité à la liaison covalente et elle autorise une compacité deux fois plus élevée. Les cristaux ioniques les plus simples et les plus étudiés sont les halogénures d'alcalins (formule A^+X^-). Ceux-ci ont tous la même structure, dite structure type NaCl, excepté pour le groupe spécifique des halogénures de césium. La Figure II-4 présente ces deux types de structures.

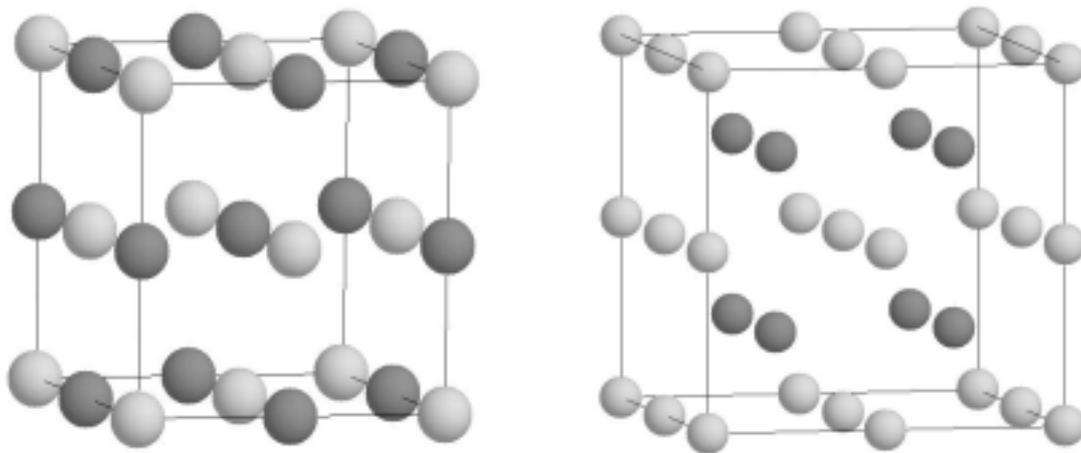


Figure II-4 : Structure de NaCl et de CsCl.

Les halogénures d'alcalin sont des isolant à grand gap, typiquement une dizaine d'eV, ce qui les rend transparents à la lumière visible. Le Tableau 2 compare les valeurs de bande interdite qui correspond à l'énergie potentiellement emmagasinée lors d'une excitation et les énergies nécessaires pour produire un défaut. L'énergie emmagasinée par une excitation pourra fournir suffisamment d'impulsion aux atomes du réseau pour créer au moins une lacune puisque seuls quelques eV sont nécessaires. Cela se vérifie également pour les halogénures alcalino-terreux.

Cristal	Energie de formation des défauts (eV)		Bande interdite (eV)
	théorique	expérimentale	
Halogénures alcalins			
LiF	2,5		14
KF	2,37	2,7	10,5
NaCl	2,22	2,5	9
KCl	2,5	2,4	8,5
KBr	2,27	2,5	7,5
KI	2,18	1,9	6
Halogénures alcalino-terreux			
CaF ₂	2,7		12,2
SrF ₂	2,3		11,44
BaF ₂	1,9		10,59

Tableau 2 : Énergie de bande interdite comparée aux énergies de formation de défauts^[Itoh 01].

B.1.a. Terminologie

Sur la Figure II-5 sont illustrés les défauts les plus fréquemment rencontrés.

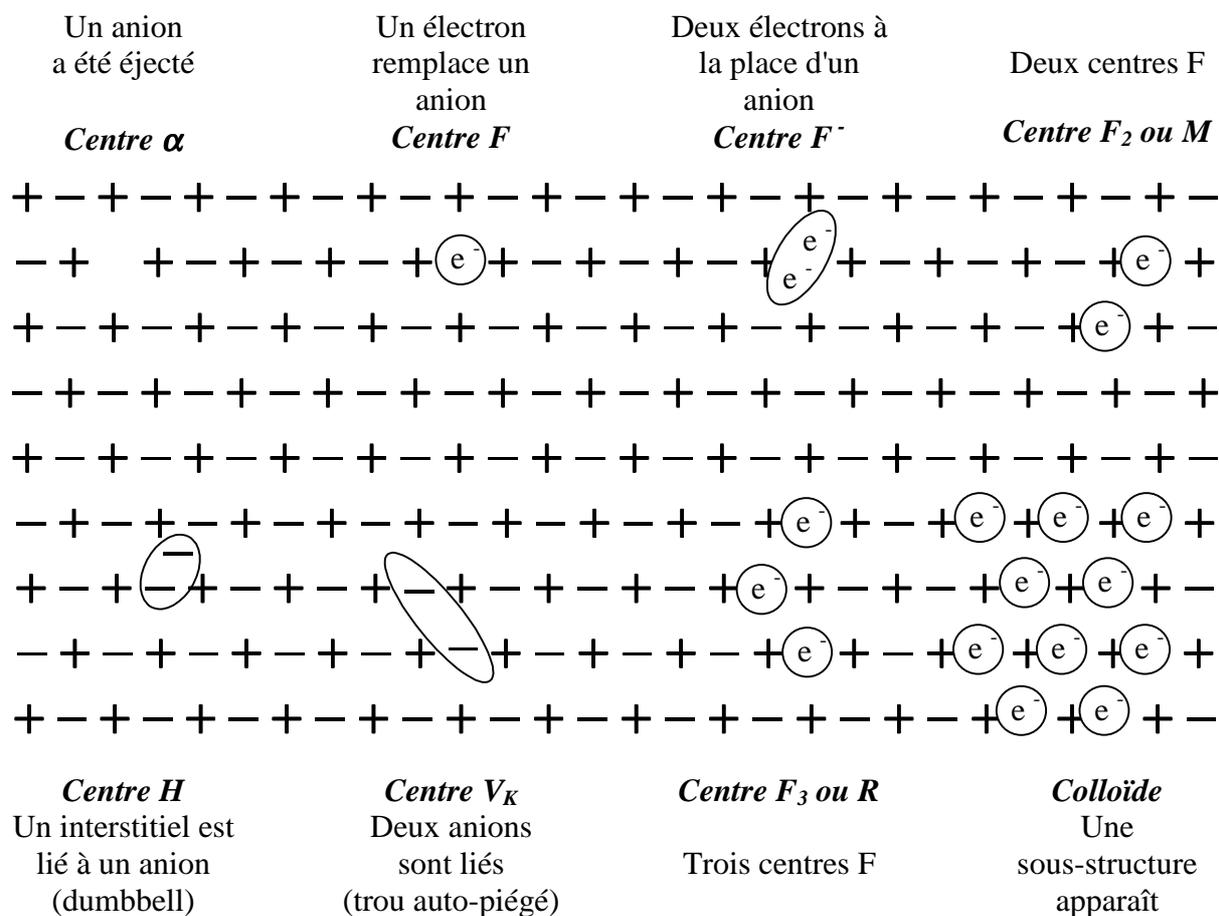


Figure II-5 : Terminologie des défauts les plus fréquemment rencontrés.

La dénomination *paire de Frenkel* est donnée à la combinaison lacune-interstitiel (paire ($\alpha+I$)) et par extension à la paire centre F-centre H.

Le *défaut de Schottky* est relatif, originellement, au couple "lacune anionique–lacune cationique", les ions manquants étant supposés être déplacés à la surface du solide. Le terme s'est étendu à la désignation d'une lacune simple. Celle-ci est éventuellement assortie de l'interstitiel correspondant, dans une position suffisamment éloignée pour qu'ils n'interagissent pas.

Le nombre de défauts N est donné par la relation empirique : $N \approx E_i / (2,5 E_g)$ où E_i est l'énergie déposée et E_g l'énergie de bande interdite. Le *rendement de création de défauts* est le nombre de défauts par eV absorbé. Le *rendement quantique* est utilisé en remplaçant l'énergie

absorbée par le nombre de paires e-h créées. Le *rendement radiochimique* G est défini comme le nombre de défauts créés N_d pour 100 eV absorbé par le matériau : $N_d = G \times \Delta E / 100$ où ΔE est l'énergie absorbée en eV.

B.1.b. Les mécanismes de création des STE et des défauts ponctuels

Les mécanismes de création de défauts ont, comme point de départ, la création de paires électron-trou. Celles-ci ne vont pas toutes conduire à la création de défauts et de nombreuses situations sont parfaitement réversibles. Le passage de l'excitation à la création de défauts suppose certaines conditions ^[Townsend 80] :

1. Cette excitation doit être localisée sur un petit nombre de sites atomiques.
2. L'énergie emmagasinée doit être au moins égale à l'énergie de formation du défaut, autrement l'énergie sera dissipée sous forme de température dans le réseau.
3. La durée de vie de l'excitation doit être du même ordre de grandeur que la période de vibration du réseau, soit environ 0,1 ps.
4. Les transitions radiatives correspondant à la recombinaison de la paire avec émission d'un photon (luminescence) ne doivent pas prévaloir sur les transitions non-radiatives.

Les cristaux ioniques, et plus précisément les halogénures d'alcalins, sont généralement choisis comme matériaux standards pour étudier les mécanismes de formation des défauts ponctuels. La principale raison est que les premières études ^[Landau 33, Kabler 64] y furent réalisées. Les défauts sont principalement créés sur le sous-réseau anionique car les ions négatifs ont des niveaux d'excitation électronique plus bas que les cations.

Après la formation des paires électron-trou, les trous libres ont tendance à se piéger, formant un centre V_k . Le trou est alors localisé autour de deux anions (halogènes X) et l'ensemble est équivalent à une molécule $[X_2^-]$. Au lieu de se trouver libre, l'électron peut rester localisé autour de la molécule $[X_2^-]$. Cette configuration est appelée "exciton auto-piégé centré" (*on-center STE*) et est métastable avec une durée de vie de l'ordre de 0,1 à 1 ps. Dans certains cas, cette configuration semble pouvoir gagner de l'énergie en décalant légèrement la molécule $[X_2^-]$ le long d'un axe cristallographique $\langle 110 \rangle$ et en devenant une paire centre F-centre H (*off-center STE*). Le centre F est constitué d'un électron remplaçant un anion sur

son site². L'anion correspondant, lié en position interstitielle à un autre anion du cristal, forme le centre H également appelé "dumbbell".

Si le STE n'a pas eu le temps de former une paire centre F-centre H, avant la transition radiative, le cristal va retrouver sa structure initiale conjointement à l'émission d'un ou plusieurs photons.

Une explication plus détaillée pourra être trouvée dans de nombreux livres [Itoh 01, Song 93, Schulman 63, Farge 74].

B.1.c. Stabilité des défauts

Les défauts ponctuels ne sont pas fixes. La migration des défauts dans la matrice est principalement gouvernée par la température environnante. Le taux de saut d'un atome est donné par la formule générale :

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right),$$

où E_m est l'énergie de migration (0,5-1,5 eV) et Γ_0 est une fréquence de saut effective (environ 10^{13} s^{-1}). Les interstitiels sont les défauts les plus mobiles [Johnson 86]. Leur déplacement s'effectue par sauts successifs de site en site. Quant aux lacunes, elles circulent en échangeant leur position avec un atome voisin du réseau.

Cette migration va permettre aux défauts, soit de s'associer par des phénomènes d'agrégation, qui concurrencent la création des défauts ponctuels en les transformant en défauts plus étendus, soit de se recombinaison³. Cette mobilité participe à la saturation du rendement de créations de défauts ponctuels puisqu'elle fait intervenir des processus opposés à cette création

B.1.d. Les défauts produits par les différents types de radiolyse

Les radiations dites peu ionisantes vont des photons UV de 10 eV, en passant par les X mous de 10-60 keV [Balzer 66] ou les gammas de 1,25 MeV jusqu'aux électrons [Baldacchini 98] et aux protons [Hollis 73] de quelques centaines de keV. Tous ces types d'irradiation sont susceptibles d'endommager le matériau par radiolyse.

² Le terme provient de l'allemand "Farbe", *couleur*, du fait de la coloration des échantillons contenant ces défauts.

³ Ce volume est défini par la distance en deçà de laquelle deux défauts peuvent se recombinaison.

Pour le cas des rayons X dont l'énergie avoisine la dizaine de keV, seuls les centres F sont produits dans le LiF pur, lorsque la température est inférieure à 150 K ^[Durand 69]. Ils se regroupent en centres plus étendus (centres M, centres R, etc) avec l'augmentation de la température, suivant la loi d'action de masse, jusqu'à des agrégats pouvant atteindre 10 Å ^[Balzer 66].

Les résultats sont très similaires lorsque les rayons X sont remplacés par des électrons ^[Williams 89]. Même si elle est plus efficace en dessous de 1 keV ^[Bate 58], seule la production de centres F se manifeste, que l'on soit à 400 eV ^[Seifert 94] ou à 3 keV ^[Baldacchini 98]. L'agrégation suit alors l'augmentation de la température ^[Seifert 92]. Cependant, la longueur de pénétration est bien moins importante (une dizaine de nanomètres par rapport à quelques microns pour les X).

De même, dans le LiF, les protons (dont le pouvoir d'arrêt atteint quelques dizaines de keV par micron) ^[Abu-Hassan 86] ou les particules alpha de 59 keV ^[Seifert 95] conduisent aux mêmes effets de création par radiolyse et d'évolution des défauts ponctuels.

Toutes ces irradiations différentes mènent à la même concentration maximale de centres F de quelques $10^{20}/\text{cm}^3$. La température ne semble pas influencer sur cette valeur maximale ^[Guillot 73] tant qu'elle ne dépasse pas 250 K.

L'endommagement par radiolyse se produit en trois étapes :

- Excitation électronique.
- Transfert de cette énergie vers le sous-réseau anionique pour produire une lacune et un interstitiel anioniques.
- Agrégation éventuelle des centres ponctuels produits individuellement, en concurrence avec la recombinaison.

Les études précédentes furent principalement développées dans les années 60 pour les défauts ponctuels créés par radiolyse. Elles ont été reprises plus récemment pour expliquer certaines réactions singulières dans le cadre de l'irradiation aux ions lourds. Ainsi, l'irradiation de deux halogénures d'alcalins (NaCl et KBr) a révélé au moins deux points particuliers non explicables par un phénomène de dépôt d'énergie individuel. Le premier est la création de centres F dans ces matériaux en dessous de 15 K alors que cela n'a jamais été observé pour des irradiations peu ionisantes. Le deuxième est la formation directe de centres F₂ lors du passage de l'ion, sans phénomène d'agrégation de centres simples ^[Protin 94].

B.2. L'endommagement aux ions: le LiF comme matériau modèle

Le fluorure de lithium, LiF, est souvent employé du fait de ses propriétés et de la connaissance approfondie de ses défauts. Il est bien représentatif des solides ioniques en raison du caractère purement ionique de ses liaisons. Les premiers effets des ions lourds observés dans ce matériau furent les traces résultant de l'irradiation par les produits de fission naturels. ^[Young 58].

D'autres études sur la réaction du fluorure de lithium à l'irradiation aux ions lourds ont été réalisées pour appréhender les phénomènes d'endommagement en recoupant plusieurs techniques d'analyse :

- Par absorption optique ^[Perez 90, Balanzat 94, Trautmann 00], si l'on omet la formation directe des centres F₂ citée ci-dessus, les spectres présentent un caractère similaire aux irradiations peu ionisantes aux électrons ^[Baldacchini 98, Song 93] et aux rayons X ^[Balanzat 94]. Pour tous les types d'ions, le rendement de création de centres F se révèle linéaire en fonction de la fluence et de l'énergie déposée par les ions. Une saturation intervient autour de 10²⁰ centres F/cm³ avant agrégation en défauts plus complexes. De fait, cet endommagement est supposé être principalement induit par le ralentissement des électrons secondaires dans le halo. L'étude de la cinétique de création de centre F en fonction de la fluence ^[Trautmann 00] permet de déterminer le diamètre du cylindre dans lequel sont créés les défauts (voir annexe II). Il est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (Figure II-6).
- Le gonflement mesuré par profilométrie ^[Trautmann 00b] est plus prononcé que dans le cas d'une irradiation aux rayons X ^[Peisl 64] et n'apparaît qu'au-dessus d'un seuil en pouvoir d'arrêt (4,2±1,4 keV/nm). Ce phénomène n'est pas la conséquence des seuls centres F. Au-delà de ce seuil, la variation relative de volume due à l'irradiation est de 2,6 %. De la même façon que pour les centres F, l'étude du gonflement en fonction de la fluence conduit à déterminer le diamètre du cylindre effectif de gonflement. Il est de l'ordre d'une dizaine de nanomètre (Figure II-6).
- Grâce à la révélation chimique des traces ^[Young 58, Trautmann 98b], un deuxième seuil (entre 10 et 15 keV/nm) apparaît. Il diffère significativement de celui déterminé par la mesure du gonflement.
- La diffraction de rayons X aux petits angles (SAXS pour "Small Angle X ray Scattering") ^[Schwartz 98] ne permet pas d'identifier les centres F. Cependant, cette technique est bien adaptée pour détecter les défauts étendus si ceux-ci présentent une différence de densité électronique avec la matrice. Ainsi, dans les échantillons irradiés aux ions lourds, des agrégats de quelques

nanomètres de diamètre ont pu être observés (Figure II-6). Par conséquent, cette technique semble révéler un autre type d'endommagement qui se situerait bien plus au cœur de la trace.

▪ Finalement, lors de l'analyse par microscopie à force atomique ^[Müller 98], les traces d'impact des ions en surface semblent apparaître corrélées à l'agrégation de centres F. Cependant, l'interprétation de ces résultats est difficile. En effet, plusieurs questions se posent encore sur cette technique comme l'influence de la taille de la pointe ou la présence possible d'eau en surface.

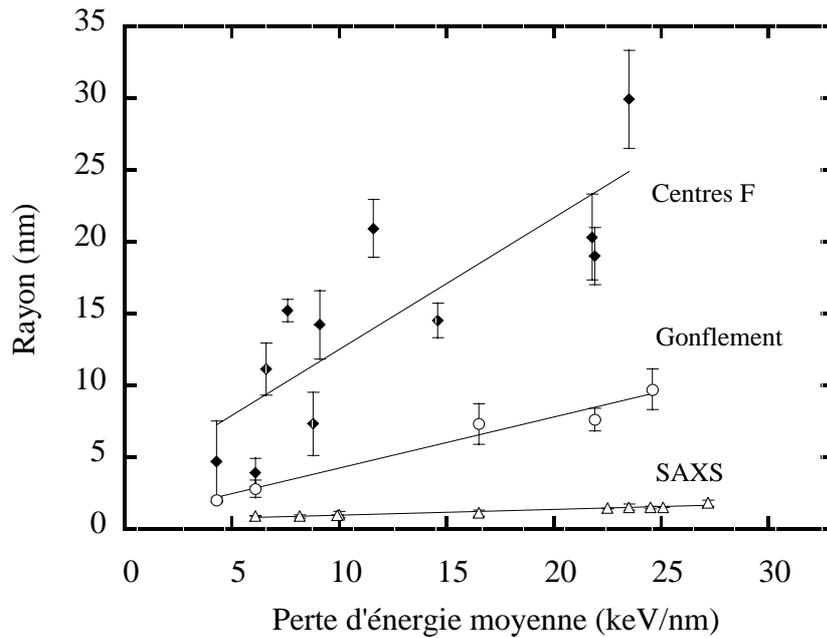


Figure II-6 : Rayons de trace dans LiF déduits de la spectroscopie d'absorption optique (centres F), la profilométrie (gonflement) et la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ^[Trautmann 00].

La Figure II-7 décrit schématiquement la composition de la structure cylindrique de la trace latente dans LiF.

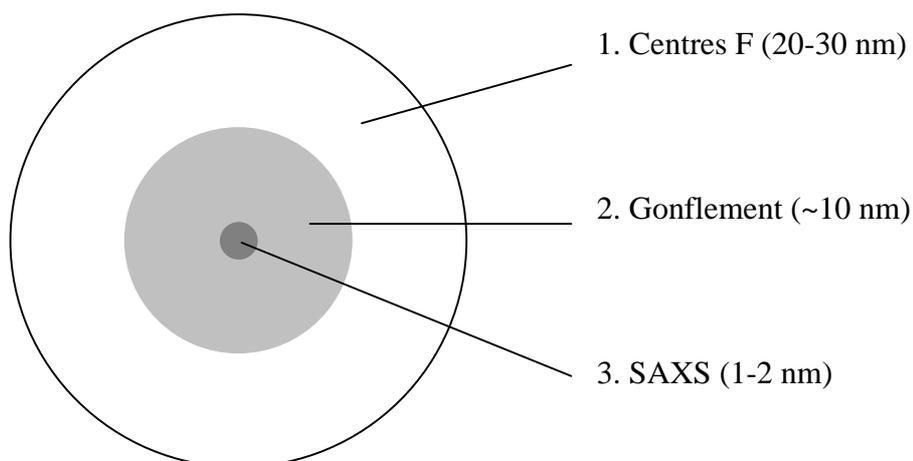


Figure II-7 : La structure des traces dans LiF est décrite par (1) un large halo constitué principalement de centres F, (2) une zone de taille intermédiaire contribuant au gonflement, et (3) une petite région de cœur responsable de la révélation de traces et de la diffusion X aux petits angles ^[Trautmann 98].

La comparaison des résultats permet de séparer les résultats d'endommagement en fonction des mécanismes d'excitation soit individuels soit collectifs lorsqu'un seuil en pouvoir d'arrêt intervient. L'apparition de deux seuils, l'un pour le gonflement à 4.2 ± 1.4 keV/nm et l'autre entre 10 et 15 keV/nm pour la révélation de traces, dont les sections efficaces diffèrent de près d'un ordre de grandeur, a été interprétée par le modèle de la pointe thermique ^[Toulemonde 00]. Le premier est relié à la formation d'une phase fondue. Le deuxième pourrait être dû à une vaporisation, sinon à un dépassement de l'énergie de cohésion qui séparerait les atomes constituant le matériau.

Par comparaison aux autres matériaux, il est assez surprenant de constater que le seuil en dE/dx de l'apparition du gonflement dans LiF se rapproche des valeurs des seuils en dE/dx déterminées pour la création de défauts dans les matériaux amorphisables (entre 1 et 7 keV/nm). De plus, il est important de noter que les rayons des traces latentes vus par la diffusion X aux petits angles sont plus petites que pour les matériaux amorphisables.

Ceci nécessite un approfondissement avec des techniques complémentaires pour relier les seuils à des changements précis des propriétés du matériau. Malheureusement, le LiF est très sensible à l'irradiation aux électrons et l'observation en microscopie électronique se révèle complexe. De même, la rétrodiffusion Rutherford en canalisation (C-RBS) et la diffraction de rayons X aux grands angles (WAXS) renseignent sur la structure du matériau et peuvent

permettre de suivre son évolution en fonction de l'irradiation, mais se sont montrées inutilisables pour ce matériau. Par exemple, dans le cas de la rétrodiffusion Rutherford, un endommagement apparaît après une fluence du faisceau d'analyse de quelque $10^{13} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ [Hollis 73], ce qui ne permet pas d'obtenir des spectres suffisamment bien résolus pour l'étude par canalisation.

B.3. Le cas du fluorure de calcium

Pour tenter d'affiner les connaissances sur les solides ioniques, le fluorure de calcium (CaF_2) s'est révélé un bon candidat puisque l'endommagement de ce matériau peut être aisément analysé par la plupart des techniques physiques utilisées pour les matériaux amorphisables.

B.3.a. Caractéristiques et propriétés

Un tableau récapitulatif des données cristallographiques et thermodynamiques concernant le CaF_2 est disponible en annexe IV. Les caractéristiques de ce matériau sont bien connues, ceci est principalement dû à son large domaine d'application :

- Il est utilisé comme matériau standard car beaucoup d'autres matériaux présentent la même structure (BaF_2 , CeO_2 , Li_2O , SrCl_2 , ThO_2 , UO_2 , ZrO_2 pour les plus connus). Le dioxyde d'uranium (UO_2), en particulier, pourrait grandement bénéficier des investigations faites dans ce matériau vu sa très large place dans le domaine des combustibles nucléaires et de leur stockage ^[Matzke 00].
- La valeur élevée de sa bande interdite (environ 12 eV) en fait un très bon isolant et, de la même manière que les halogénures d'alcalins, son utilisation est très répandue dans le domaine de l'optique. En nanolithographie par exemple, soit en tant qu'élément d'optique puisque c'est l'un des seuls matériaux n'étant pas endommagé par des longueurs d'onde de l'ordre de 200 nm ^[Mittra 75], soit en tant que support d'écriture car la métallisation de la surface par une irradiation aux électrons ^[Huisinga 98] permet d'obtenir des résolutions de gravure de l'ordre de la dizaine de nanomètres ^[Mankievich 84, Zehe 00].
- Ce matériau a souvent été utilisé comme dosimètre en reliant le nombre des défauts présents au niveau de radiation initial ^[Atobe 79, Dantas 98].
- Le paramètre de maille très proche de celui du silicium (5,46 Å et 5,43 Å respectivement) permet son utilisation comme support isolant dans le domaine de l'électronique ^[Dähne 97].
- La large gamme des défauts et autres impuretés pouvant être créés procure une grande variété de pics d'absorption optique dans le domaine du visible. Les minéralogistes connaissent ainsi la fluorine comme "le minéral le plus coloré au monde".

Pour éviter une confusion possible dans les termes, principalement pour la signification du mot "fluorine" en français et en anglais, le tableau de la Figure II-8 présente un rappel des principaux termes utilisés.

	CaF₂	⁹ F ¹⁹	Fluorure	R⁺X₂⁻
En français	Fluorine Fluorure de calcium	Fluor	Fluorure	Halogénure alcalino-terreux
En anglais	Fluorite Calcium (di)fluoride	Fluorine	Fluoride	Alkaline-earth halide Earth-alkali halide

Figure II-8 : Comparaison en français et en anglais des différents termes principalement utilisés. "Fluorine" possède deux sens différents.

La structure du CaF₂ est composée de deux sous réseaux combinés. Le réseau anionique comporte les ions fluor dans une structure cubique simple alors que le réseau cationique du calcium possède une structure cubique à face centrées (c.f.c.). La Figure II-9 représente cette structure, centrée soit sur les anions soit sur les cations. Les ions fluor forment une structure composée de cubes dont la moitié seulement renferment un ion calcium. L'autre moitié des cubes étant inoccupée, ces sites représentent un endroit privilégié pour loger des interstitiels (des ions F éjectés, des dopants ou impuretés) et se révèlent utile lors du processus de création des défauts évoqué ci-dessous.

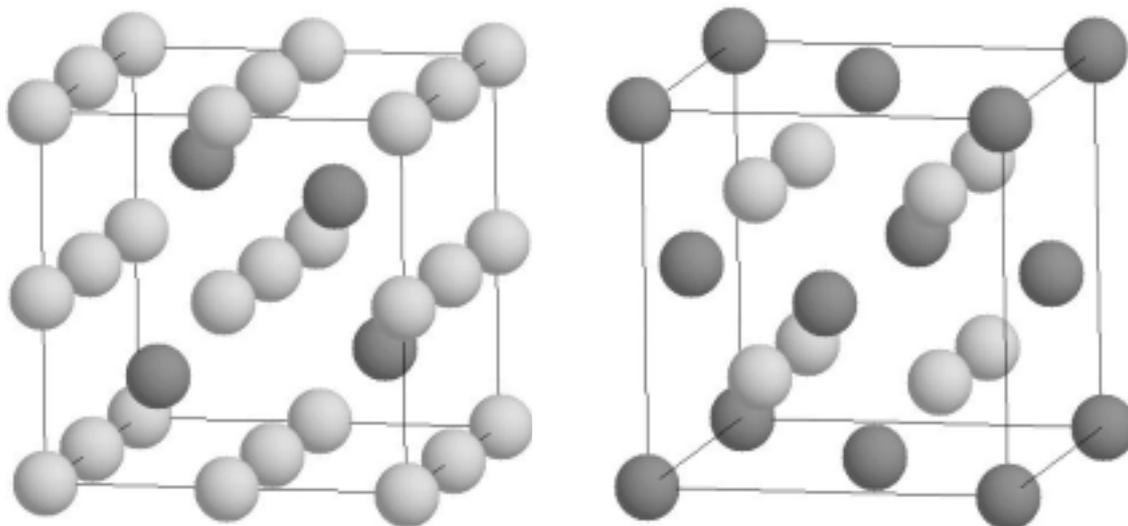


Figure II-9 : Structure fluorine centrée

- à gauche sur les ions calcium, en foncé.

- à droite sur les ions fluor, en clair.

B.3.b. Excitation individuelle

Les propriétés optiques du CaF_2 ont été étudiées dès le XIX^{ème} siècle par V. Schumann lors de ses recherches sur les longueurs d'onde dans le domaine de l'ultraviolet^[Nye 02]. Mollwo et Smakula se sont intéressés aux centres colorés dans le CaF_2 naturel en 1930^[Mollwo 31, Smakula 30]. Puis, dans la deuxième moitié du XX^{ème} siècle, l'apparition de nombreuses techniques de caractérisation a permis un approfondissement très important des connaissances^[Messner 60, Beaumont 70, Call 74, Hayes 74]. En 1976, il a été démontré que les effets de l'excitation électronique observés dans ce matériau étaient fortement similaires à ceux qui apparaissaient dans les halogénures d'alcalins^[Williams 76]. Plus récemment, les excitons auto-piégés (STE) ont clairement été reliés à la création de défauts ponctuels^[Tanimura 89].

L'exciton auto-piégé se comporte de manière analogue aux STE des halogénures d'alcalins^[Song 93, Hayes 74]. Une molécule (F_2^-) est formée, accompagnée d'un centre F localisé sur une lacune anionique. La différence se trouve dans le fait que les processus sont plus simples : l'excitation électronique forme directement une paire adjacente centre F-centre H. Il est énergétiquement plus favorable de placer un ion fluor en position interstitielle que de rapprocher deux voisins pour former un centre V_k . Il n'existe pas de possibilité de STE on-center. Tout ceci est facilité par la position interstitielle disponible notée ci-dessus, au centre du cube formé par le réseau anionique.

Cette configuration est un état triplet dégénéré, plusieurs arrangements, représentés sur la Figure II-10, sont possibles. Dans la décroissance de l'unique pic de luminescence (à 4,44 eV soit 280 nm), trois temps de vie sont observables, chacun correspondant à une configuration. Le défaut stable est ensuite créé, en concurrence avec la recombinaison radiative, après éloignement des deux centres (F et H).

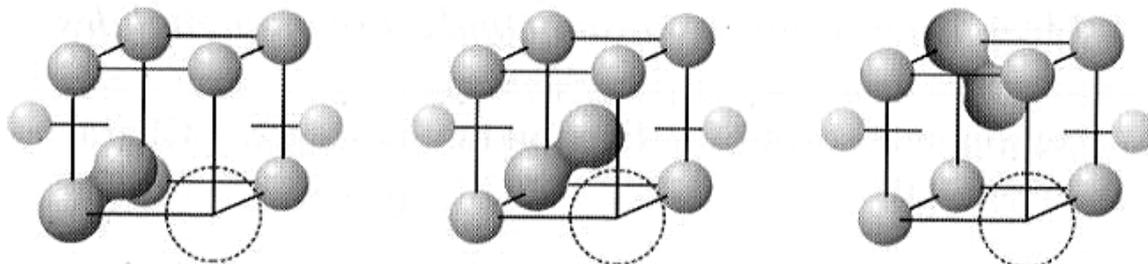


Figure II-10 : 3 configurations possibles des positions relatives du centre F (cercles pointillés) et du centre H dans le CaF_2 [Itoh 01].

Le processus de formation des défauts ponctuels induits par radiolyse dans le cas des halogénures d'alcalins est donc tout à fait transposable au CaF_2 .

L'efficacité de création est du même ordre que pour un halogénure d'alcalin, le rendement de création des centres F (et des centres H) est 100 fois inférieur à celui de création des STE. La création d'un centre F nécessite statistiquement 100 STE [Itoh 86].

3.b.1. Irradiation aux rayons X

L'irradiation aux rayons X est peu efficace dans le CaF_2 pur ; moins encore lorsque la température dépasse 80 K. Il a été démontré que ceci est dû à l'absence de création de défauts et non à une disparition par recombinaison [Hayes 73]. Néanmoins, le rendement est fortement influencé par la présence d'impuretés. Lors de la radiolyse, ces impuretés engendrent la formation spécifique d'autres défauts de manière très efficace. La pureté d'un cristal de CaF_2 peut ainsi être déterminée en fonction de sa couleur après une irradiation aux rayons X.

3.b.2. Irradiation aux électrons

Dans le domaine des faibles énergies, les électrons produisent des centres F avec la même dépendance en température que pour les rayons X. Jusqu'à 150 K, les centres F sont figés. Au-dessus de 200 K, ces défauts sont plus mobiles et commencent à se regrouper en centres F_2 puis F_3 . Après 250 K, des agrégats plus développés se forment et leur taille augmente avec la température. Ce sont des colloïdes i.e. des centres F_n avec $n > 7$. Ces inclusions, disposées aléatoirement, sont des zones de petites tailles exemptes de fluor. Leurs

faces sont orientées selon la direction $\langle 001 \rangle$ avec une structure c.f.c. identique à la précédente configuration du réseau cationique. Quand la concentration augmente et que la taille des inclusions dépasse 5-7 nm, vers 320 K, une superstructure de calcium apparaît qui peut s'étendre sur tout l'ensemble de la zone irradiée [Johnson 83].

La formation de ces colloïdes a également été suivie sur la surface, où leur mobilité est accrue. Les mêmes phénomènes se produisent [Huisinga 98 et 99]. La taille des colloïdes dépend principalement de la température. Ces colloïdes se recuisent aux alentours de 770 K [Beuneu 95].

3.b.3. Irradiation aux protons et aux ions légers

Les densités d'énergie déposée étant faibles (quelques dizaines d'eV/nm au maximum), seules des excitations individuelles vont intervenir. Une coloration pourpre est observée [Kubo 66] après une fluence de 3×10^{17} ions/cm². Cette couleur correspond à la présence de colloïdes de calcium, précédemment évoqués, provenant de l'agrégation des centres F. Le CaF₂ ne montre aucun autre endommagement avant une fluence de 10^{16} ions/cm² pour une irradiation aux ⁴He et de 10^{17} ions/cm² pour une irradiation aux protons. Des changements sont alors observés par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation [Hellborg 74].

Toutes les données confirment le fait que les défauts apparaissant dans le CaF₂ sont très similaires à ceux du LiF lorsque le dépôt d'énergie est faible. Etant donné que le mécanisme de dépôt d'énergie par radiolyse de ce matériau est semblable à celui des halogénures d'alcalins, les mêmes effets sont retrouvés.

B.3.c. Excitation collective

Pour le cas précis de notre étude de l'irradiation du CaF₂ aux ions lourds, peu de données sont disponibles sur les fortes densités d'excitation électroniques (supérieures à quelques keV/nm) dans ce matériau.

Une des premières études a consisté en l'analyse de la structure par "X-ray rocking curve" après irradiation d'ions Cl de 15 MeV [Wie 85]. Les fluences appliquées sont toutes supérieures à 5×10^{12} ions/cm². Une déformation maximale de l'ordre de 0,1 % apparaît dans la zone d'excitation électronique. Cette valeur paraît trop importante pour être seulement due aux centres F et pourrait donc faire intervenir un mécanisme d'endommagement autre que la radiolyse. L'ajustement par une courbe exponentielle des points décrivant la variation de la déformation en fonction de la fluence permet de déduire un diamètre de trace de 1,8 nm pour un pouvoir d'arrêt de 5,4 keV/nm.

La principale étude d'endommagement du CaF_2 avec un dépôt d'énergie essentiellement électronique par irradiation avec des particules lourdes a été effectuée à l'aide d'agrégats (Au_4 , C_5 , C_{10} , C_{60}) [Jensen 98 et 98b]. Les pouvoirs d'arrêt électroniques varient entre 8 et 50 keV/nm selon les projectiles. La microscopie électronique en transmission a révélé les traces induites par ces particules. Celles-ci sont sous forme soit de petites inclusions (entre 2 et 10 nm) dont la configuration est en accord avec les inclusions observées par Johnson et al [Johnson 83] sous irradiation aux électrons, i.e. une structure orientée selon la direction $\langle 100 \rangle$, soit de cylindres continus pour les plus gros agrégats de C_{60} à 47 keV/nm. La valeur des différents rayons de traces est présentée sur la Figure II-11. Comme cette étude a été effectuée à une température favorisant la mobilité des défauts, il est impossible de déterminer si ces inclusions ont directement été créées par l'irradiation ou si elles sont la conséquence de l'agrégation des défauts initiaux. Le CaF_2 reste stable sous le faisceau d'électrons et supporte bien l'analyse par microscopie électronique. Seule la microscopie à haute résolution, qui nécessite des courants très élevés, s'avère destructrice et doit être effectuée à très basse température pour éviter tout endommagement lors de l'observation.

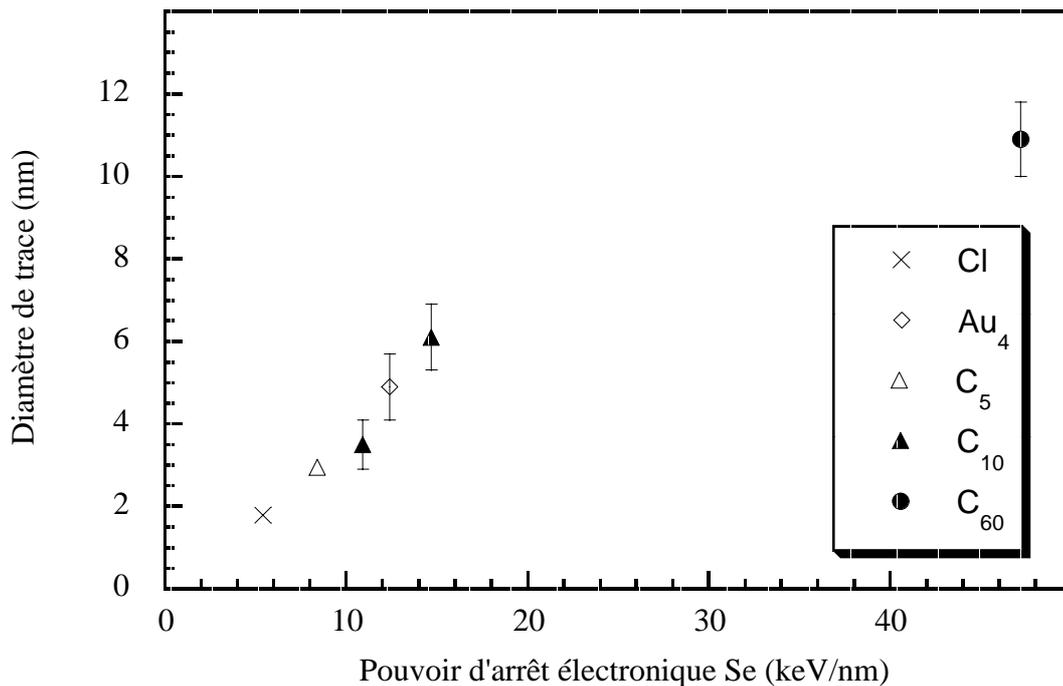


Figure II-11 : Diamètre de trace moyen dans le CaF_2 obtenu par mesure de la déformation et par microscopie électronique en fonction du taux linéaire de dépôt d'énergie par excitation électronique.

Conclusion du deuxième chapitre:

Dans les matériaux amorphisables, les effets de l'irradiation sont bien compris : toutes les techniques de caractérisation déterminent un rayon et un seuil unique dans chaque matériau. Pour les non-amorphisables, les mécanismes et la nature de l'endommagement restent à approfondir. Dans les solides ioniques par exemple, et en particulier les halogénures d'alcalins, à une excitation individuelle ou radiolyse s'ajoutent des phénomènes collectifs, visibles par l'apparition de seuils en pouvoir d'arrêt électronique. La présente étude utilise le fluorure de calcium (CaF_2), sur lequel de nombreuses techniques d'analyse peuvent être appliquées, pour tenter de comprendre les mécanismes d'endommagement associés à ces processus collectifs dans les matériaux non-amorphisables.

Chapitre III. *Dispositifs*

expérimentaux *et*

méthodes d'analyse

Ce chapitre présente les différents dispositifs d'irradiation ainsi que les outils d'analyse utilisés lors de cette étude. La présentation concerne, dans un premier temps, la description des accélérateurs d'ions lourds auprès desquels les irradiations ont été effectuées. Les paragraphes suivants sont consacrés aux techniques de caractérisation employées : la diffraction de rayons X, la mesure du gonflement par profilométrie de surface, la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation et la spectroscopie d'absorption optique dans l'UV et le visible.

A. Les dispositifs d'irradiation

L'irradiation des échantillons s'est effectuée sur trois sites différents : le GANIL à Caen, le G.S.I. à Darmstadt et l'IReS à Strasbourg. Les paragraphes suivants présentent les caractéristiques des différents accélérateurs d'ions lourds utilisés sur ces sites puis les paramètres significatifs des irradiations.

A.1. La SME du GANIL à Caen

Le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) de Caen (Figure III-1), dispose de sources ECR (Electron Cyclotron Resonance) pouvant produire des ions plusieurs fois chargés, voire totalement épluchés, du ^{12}C à ^{238}U . Le faisceau est composé de ces particules avec une masse, un état de charge et une vitesse donnés. A l'aide d'une suite de cyclotrons, il subit jusqu'à 3 accélérations pour atteindre des énergies de l'ordre de 90 MeV/u pour les ions les plus légers (comme le carbone) ou 24 MeV/u pour les plus lourds (comme l'uranium).

En fonction du besoin des physiciens, le faisceau est envoyé dans une des salles d'expériences. Une salle, appelée D1 pour la Haute Energie et SME pour la Sortie Moyenne

Energie (Figure III-1), est spécialement dédiée aux expériences de physique non nucléaire. Elle est gérée par le CIRIL pour la physique de la matière condensée et de la matière diluée. Les ions peuvent y parvenir après 2 accélérations (SME) ou 3 accélérations (HE). Le faisceau est guidé vers trois sites expérimentaux :

- une ligne pour la physique atomique pour la SME,
- une ligne d'Irradiation pour la SME (IRASME),
- une ligne d'Irradiation A Basse Température (IRABAT) jusqu'à 4 K et pouvant disposer d'énergie plus élevée et de faisceaux d'ions radioactifs.

La ligne IRASME, utilisée pour cette étude, comporte un système d'irradiation d'échantillons. Celui-ci est composé d'un dispositif de balayages horizontaux et verticaux, d'une mesure de flux en ligne et de fentes permettant de modifier et de contrôler la surface de faisceau. Les énergies disponibles sont comprises entre 14 MeV/u pour le carbone et 4 MeV/u pour l'uranium et les flux utilisés sont de l'ordre de 10^9 particules/s/cm².

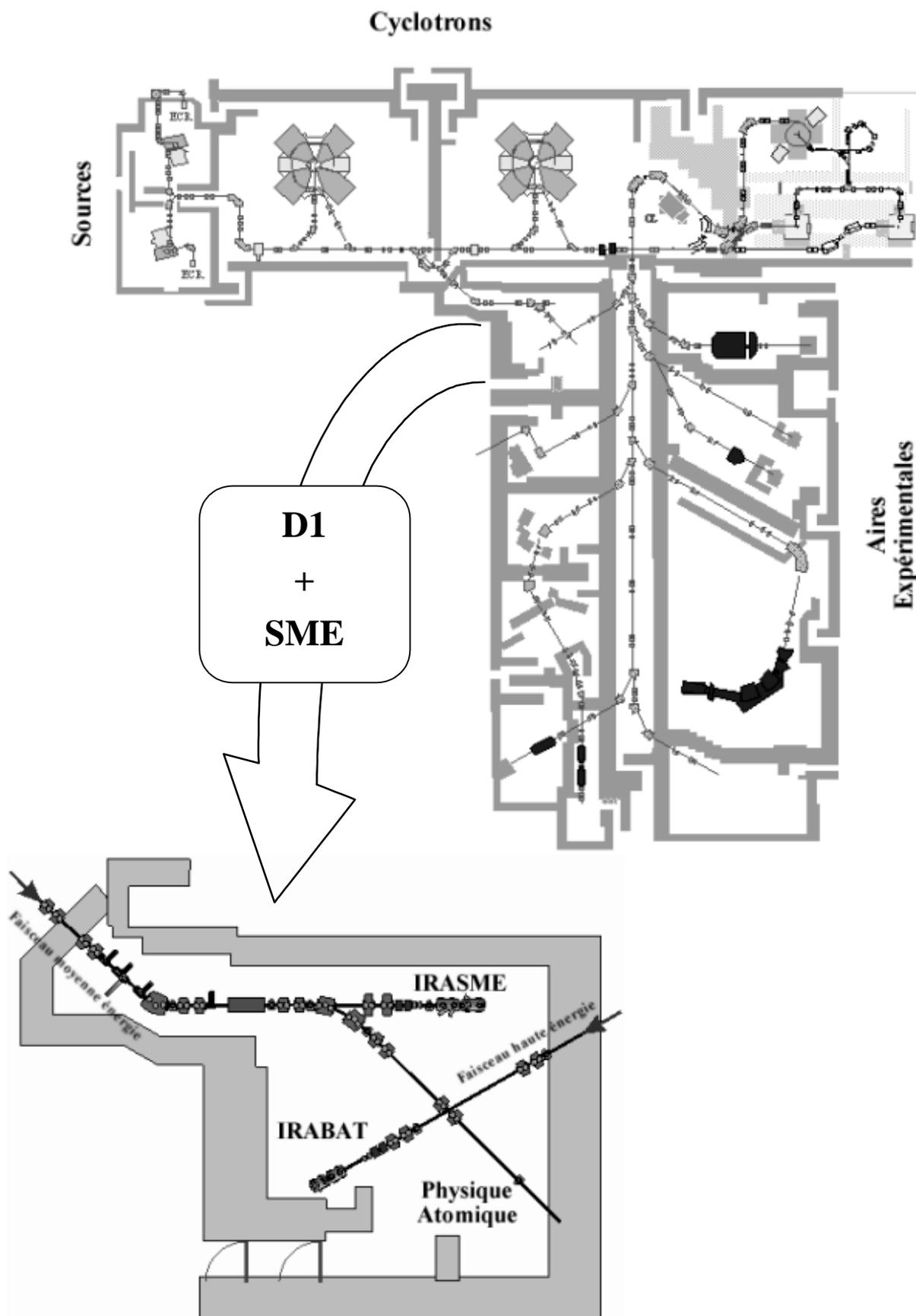


Figure III-1 : Le GANIL et les aires expérimentales, dont la Sortie Moyenne Energie (SME).

A.2. L'UNILAC de G.S.I. à Darmstadt

L'accélérateur UNILAC de G.S.I. (Gesellschaft für SchwerIonenforschung), qui se situe à Darmstadt en Allemagne, est représenté sur la Figure III-2. La ligne utilisée dans le domaine de la recherche sur les interactions ions/matériaux est constituée d'un injecteur fournissant plusieurs types d'ions (jusqu'à l'uranium) plus ou moins chargés. La ligne d'injection est suivie d'une section accélératrice linéaire. Cette ligne aboutit aux aires expérimentales qui disposent ainsi d'énergies jusqu'à 11,4 MeV/u. Les flux peuvent atteindre 10^8 - 10^9 particules/s/cm².

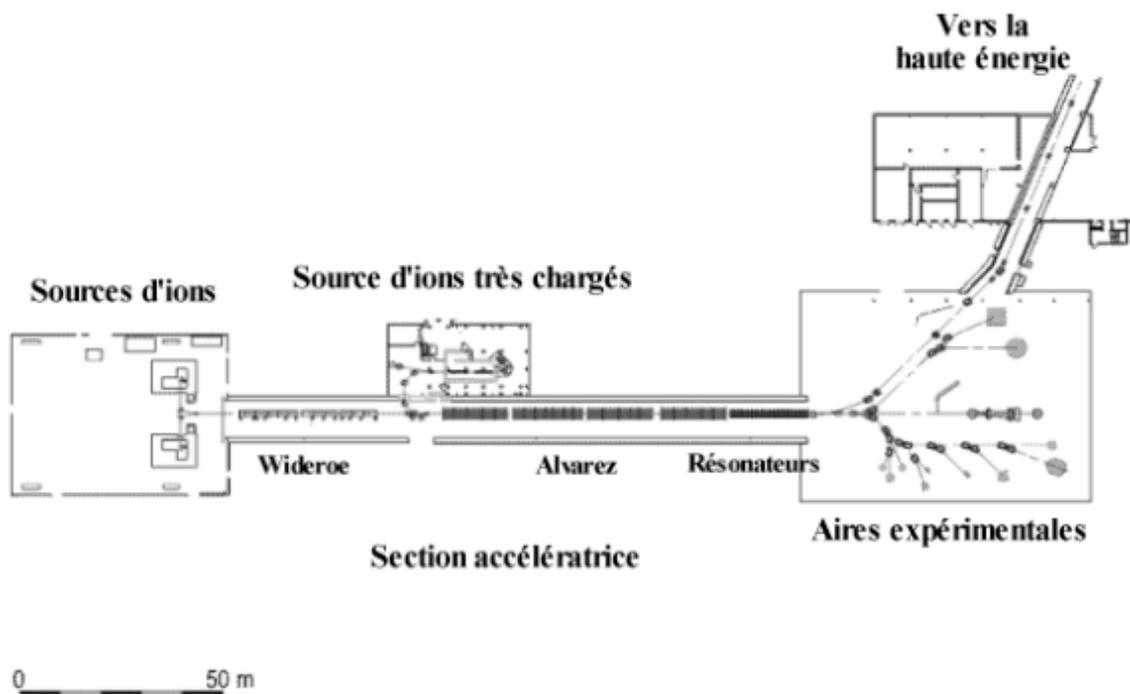


Figure III-2 : L'accélérateur UNILAC de G.S.I. et les aires expérimentales associées.

A.3. Le Vivitron de l'IReS à Strasbourg

Le Vivitron est un accélérateur électrostatique Van de Graaff de type Tandem, situé à l'Institut de Recherche Subatomique (IReS) à Strasbourg. L'ion le plus lourd produit est ^{197}Au . La tension accélératrice peut atteindre 25 MV mais est volontairement limitée à 18,5 MV. L'intensité des faisceaux ainsi produits varie, suivant la nature de l'ion et la tension de l'accélérateur, autour de 10^8 particules/s/cm². Un état de charge élevé des ions permet des énergies totales de 250 MeV. Une ligne spécifique (D0 sur la Figure III-3), équipée d'un système de balayage, permet d'effectuer l'irradiation d'échantillons.

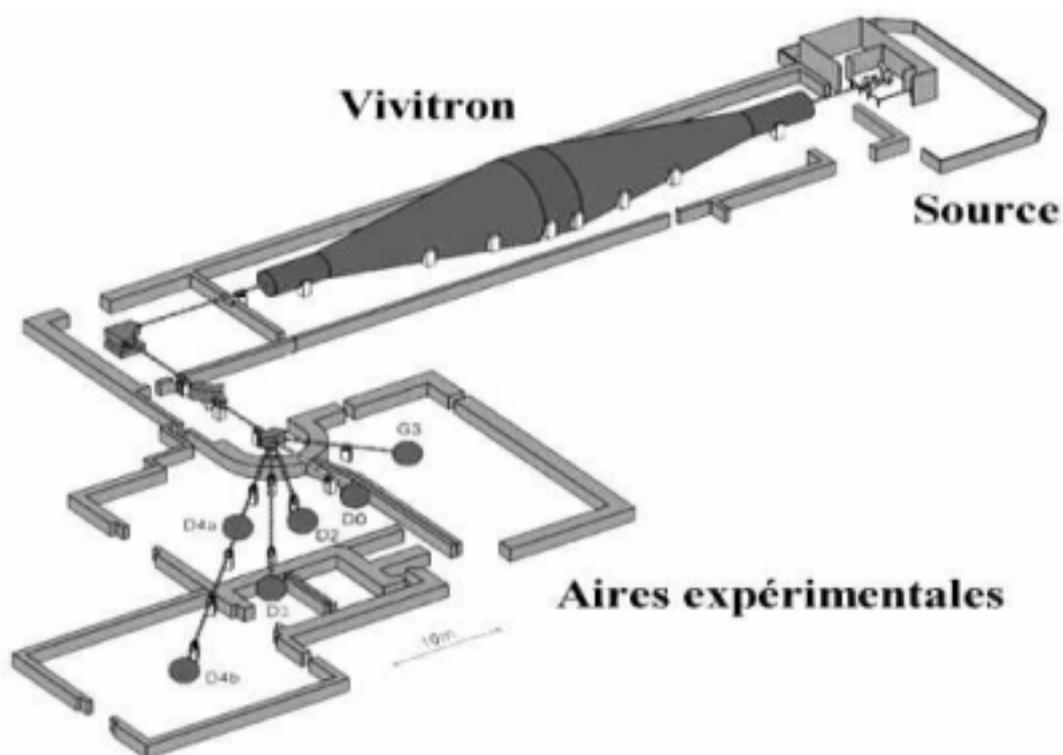


Figure III-3 : L'accélérateur Vivitron de l'IReS et les aires expérimentales associées.

A.4. Les différentes irradiations

Lors de cette étude, les échantillons de CaF_2 ont été irradiés avec des ions de différentes masses. Le domaine d'énergie spécifique des ions incidents est choisi entre 1 et 14 MeV/u pour obtenir un pouvoir d'arrêt le plus proche possible du pic de Bragg et limiter ainsi un éventuel effet de vitesse. Ces irradiations correspondent à des ralentissements principalement électroniques. Le pouvoir d'arrêt électronique varie entre 1 et 32 keV/nm et le parcours entre 250 et 10 μm . Des dégradeurs d'énergie composés de feuilles d'aluminium ont quelquefois été placés sur la trajectoire des ions pour diminuer l'énergie du faisceau. Tous les paramètres sont regroupés dans le Tableau 3. Pour chaque type d'ion, S_e est le pouvoir d'arrêt électronique à l'entrée du matériau et $\langle S_e \rangle$ le pouvoir d'arrêt moyen, c'est-à-dire l'énergie totale de l'ion divisée par le parcours R_p . Comme le ralentissement nucléaire est nettement minoritaire, ce paramètre peut être considéré comme le pouvoir d'arrêt électronique moyen. Finalement, le tableau indique l'accélérateur auprès duquel a été effectuée l'irradiation.

Les irradiations sont effectuées en incidence normale à la surface, à température ambiante. Pour éviter une élévation significative de la température de l'échantillon, la puissance du faisceau par unité de surface est limitée à 50 mW/cm². Le flux des différentes irradiations est donc compris entre 5×10^8 et 5×10^9 particules s⁻¹ cm⁻² en fonction de l'ion incident.

Ion	Energie spécifique (MeV/u)	Pouvoir d'arrêt à l'entrée S_e (keV/nm)	Pouvoir d'arrêt moyen $\langle S_e \rangle$ (keV/nm)	Parcours R_p (μm)	Accélérateur
^{16}O	6,6	1,0	1,4	75	Vivitron
	13,6	1,3	0,9	240	GANIL
^{32}S	5,2	3,6	4,4	38	GANIL
	11,2	2,4	3,4	105	
^{36}Ar	2,7	5,6	5,7	17	GANIL
	3,8	4,8	4,9	26	
	6,3	4,0	5,0	45	
	13,6	2,6	3,8	126	
^{58}Ni	1,5	10,4	7,3	12	Vivitron
	2,3	10,2	7,8	17	
	3,1	9,7	8,2	22	
^{63}Cu	1	10,4	6,3	10	*
^{76}Ge	3,8	11,1	9,6	30	GANIL
	7,9	8,9	9,7	62	
^{78}Kr	3,6	13,1	13,2	26	GANIL
^{84}Kr	10,8	9,4	10,9	83	GSI
	11,4	9,1	10,8	89	
^{127}I	1,6	19	11	18	Vivitron
^{129}Xe	1,7	19,3	14,6	15	GANIL
	2,7	20,7	15,8	22	
	6,2	19,5	18,6	43	
	7,1	19,0	18,3	50	
^{130}Xe	2,7	21,0	16,0	22	GSI
	10,9	17,0	18,3	77	

Tableau 3 : Récapitulatif des paramètres d'irradiations.

* : Accélérateur Tandem 7 MeV du CEA/Bruyères-le-Châtel

Ion	Energie spécifique (MeV/u)	Pouvoir d'arrêt à l'entrée S_e (keV/nm)	Pouvoir d'arrêt moyen $\langle S_e \rangle$ (keV/nm)	Parcours R_p (μm)	Accélérateur
^{197}Au	2,3	27,6	18,9	24	GSI
	5,5	30,4	24,1	45	
	10,8	27,9	26,3	81	
^{208}Pb	3,3	31,6	22,9	30	GSI
	4	32,0	23,8	35	GANIL
	5,7	31,7	25,8	46	GSI
^{209}Bi	3,3	31,1	22,2	31	GSI
	9	30,7	27,3	69	
	11,4	28,8	27,7	86	
^{238}U	2,4	30,5	21,2	27	GSI
	3,6	32,0	23,8	36	
	5,9	35,5	27,0	52	
	11,4	27,8	27,6	99	

Tableau 1 (suite) : Récapitulatif des paramètres d'irradiations.

B. La diffraction de rayons X : CHEXPIR

Après la présentation des dispositifs et des paramètres liés à l'irradiation du CaF₂, cette section est consacrée à la description de la technique la plus utilisée dans notre étude. La CHambre d'Etude par diffraction X pour la Physique des Ions Rapides (CHEXPIR) permet, à l'aide d'un diffractomètre de rayons X basé sur la méthode des poudres, d'obtenir en ligne des spectres de diffraction aux grands angles des échantillons.

B.1. Production des rayons X

Une tension de plusieurs kiloVolts est appliquée entre un filament chauffé et une anode en cuivre pour arracher des électrons et les projeter sur l'anode. Le ralentissement de ces particules dans le cuivre va produire un spectre de rayonnement X par Bremsstrahlung et par émission de photons de désexcitation de ce matériau. Un monochromateur permet ensuite de sélectionner une plage d'énergie. Pour notre étude, les raies utilisées sont les raies les plus énergétiques K_{α1} et K_{α2} du cuivre, correspondant respectivement à 8,049 et 8,018 keV. La longueur d'onde λ est donc de l'ordre de 1,54 Å. Ce monochromateur, ainsi qu'un système de fentes d'ouvertures comprises entre 0,1 et 5 mm, permettent de focaliser le faisceau sur un échantillon.

B.2. Diffraction des rayons X

B.2.a. Loi de Bragg

Dû à l'arrangement des atomes dans la structure cristalline, plusieurs plans atomiques peuvent être définis sous différentes orientations [hkl] dans un matériau, séparés par une distance $d_{[hkl]}$.

Le faisceau de rayons X monochromatique est dirigé vers cet échantillon. Il sera diffracté sous un angle 2θ s'il rencontre, sous un angle d'incidence θ , des plans atomiques parallèles séparés d'une distance d_{hkl} satisfaisant à la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda ,$$

où n est entier.

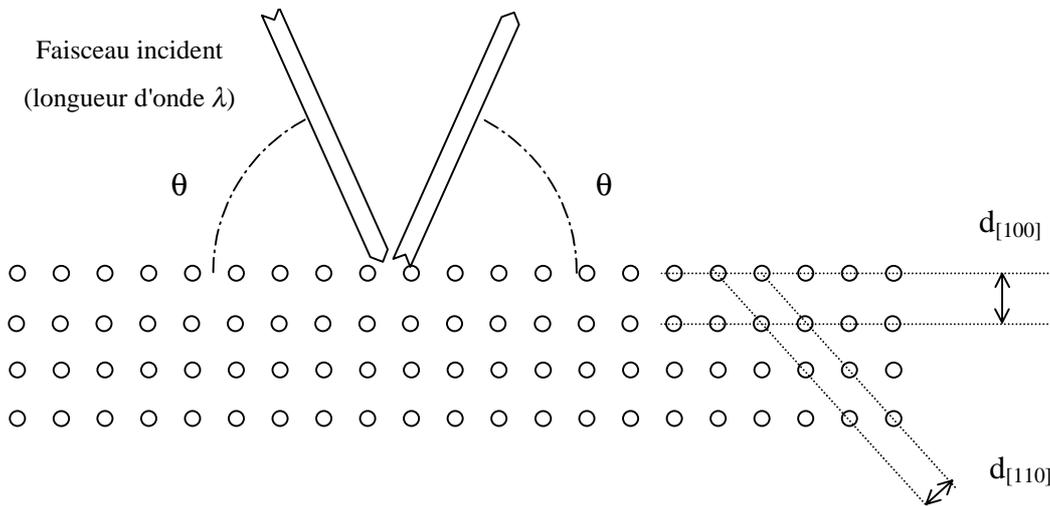


Figure III-4 : Réflexion des rayons x selon la loi de Bragg.

Comme plusieurs distances entre différents plans parallèles d'atomes peuvent être trouvées dans le matériau ($d_{[100]}$ et $d_{[110]}$ par exemple, sur la Figure III-4), le spectre de diffraction d'une poudre comporte plusieurs pics correspondant à des angles de diffraction distincts.

B.2.b. Epaisseur sondée

Dans le CaF_2 , la longueur d'absorption μ des raies K du Cu est de $32 \mu\text{m}$. L'intensité du faisceau après avoir parcouru une distance x est donnée par :

$$\begin{aligned} I(x) &= I_0 \exp\left(-\frac{x}{\mu}\right) \\ &= I_0 \exp\left(-\frac{x}{32}\right) \end{aligned}$$

où I_0 est l'intensité initiale.

En supposant que l'intensité diffractée devient négligeable lorsqu'elle est inférieure au dixième de l'intensité diffractée en surface, le faisceau parcourt au maximum une distance x_{max} telle que :

$$\frac{I(x_{max})}{I_0} = \exp\left(-\frac{x_{max}}{32}\right) = 0,1$$

soit $x_{max} = 74 \mu\text{m}$.

Si e est l'épaisseur sondée et α l'angle d'incidence du faisceau X, pour une diffraction dans la direction 2θ , le parcours maximal peut se décomposer ainsi (voir figure ci-dessous) :

$$\begin{aligned} x_{max} &= x_1 + x_2 \\ &= e \left[\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\cos(90 + \alpha - 2\theta)} \right] \\ &= 74 \mu m. \end{aligned}$$

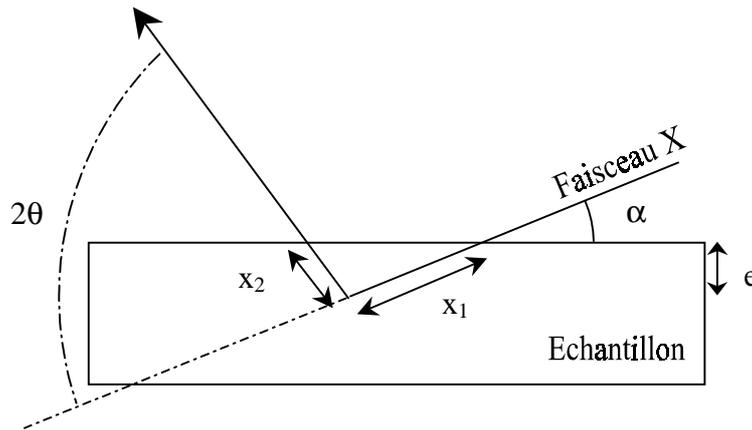


Figure III-5 : Paramètres pour calculer l'épaisseur sondée.

Pour un angle d'incidence α d'environ 13° , l'épaisseur sondée e est de l'ordre de 25 microns. Sur cette zone, le pouvoir d'arrêt n'est pas constant. La valeur considérée S_X sera donc une moyenne sur cette épaisseur e , pondérée par l'intensité des X :

$$\begin{aligned} S_X &= \frac{\int \frac{dE}{dx}(x) \frac{I(x)}{I_0} dx}{\int \frac{I(x)}{I_0} dx} \\ &= \frac{\ln 10}{0,9 e} \int_0^e \frac{dE}{dx}(x) \exp\left(-\frac{x \ln 10}{e}\right) dx \end{aligned}$$

où le pouvoir d'arrêt en fonction de la profondeur est donné par le logiciel TRIM 95 ^[Biersack 80].

B.3. Acquisition des spectres

Le spectre des rayons X diffractés est recueilli à l'aide d'un détecteur courbe sur un angle d'ouverture 120° . Ce détecteur, le CPS 120 ^[Deniard 91] (Curved Position Sensitive) commercialisé par la société INEL, est basé sur le principe suivant, étudié par Ballon et collaborateurs dès 1983 ^[Ballon 83] : Une chambre d'ionisation à localisation comporte une

lamelle courbe de métal formant l'anode et deux cathodes en cuivre, dans un gaz composé d'argon et d'éthane. Ce détecteur en position permet de récupérer séparément le signal à l'extrémité de chaque cathode. La différence entre les temps d'arrivée dans le module électronique du signal de chaque cathode est fonction de la position du photon X détecté. Cette différence est convertie en une amplitude électrique et permet de reconstruire le spectre d'intensités des pics en fonction de leur angle de diffraction.

Cet appareillage possède une résolution moins grande en angle qu'un détecteur classique ($0,03^\circ$ contre moins de $0,01^\circ$) mais l'acquisition s'effectue bien plus rapidement ce qui est primordial pour une acquisition en ligne. L'endommagement de l'échantillon est ainsi évalué régulièrement par l'enregistrement d'un spectre de diffraction entre chaque période d'irradiation. Ce dispositif n'a été utilisé in situ que lors des irradiations faites auprès de l'accélérateur GANIL de Caen.

B.4. Méthode d'analyse des données

Les spectres de diffraction de rayons X sont constitués d'un fond diffus et de plusieurs pics correspondant aux différents angles de diffraction (Figure III-6, par exemple, pour un spectre de diffraction d'un échantillon de CaF_2 vierge). Après avoir soustrait un bruit de fond linéaire, les paramètres de ces pics sont déterminés en ajustant chacun d'entre eux avec une fonction de type pseudo-Voigt $P(2\theta)$ (somme d'une gaussienne $G(2\theta)$ et d'une lorentzienne $L(2\theta)$) :

$$P(2\theta) = (1 - \eta) G(2\theta) + \eta L(2\theta)$$

Cet ajustement, ainsi que les paramètres extraits, sont illustrés sur la Figure III-7 pour le pic [220] du CaF_2 vierge. Les paramètres classiquement utilisés à partir de la forme de ce pic sont :

- L'aire des pics qui renseigne sur la proportion de la phase cristalline représentée.
- La largeur à mi-hauteur de ces pics, β . Des informations concernant la poudre étudiée peuvent être obtenues à partir de ces largeurs selon deux méthodes présentées ci-dessous : la relation de Debye-Scherrer ^[Scherrer 18] et la méthode des largeurs intégrales ^[Klug 74].
- La proportion de lorentzienne, η , dans la courbe ajustée. Sa valeur se situe le plus souvent entre 55 et 75 %. Lorsqu'elle change significativement pour l'un des pics; l'ajustement est considéré comme erroné et une autre valeur de convergence est recherchée.

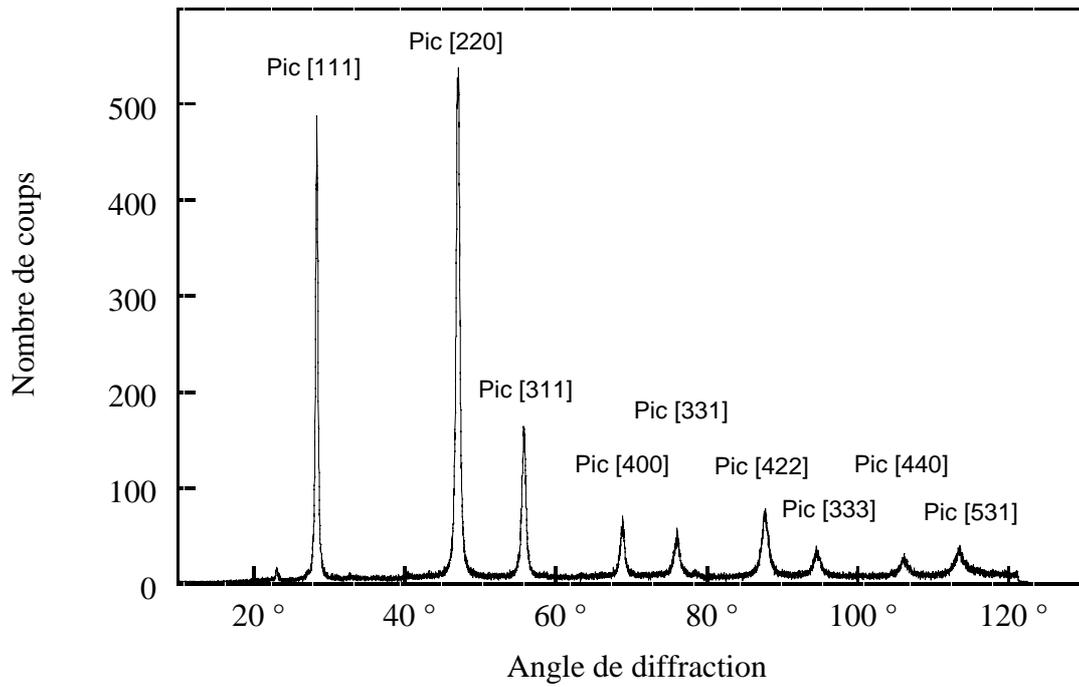


Figure III-6 : Spectre de diffraction du CaF₂ vierge et indice des plans atomiques correspondants.

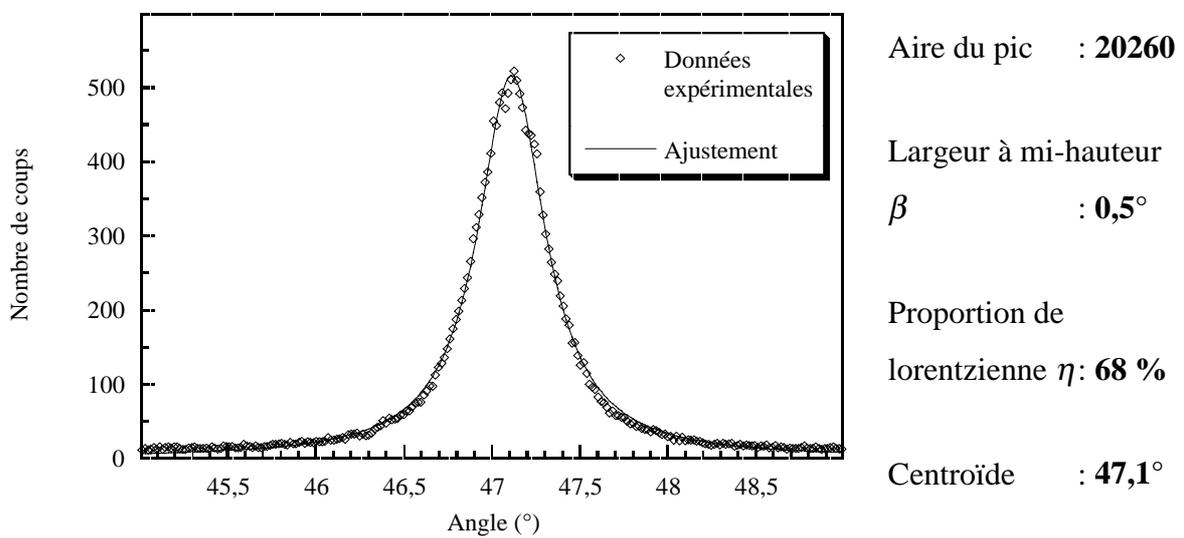


Figure III-7 : Ajustement du pic [220] du CaF₂ vierge par une courbe de type pseudo-Voigt et paramètres déterminés.

B.4.a. La relation de Debye Scherrer

L'élargissement β du pic considéré est reliée aux contraintes internes du matériau et à la taille des grains (ou des domaines de diffraction) présents par la formule suivante [Scherrer 18] :

$$\beta^2 \approx \left(\frac{K \lambda}{T \cos \theta} \right)^2 + (4 \varepsilon \tan \theta)^2 + \beta_0^2$$

$$\approx \delta(2\theta)^2 + \beta_0^2$$

où β est exprimé en radians, T est la taille des cristallites examinées et ε la déformation relative. K est relié à la forme du grain et vaut généralement entre 0,9 et 1. β_0 est l'élargissement instrumental. $\delta(2\theta)$ représente la largeur pure du pic, due seulement aux propriétés du matériau. Cette formule permet d'évaluer facilement la taille des grains grâce à la largeur d'un pic lorsque les contraintes peuvent être négligées.

B.4.b. La méthode des largeurs intégrales

La méthode des largeurs intégrales [Klug 74] est développée à partir de la relation précédente de Debye-Scherrer en utilisant l'ensemble des pics du spectre. Plusieurs hypothèses sont effectuées sur la forme de ces pics, la principale étant une forme d'origine gaussienne pour la déformation et lorentzienne pour la taille des grains. Les largeurs instrumentales peuvent ainsi être déconvoluées et les largeurs pures $\delta(2\theta)$ des pics déterminées aux différentes positions θ_0 . Les différents points d'abscisse $X = \frac{\delta(2\theta)}{\tan \theta_0 \sin \theta_0}$

et d'ordonnée $Y = \left(\frac{\delta(2\theta)}{\tan \theta_0} \right)^2$ doivent alors théoriquement s'aligner sur une droite de pente

$K\lambda T$ et d'ordonnée à l'origine $16\varepsilon^2$. Cette méthode permet donc d'estimer la contrainte à travers la variation relative ε du paramètre de maille ainsi que la taille T des grains étudiés.

B.5. Caractérisation du CaF₂ avant irradiation

L'échantillon étudié est une pastille de 16 mm de diamètre sur 1 mm d'épaisseur, obtenue par compactage d'une poudre sous une pression de l'ordre de 5 tonnes, soit 250 MPa. Ceci est nécessaire afin obtenir des échantillons facilement manipulables. Ils sont examinés par diffraction de rayons X avec un faisceau d'incidence 13° par rapport à leur surface.

B.5.a. Aire des pics

Le Tableau 4 compare les valeurs expérimentales de l'aire relative des pics avec les valeurs théoriques. Les aires sont normalisées sur le pic le plus important qui, dans notre cas, correspond à l'orientation [220] pour l'angle de diffraction de 47,1° (en gras sur le tableau). Les pics les plus petits sont souvent indiscernables sur les spectres et la valeur de leur aire ne peut être déterminée (symbole ∞). Il apparaît des différences significatives entre la théorie et nos mesures.

Orientation	[111]	[200]	[220]	[311]	[222]	[400]
Angle (2θ)	28,3°	32,9°	47,1°	55,9°	59,5°	68,9°
Intensité théorique	92	1	100	33	1	10
Intensité mesurée	59,9	∞	100	34,0	∞	12,9

Orientation	[331]	[420]	[422]	[333]	[440]	[531]
Angle	76,1°	78,5°	87,7°	94,6°	106,2°	113,6°
Intensité théorique	9	1	17	7	4	6
Intensité mesurée	12,5	1,0	24,0	9,8	8,6	12,6

Tableau 4 : Intensités relatives des différents pics de diffraction du CaF₂ en fonction de leur position.

Dans un premier temps, nous avons comparé différentes pastilles préparées à différentes pressions, à partir de différentes poudres. La première constatation est que, pour des pressions supérieures à 1 tonne, soit 50 MPa, les résultats sont comparables. En revanche, l'intensité des raies s'écartent des valeurs théoriques lorsque la taille des grains augmente.

Pour une poudre spécifique, nous avons alors étudié l'évolution de l'aire des raies en fonction de l'angle d'incidence α du faisceau de rayons X. Le résultat est présenté sur la Figure III-8 qui montre que l'intensité relative dépend directement de l'orientation de l'échantillon. Ceci explique donc les divergences observées dans le tableau ci-dessus. Ce paramètre influence également sur la largeur des pics qui augmente lorsque α est inférieur à 10°. Pour ces raisons, nous le fixons à 13±1°.

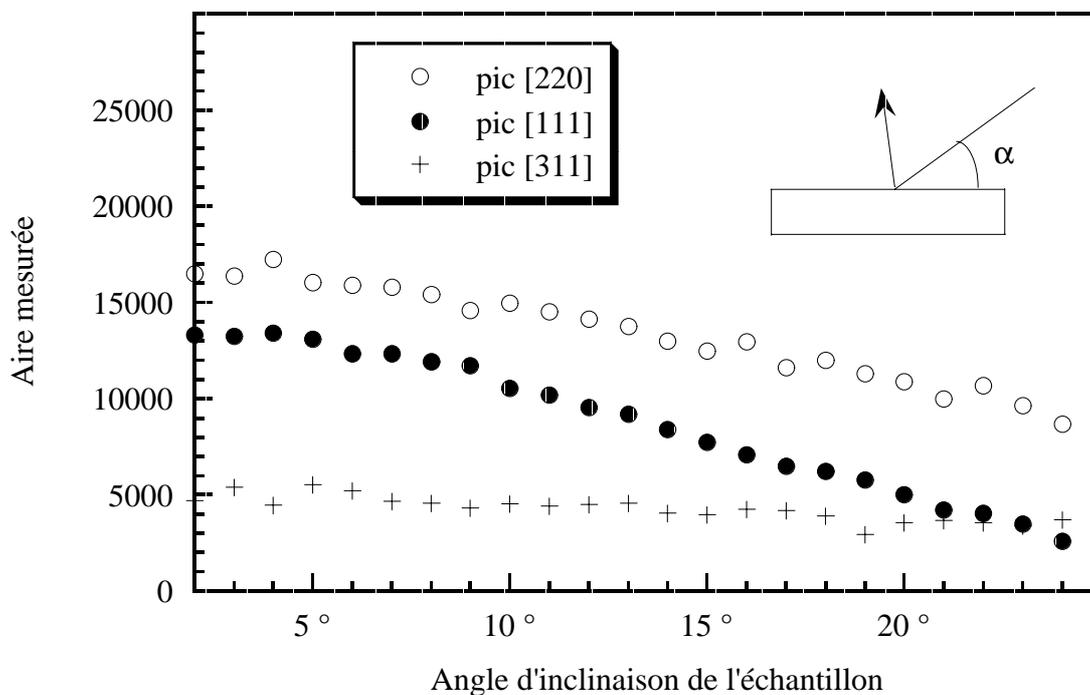


Figure III-8 : Aire des trois pics principaux en fonction de l'inclinaison α d'une pastille de CaF_2 vierge.

B.5.b. Largeur des pics

Le Tableau 5 regroupe les largeurs des pics mesurées expérimentalement pour les différentes poudres utilisées. Leur valeur augmente en même temps que l'angle de diffraction. L'échantillon de silicium est composé de grains de tailles bien supérieures au micron et les contraintes y sont supposées nulles. Dans ces conditions, les spectres de diffraction de ce matériau doivent leur valeur de largeur de raie uniquement à un élargissement instrumental (largeur non-nulle du faisceau X, bruit électronique, ...). De ce fait, le silicium nous sert régulièrement de matériau de référence dans les études de diffraction X pour étalonner les autres paramètres. Ensuite, deux types différents de poudres de CaF_2 ont été utilisés dans cette étude, l'une micrométrique et l'autre nanométrique. On remarque que la première possède des largeurs très similaires au silicium, alors que la seconde présente des pics sensiblement plus larges.

Silicium	[111]	[220]	[311]	[400]	[331]	[422]	[511]	[440]	[531]
position	28,4°	47,3°	56,1°	69,1°	76,4°	88,0°	94,9°	106,7°	114,1°
largeur	0,10°	0,15°	0,19°	0,25°	0,30°	0,37°	0,42°	0,51°	0,56°
CaF₂	[111]	[220]	[311]	[400]	[331]	[422]	[333]	[440]	[531]
position	28,3°	47,1°	55,9°	68,9°	76,1°	87,7°	94,6°	106,2°	113,6°
largeur (micrométrique)	0,15°	0,22°	0,25°	0,27°	0,35°	0,44°	0,46°	0,51°	0,66°
largeur (nanométrique)	0,37°	0,54°	0,59°	0,68°	0,86°	1,0°	1,1°	1,2°	1,5°

Tableau 5 : Positions et largeurs des pics de diffraction des poudres de silicium et de CaF₂ micrométrique et nanométrique.

La structure cristallographique du CaF₂ est identique à celle du silicium (cubique) et les paramètres de maille diffèrent de moins de 1 %. Pour cette raison, les positions des pics de chaque orientation sont très proches pour les deux matériaux, comme cela apparaît dans le tableau. Pour chaque pic du CaF₂, la largeur pure sera calculée en utilisant la largeur du silicium la plus proche comme largeur instrumentale.

5.b.1. Caractérisation de la poudre nanométrique

La poudre de CaF₂ commercialisée par la société Merck sous le nom de *Suprapur* ne comportait aucune indication quant à la taille des grains. Cette taille a donc été déterminée à l'aide du diffractomètre de rayons X et de photographies par microscopie électronique.

Le pic [111] de la figure de diffraction de cette poudre, situé à un angle de $28,3^\circ$, possède une largeur totale β de $0,37^\circ$. Le pic de silicium le plus proche, situé à $28,44^\circ$, est large de $0,1^\circ$ ce qui nous donne la largeur instrumentale β_0 pour cette position. Les différents spectres ayant révélé des formes de pic plutôt lorentziennes, les largeurs s'ajoutent simplement, et non quadratiquement. La largeur pure $\delta(2\theta)$ du pic de diffraction du CaF_2 est donc de $0,27^\circ$ soit $5,85 \text{ mrad}$. En considérant que la contrainte est négligeable dans le matériau vierge, la taille du domaine de diffraction et donc du grain étudié est donnée d'après la relation de Debye-Scherrer par :

$$T = \frac{K\lambda}{\delta(2\theta) \cos \theta} = 27 \text{ nm} .$$

Une analyse plus fine est donnée par la méthode des largeurs intégrales. La Figure III-9 représente l'ajustement linéaire des points d'ordonnée $Y = \left(\frac{\delta(2\theta)}{\tan \theta_0} \right)^2$ en fonction du paramètre en abscisse $X = \frac{\delta(2\theta)}{\tan \theta_0 \sin \theta_0}$ pour les différents pics. L'ordonnée à l'origine de la droite et donc la contrainte interne de l'échantillon vierge peuvent être considérées comme nulles. La pente de la droite est $K\lambda/T$, et vaut $3,56 \times 10^{-3}$. La taille moyenne calculée des grains du matériau sondé est donc de 39 nm .

La Figure III-10 présente une photo réalisée par microscopie électronique à transmission de cette même poudre, accompagnée de la répartition de la taille mesurée des grains observés. La taille moyenne constatée est de $45 \pm 10 \text{ nm}$. Les techniques de diffraction de rayons X et de microscopie électronique révèlent toutes deux une taille moyenne similaire d'environ 40 nm pour cette poudre qui sera par la suite désignée par "poudre nanométrique".

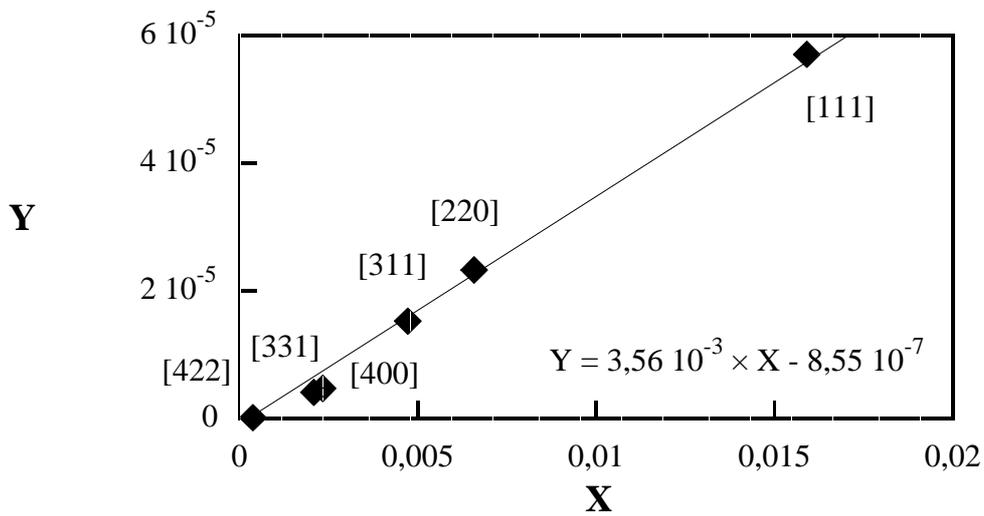


Figure III-9 : Extraction des paramètres de la poudre nanométrique par la méthode des largeurs intégrales.

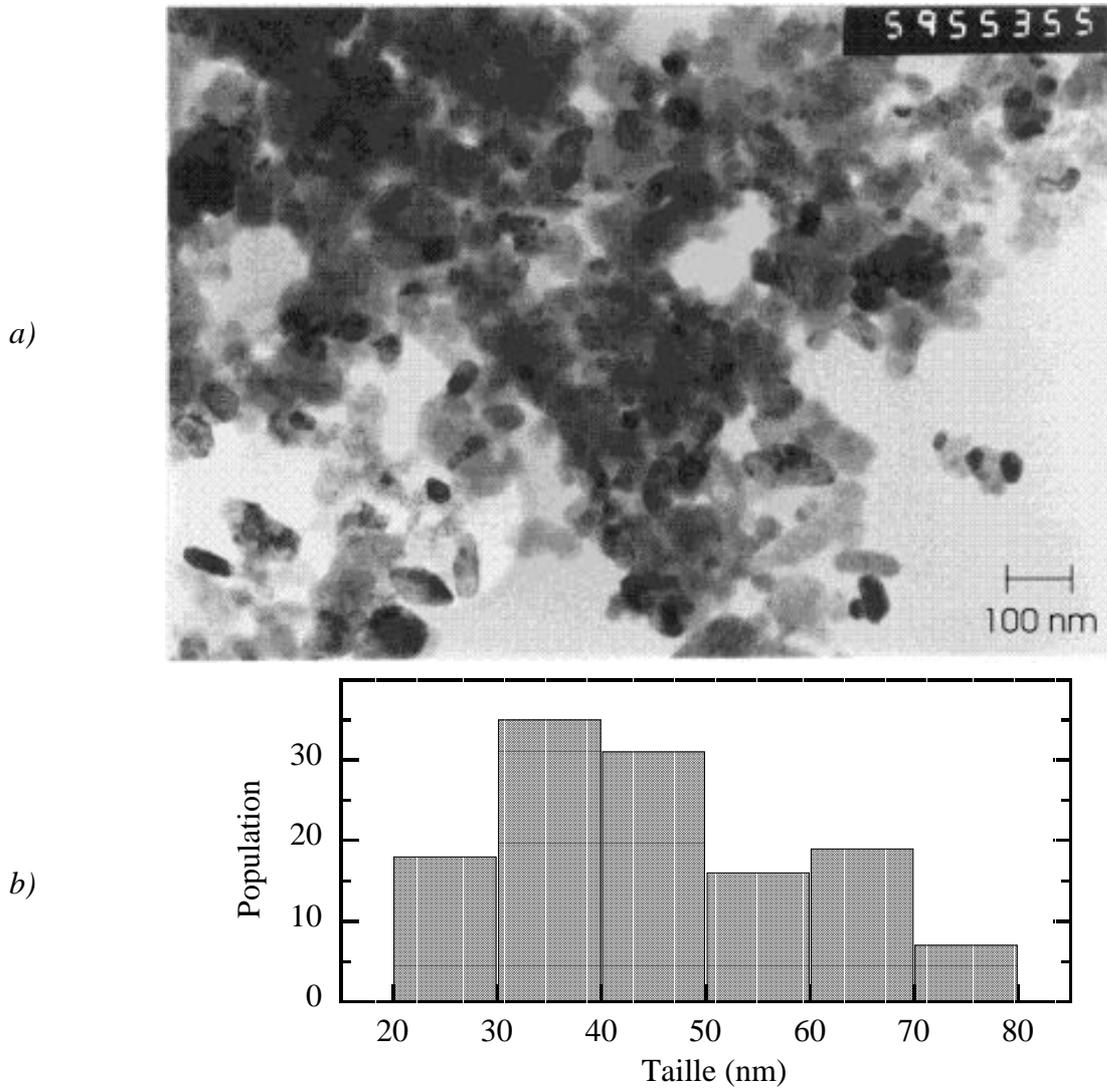


Figure III-10 : a) Photographie par microscopie électronique de la poudre nanométrique.

b) Population des grains de cette poudre en fonction de leur taille.

5.b.2. Caractérisation de la poudre micrométrique

Un deuxième type de poudre de CaF_2 est utilisé lors de cette étude. Cette poudre micrométrique est obtenue par broyage dans un mortier en agate. La Figure III-11 présente la répartition en taille de cette poudre mesurée en suspension liquide, par un granulomètre Malvern à laser (modèle Mastersizer S) de gamme dynamique 0,05 – 3500 μm . La taille moyenne mesurée de l'échantillon est de 5,2 μm .

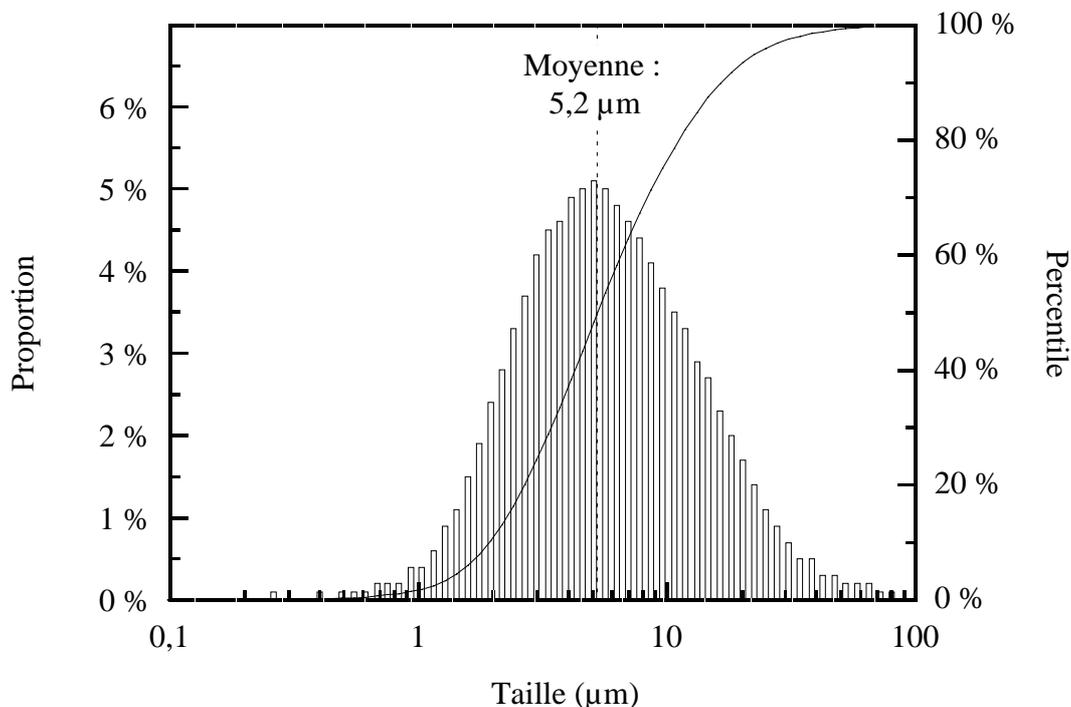


Figure III-11 : Répartition en taille des grains constituant la poudre de CaF_2 micrométrique.

Sur la Figure III-12, les paramètres issus du spectre de diffraction de cette poudre micrométrique sont ajustés par la droite d'après la méthode des largeurs intégrales. La pente de la droite fournit une taille de grain de 190 nm, très différente de la taille calculée précédemment.

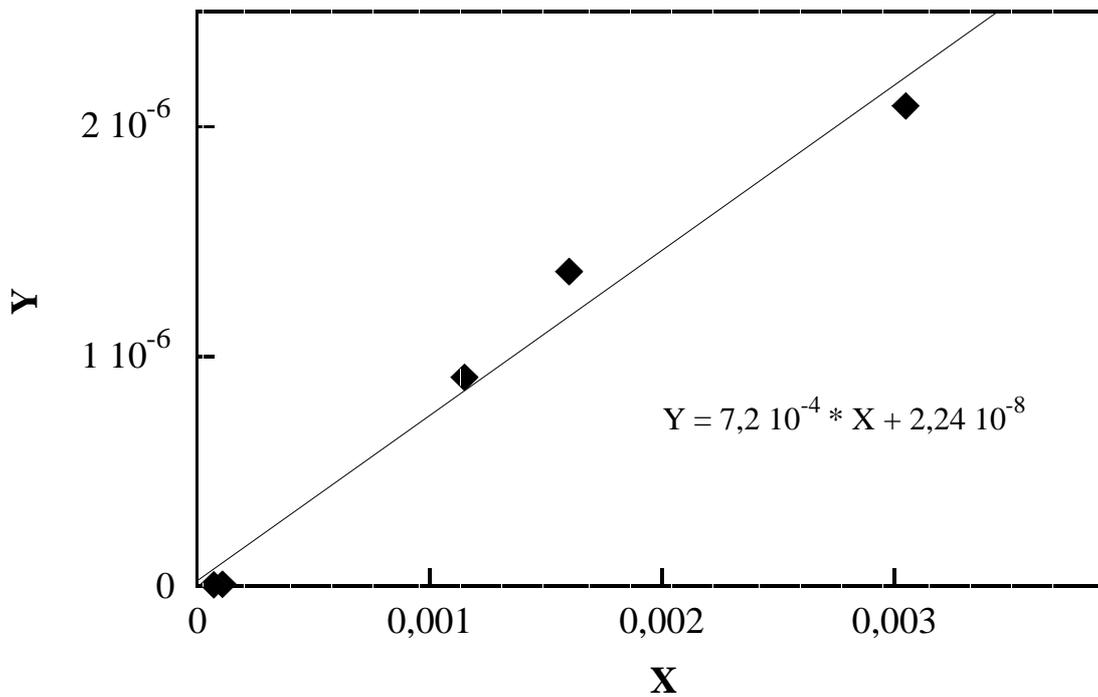


Figure III-12 : Extraction des paramètres de la poudre micrométrique vierge par la méthode des largeurs intégrales.

La divergence entre les tailles mesurées par les deux techniques peut s'expliquer par le fait que l'analyse par la largeur des pics de diffraction est principalement sensible aux plus petites tailles, contrairement au granulomètre. La longueur d'onde λ du faisceau X est, dans notre cas, de 1,54 Å. La relation de Debye-Scherrer ne permet alors pas de différencier suffisamment les grains d'après leur taille lorsque celle-ci dépasse 200 nm (Figure III-13).

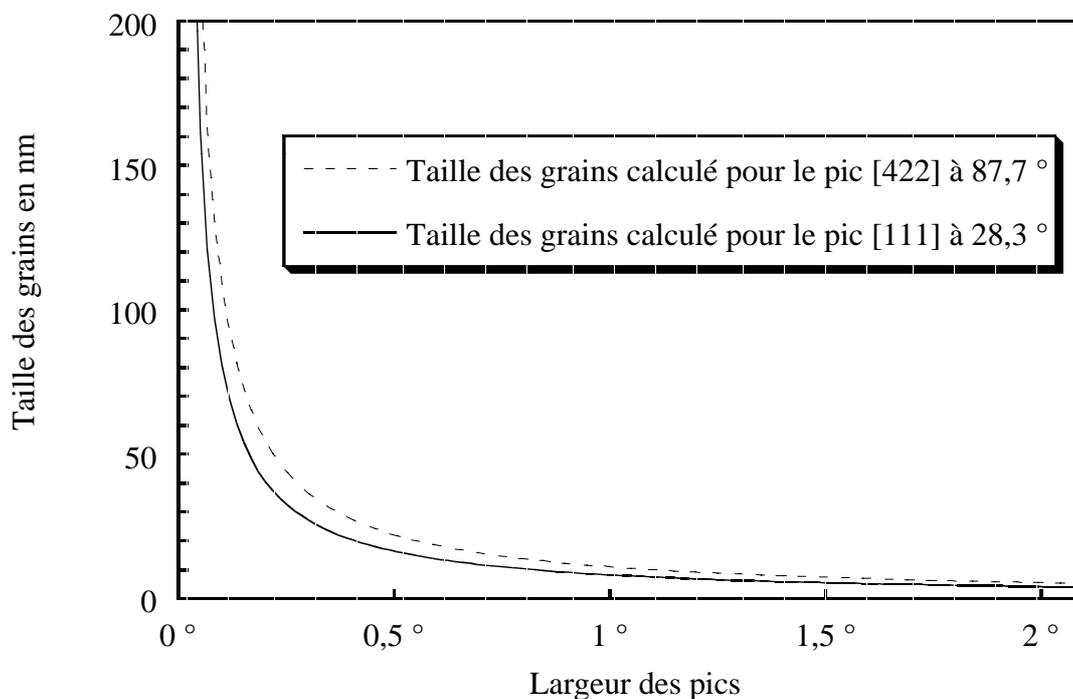


Figure III-13 : Relation entre la taille des grains et la largeur des pics de diffraction pour le pic [111] et le pic [422], calculé d'après la relation de Debye-Scherrer.

A priori, la poudre est donc bien micrométrique avec une taille moyenne d'environ 5 μm . La méthode des largeurs intégrales est en fait mal adaptée pour des grains de cette taille.

B.6. Evolution pendant l'irradiation

En considérant un même volume sondé de l'échantillon pour les deux types de poudres, le nombre de grains analysés sera beaucoup plus important pour la poudre nanométrique que pour la poudre micrométrique (un facteur d'environ 20 sur la taille fournit un rapport ~ 8000 sur le nombre de grains). La statistique sur les données des pics sera donc meilleure pour la poudre nanométrique.

L'évolution du pic [220] du CaF_2 est illustrée sur la Figure III-14 au cours d'une irradiation. L'aire et la largeur de ce pic peuvent être déterminées et sont décrits sur la Figure III-15 pour l'ensemble des fluences. C'est une courbe typique de celles qui seront étudiées lors de l'analyse dans le prochain chapitre.

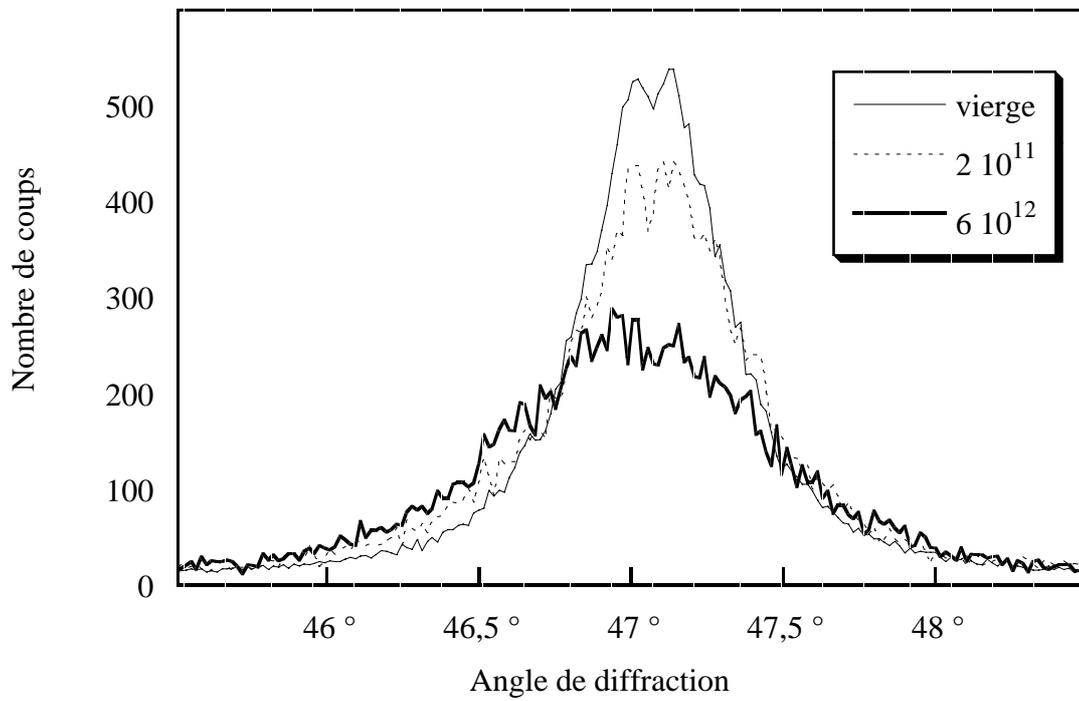


Figure III-14 : Evolution du pic [220] du CaF₂ durant l'irradiation avec des ions plomb de 4 MeV/u pour 3 fluences données.

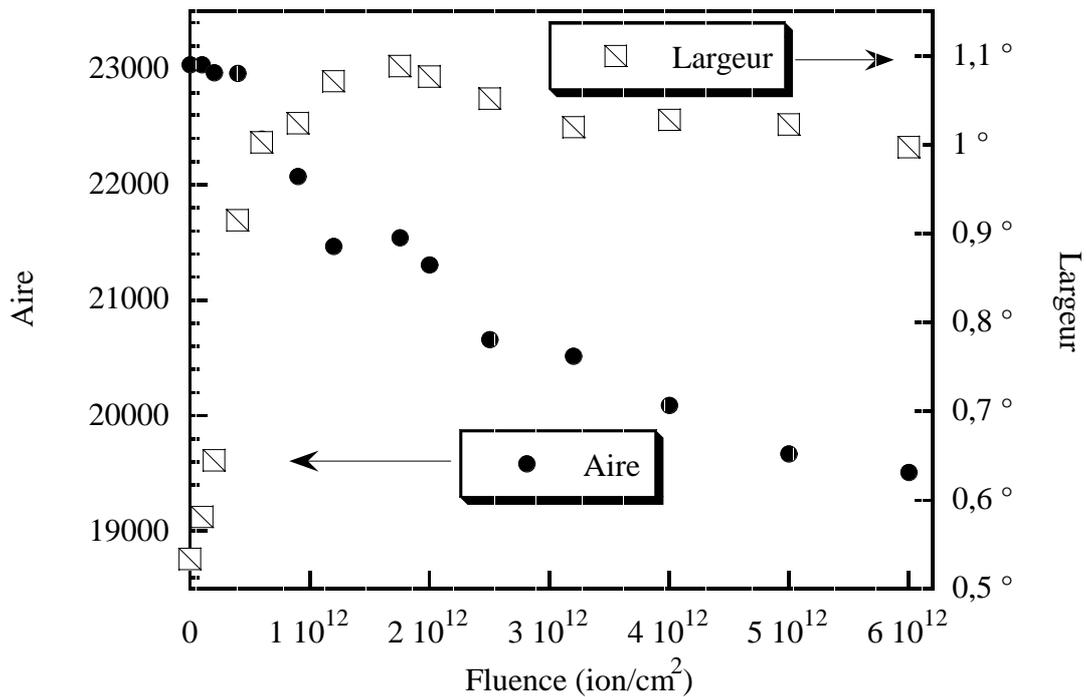


Figure III-15 : Evolution de l'aire et de la largeur du pic [220] du CaF₂ durant l'irradiation avec des ions plomb de 4 MeV/u.

B.7. Analyse de la position des pics

La position des pics de diffraction a quelquefois changé durant l'irradiation, comme l'indique la Figure III-14. Cette variation peut avoir plusieurs causes. La principale est une variation du paramètre de maille d , donc des distances interplanaires de la structure. La variation relative peut être calculée d'après la relation de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

La variation relative $\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \sin \theta}{\sin \theta}$ doit alors être la même pour tous les pics. La limite de détection est estimée à environ 3 ou 4 canaux (environ $0,05^\circ$), soit une variation relative de 1 %.

Les variations qui sont observées lors de l'étude atteignent une dizaine de canaux (environ $0,17^\circ$). Néanmoins, la variation relative n'est pas la même pour tous les pics d'un même spectre et les changements de position des pics ne peuvent donc être attribués à une variation du paramètre de maille. Une cause probable est une légère déviation dans le dispositif d'acquisition. Ceci peut être par exemple un décalage mécanique du détecteur à cause d'un possible relâchement du système de verrouillage ou bien une dérive de l'électronique.

C. La profilométrie de surface

Les échantillons monocristallins ont un poli de qualité optique. Un masque placé sur ces échantillons permet de conserver une partie vierge et de la comparer directement avec la partie irradiée.

C.1. Le profilomètre

L'échantillon est disposé sur un plateau mobile. Un moteur déplace un stylet en ligne droite sur la surface à analyser. Les variations de hauteur sont mesurées avec une résolution de quelques nanomètres en vertical (principalement en fonction de l'état de la surface) et de 0,5 μm en horizontal. Les profilomètres utilisés lors de cette étude sont un Dektak Stylus Profiler 8000 et un Tencor P-10.

C.2. Détermination du gonflement

Un relevé typique effectué à l'interface entre la partie vierge et la partie irradiée est tracé sur la Figure III-16. L'échantillon de CaF_2 est, dans ce cas, irradié avec des ions Bi d'énergie 3,3 MeV/u. De part et d'autre d'une zone de transition d'une centaine de microns, la différence de hauteurs est clairement visible. La Figure III-17 présente d'autres relevés du même type obtenus après différentes fluences d'irradiation. Un gonflement du matériau de quelques dizaines de nanomètres apparaît de manière significative et augmente avec la fluence.

Une courbure est quelquefois observée sur les relevés. Elle est due principalement à la déformation de l'échantillon. Pour cette raison, la valeur de la hauteur de la marche entre les parties vierge et irradiée est prise d'après la moyenne de deux hauteurs a et b (voir Figure III-18). Le paramètre a est déterminé en ajustant la courbure par un polynôme du second degré de chaque côté du point d'inflexion et b en prenant la position du sommet de la partie irradiée. La différence entre ces deux hauteurs est prise en compte dans le calcul de la barre d'erreur. Une valeur moyenne ΔL est ensuite extraite pour chaque fluence en considérant plusieurs mesures en différents points de l'interface vierge/irradié. La Figure III-19 présente une courbe typique de la variation de cette marche moyenne en fonction de la fluence, avec un accroissement initial suivi d'une saturation.

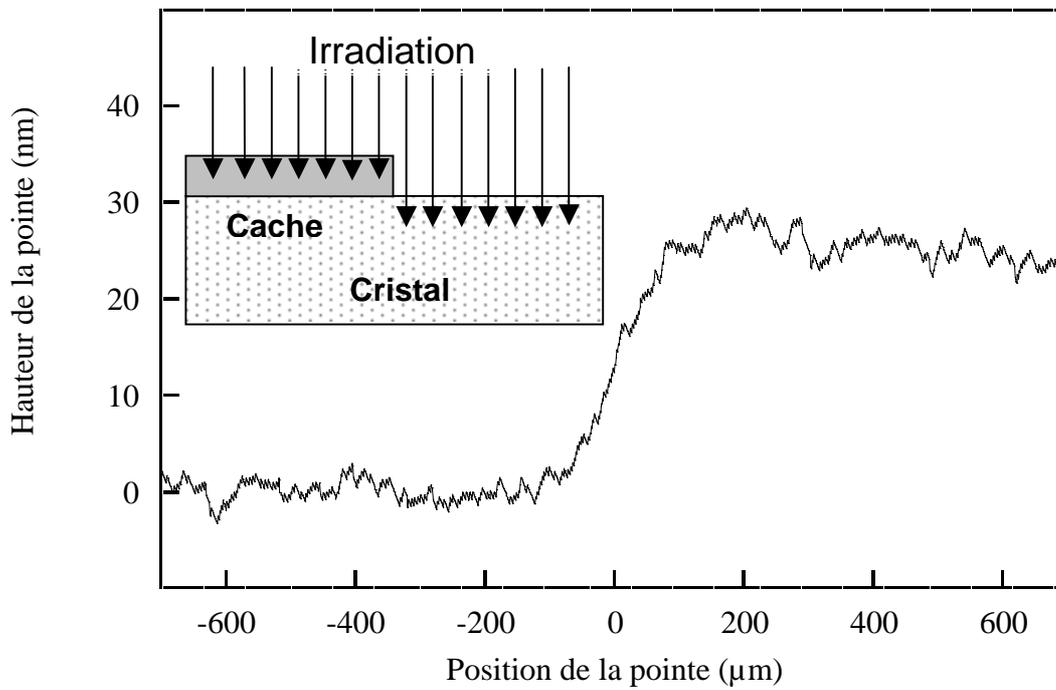


Figure III-16 : Un relevé typique de la différence entre la partie vierge et la partie irradiée (CaF_2 irradié avec des ions bismuth de 3,3 MeV/u, à une fluence de $1,7 \times 10^{11} \text{ Bi.cm}^{-2}$).

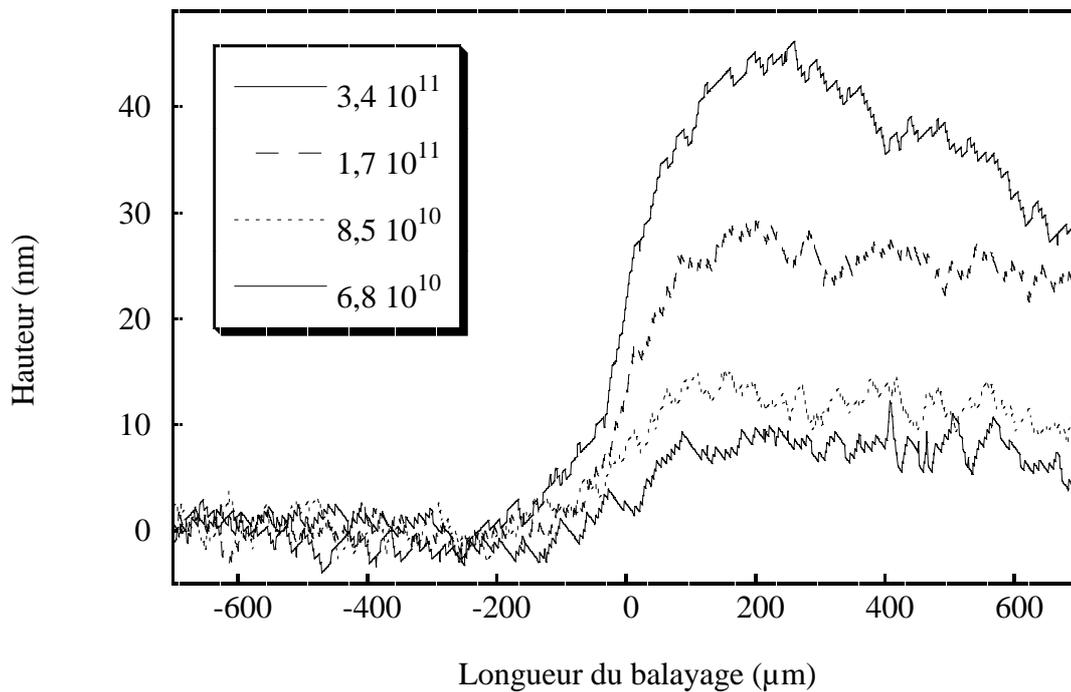


Figure III-17 : Mesure du gonflement pour une irradiation à diverses fluences avec des ions bismuth de 3,3 MeV/u.

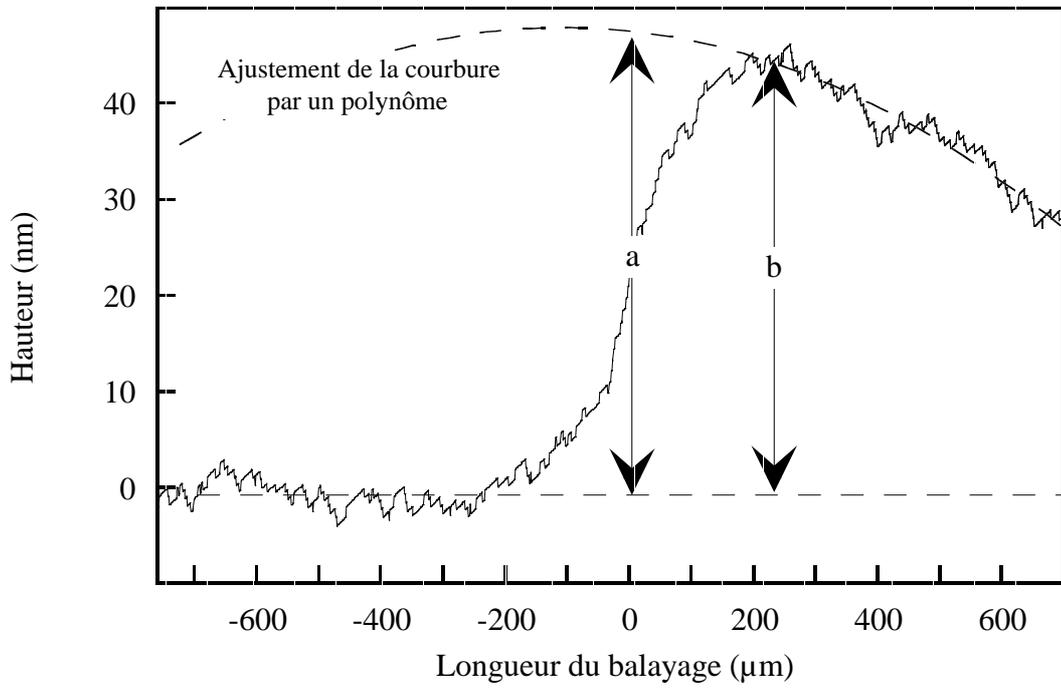


Figure III-18 : Détermination de la marche avec ajustement par un polynôme pour éliminer la courbure (Bi de 3,3 MeV/u sur CaF_2 , fluence : $3,4 \times 10^{11}$).

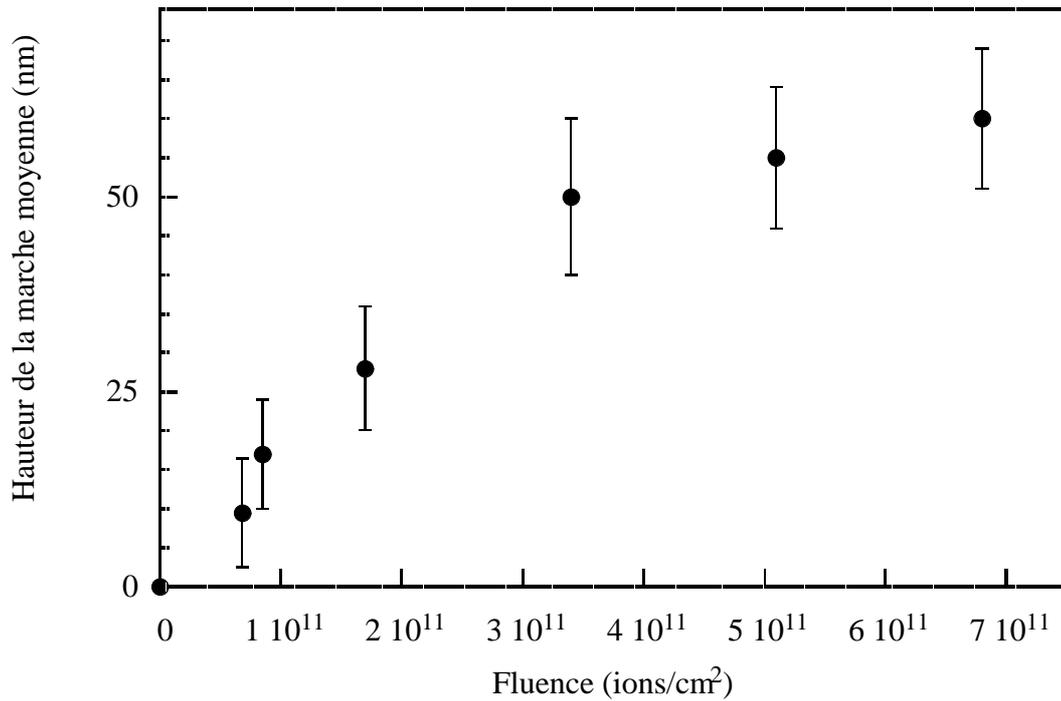


Figure III-19 : Variation de la marche moyenne ΔL en fonction de la fluence pour une irradiation du CaF_2 (ions bismuth de 3,3 MeV/u).

D. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS-C)

Lors d'une analyse par rétrodiffusion Rutherford (R.B.S. pour Rutherford Backscattering Spectrometry), un faisceau monocinétique de particules légères sert de sonde. Ce faisceau est typiquement composé d'ions hydrogène ou hélium ayant une énergie de quelques MeV. La répartition en énergie des particules rétrodiffusées par les atomes de la cible renseigne sur la composition de l'échantillon ^[Chu 78].

Pour le cas particulier de la canalisation, le nombre de particules rétrodiffusées dépendra principalement de la cristallinité de la structure rencontrée par les projectiles (Figure III-20). Lorsque le faisceau est envoyé parallèlement à un axe cristallographique, la plupart des particules pénètrent à l'intérieur du matériau en subissant peu d'interactions avec les atomes de la cible. L'existence d'un désordre ou d'une désorientation dans la structure va diminuer cette possibilité de canalisation. Le CaF₂ possède une structure fluorine avec un grand paramètre de maille. Ceci permet de discerner facilement les directions de canalisation et l'analyse s'effectue plus aisément que pour d'autres matériaux.

L'accélérateur Van de Graaff de 4 MV de l'IREs de Strasbourg fournit des ions He de 2 MeV qui constituent le faisceau sonde pour cette analyse. La profondeur de CaF₂ sondée par ce type d'analyse avec ces ions est de l'ordre du micron.

La Figure III-21 regroupe les spectres en énergie des particules émises lors de l'analyse (a) d'un échantillon vierge et (b) d'un échantillon après irradiation avec des ions Bi de 3,3 MeV/u à $6,8 \times 10^{11}$ ions/cm², tous deux en configuration alignée, et (c) d'un échantillon orienté aléatoirement (pour simuler un échantillon totalement désordonné). En dessous du canal 700 et jusqu'au canal ~ 470, seule la contribution du sous-réseau cationique des atomes de calcium est visible. En deçà, chaque spectre renferme la contribution des deux sous-réseaux.

Les spectres (a) et (b) font apparaître un pic entre les canaux 600 et 700. Ce pic est appelé "pic surface" et provient des atomes rencontrés par le faisceau sonde à la surface de l'échantillon, indépendamment de son orientation. L'analyse doit éviter de considérer ce pic pour suivre les changements structuraux.

Les fronts de montée aux canaux 450 et 675 ont une largeur importante. Ceci provient de la grande taille du détecteur, choisie pour obtenir des spectres suffisamment résolus de manière rapide.

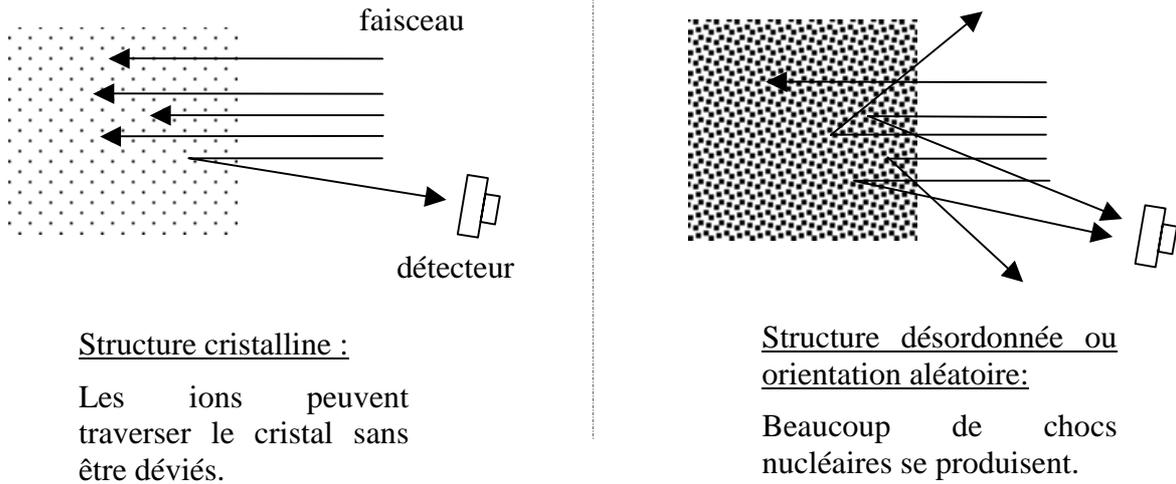


Figure III-20 : Principe de l'analyse par RBS en canalisation.

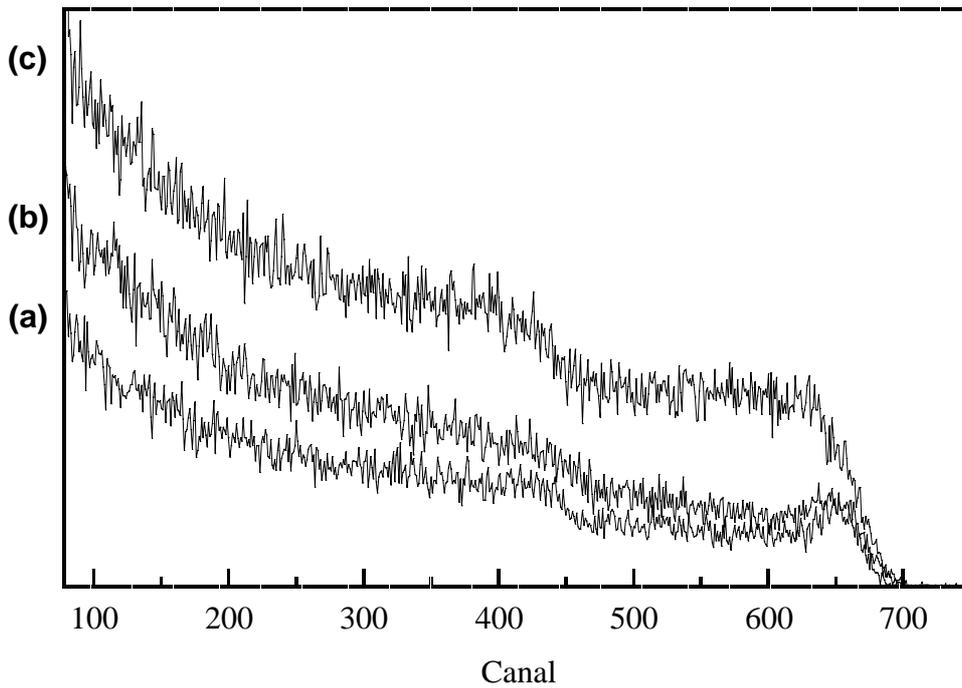


Figure III-21 : Spectres en énergie d'échantillons analysés par RBS-C (1 canal ~ 2,7 keV, voir texte pour la légende).

Après irradiation avec des ions lourds, le taux de désordre χ comparé avec celui des configurations vierge χ_v et aléatoire χ_a permet d'estimer la fraction de désordre $F_d = \frac{\chi - \chi_v}{\chi_a - \chi_v}$ pour chaque fluence. Pour notre analyse, les différents taux de désordre χ , χ_v et χ_a sont estimés d'après l'aire des spectres respectifs à gauche du pic surface, autour du canal 600. Les changements suivis concerneront donc seulement le sous-réseau cationique du calcium. Néanmoins, une étude préliminaire (considérant également la région autour du canal 300) n'a pas montré de différence significative de comportement entre les deux sous-réseaux après irradiation.

La Figure III-22 indique la fraction de désordre F_d à différentes fluences d'une irradiation du CaF_2 avec des ions Bi de 3,3 MeV/u. Cette fraction augmente avec la fluence, ce qui signifie que l'irradiation provoque l'apparition d'un désordre ou d'une désorientation de la structure de l'échantillon.

La Figure III-23 indique le désordre produit par un faisceau d'ions He à différentes fluences ^[Hellborg 74]. Un changement supérieur à 1 % n'apparaît que pour des fluences de l'ordre de 10^{16} ions/cm². Cette valeur est bien inférieure à la fluence nécessaire pour l'analyse par RBS-C (10^{15} He/cm² dans nos conditions expérimentales). Notre matériau d'étude est donc relativement bien résistant à l'irradiation aux He de 2 MeV et l'analyse peut être considérée comme non-destructrice pour les échantillons.

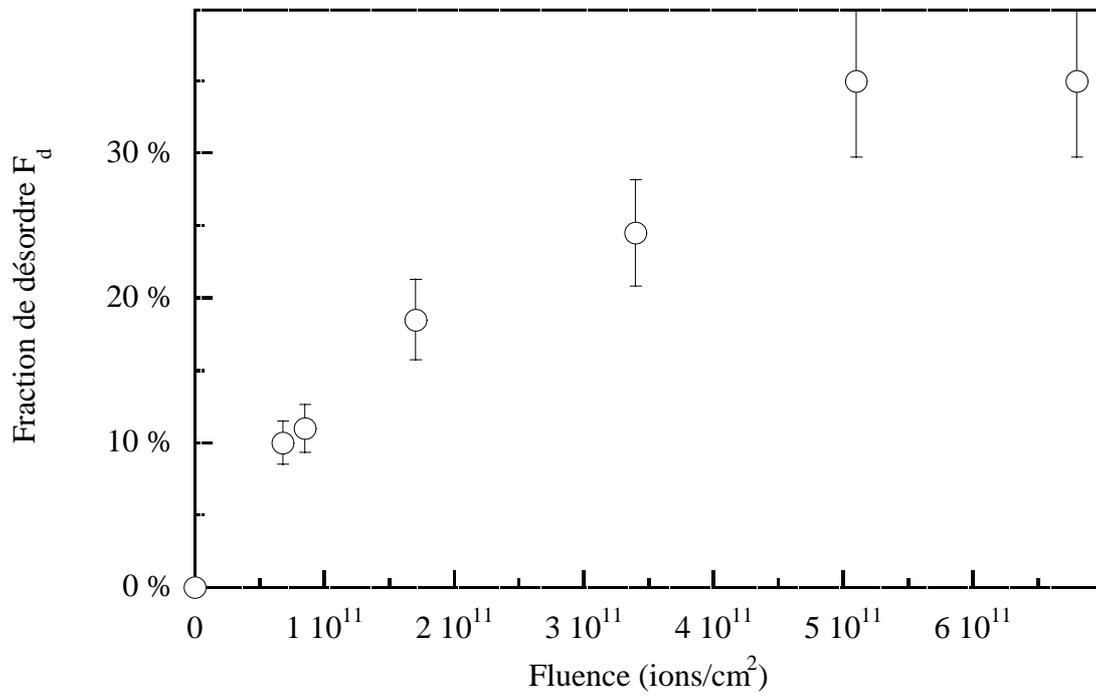


Figure III-22 : Evolution de la fraction de désordre F_d en fonction de la fluence pour une irradiation avec des ions Bi de 3,3 MeV/u.

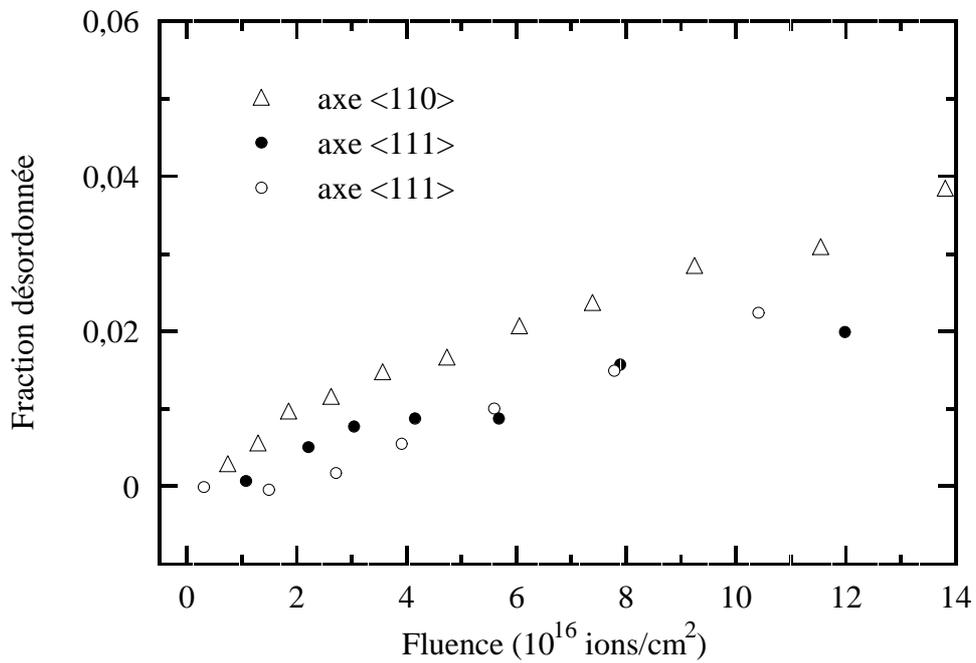


Figure III-23 : Endommagement du CaF_2 avec des ions He de 2 MeV ^[Hellborg 74].

E. La spectroscopie d'absorption optique

Initialement transparent, l'échantillon de CaF_2 se colore lors de l'irradiation avec l'apparition de défauts. Ceux-ci peuvent être caractérisés par les longueurs d'onde absorbées par le matériau lorsqu'il est éclairé. Les variations d'absorbance pour chaque longueur d'onde sont mesurées par un spectromètre.

E.1. Le spectromètre

Le spectromètre utilisé est le Lambda 6/PECSS (Perkin Elmer Computerized Spectroscopy Software). Une lampe au tungstène et une lampe au deutérium permettent d'obtenir une source de lumière dans le visible et le proche UV. Un dispositif doté d'un monochromateur et de filtres sélectionne une longueur d'onde entre 190 et 900 nm avec une résolution de l'ordre de 0,5 nm. Pour chacune d'entre elles, un photomultiplicateur détermine l'intensité transmise à travers l'échantillon analysé. La comparaison entre les spectres issus des parties vierges et irradiées permet de connaître l'absorption due aux différents types de défauts créés sous irradiation.

E.2. Méthode d'analyse des spectres d'absorption

La Figure III-24 présente trois spectres typiques d'absorption d'un échantillon de CaF_2 ; l'un pour la partie vierge, les autres après irradiation pour la partie non masquée à deux fluences différentes. Les spectres des parties irradiées présentent de larges bandes superposées. L'analyse se fait en ajustant ces bandes par des pics de type pseudo-Voigt (somme d'une gaussienne et d'une lorentzienne) après avoir soustrait le spectre de la partie vierge.

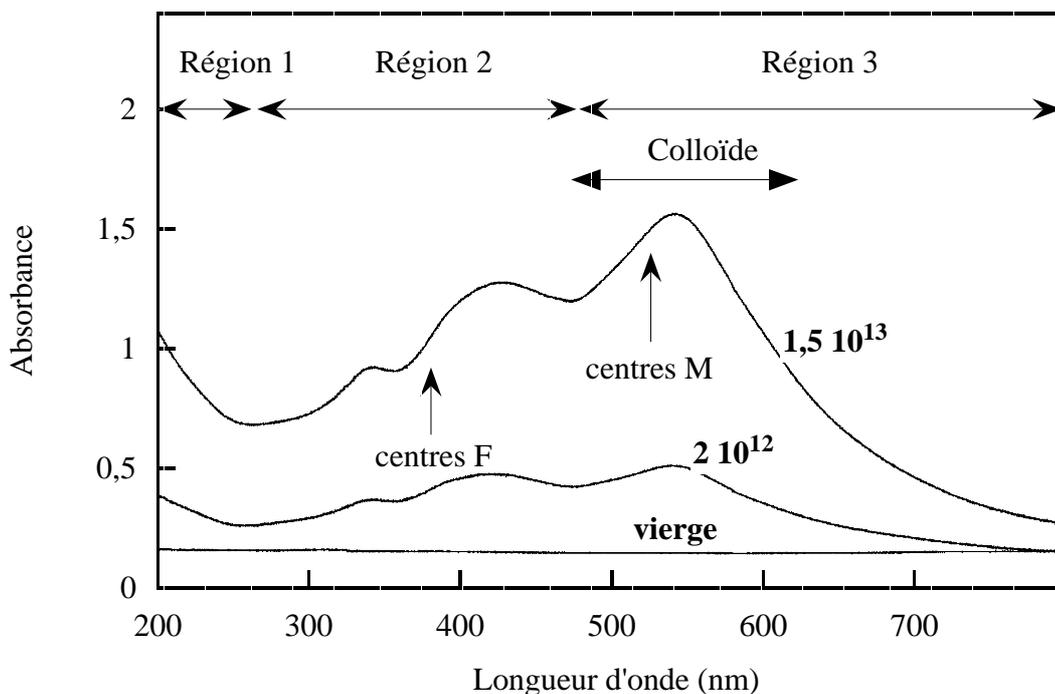


Figure III-24 : Position théorique des centres absorbants les plus courants sur le spectre du CaF_2 vierge et du CaF_2 irradié avec des ions argon de 13,6 MeV/u.

E.3. Identification des différents défauts

Dans CaF_2 , les défauts correspondant aux différents pics d'absorption sont bien connus [Hayes 74, Beaumont 70] ; les principaux sont regroupés dans le Tableau 6 avec leur position théorique.

Longueur d'onde en nm	en eV	Type de défaut absorbant
308	4,02	Centre H
320	3,87	Centre V_K
366	3,39	Centre M <110>
379	3,27	Centre F
> 500	2,48	Colloïde
525	2,36	Centre M <100>
670	1,85	Centre R

Tableau 6 : Récapitulatif des positions théoriques des principaux centres absorbants connus dans le CaF_2 . Les centres M les plus couramment observés correspondent à l'orientation <100>.

Pour chaque position, le pic est analysé en extrayant I_{max} son intensité maximale (en cm^{-1}) et W sa demi-largeur (en eV). En ce qui concerne les centres colorés, leur concentration (en cm^{-3}) est donnée par la formule de Smakula ^[Smakula 30] :

$$N = 1,29 \times 10^{17} \frac{n}{f(n^2 + 2)^2} I_{max} W,$$

où n est l'indice de réfraction pour la longueur d'onde correspondante et f la force d'oscillateur reliée à la probabilité de la transition produisant l'absorption. La valeur de ce paramètre f est généralement de l'ordre de 0,8-0,9.

Sur la Figure III-24, l'emplacement théorique des pics correspondant aux défauts absorbants les plus couramment observés (centres F, centres M, colloïdes) est indiqué. Plusieurs pics sont visibles sur les spectres. Pour les identifier, la figure est divisée en trois régions :

Région 1 : En dessous de 260 nm, seule la queue d'un pic est présente. Ce pic est attribué ^[Hayes 74] à l'existence d'impuretés dans le solide qui se transforment en défauts absorbants lors de l'irradiation du CaF_2 .

Région 2 : Entre 260 et 475 nm, un pic apparaît vers 340 nm. C'est un artefact causé par un changement de lampes du spectromètre. Il ne se manifeste pas dans chaque analyse mais ne peut être facilement supprimé. Un deuxième pic se situe autour de 400 nm. Il est également attribué par la littérature à une impureté qui se manifeste sous irradiation, même dans les échantillons les plus purs ^[Hayes 74]. Malheureusement, cette absorption masque celle qui pourrait se révéler à 379 nm par la présence de centres F.

Région 3 : Au-dessus de 475 nm, les défauts absorbants qui peuvent théoriquement être trouvés sont les centres M (ou F_2) à 525 nm et les centres R (ou F_3) à 670 nm. Or, dans les échantillons irradiés, une large bande d'absorption apparaît vers 550 nm. Celle-ci est généralement attribuée à la formation de colloïdes de calcium ^[Schulman 63]. Leur taille théorique peut être calculée par la relation de Mie ^[Mie 08, Orera 77] en fonction de la position et de la largeur des pics d'absorption associés. Cette relation est basée sur la diffraction de la lumière qui dépend de la taille de l'élément diffractant.

Résumé du chapitre 3 :

Les irradiations de CaF_2 ont été effectuées auprès de plusieurs accélérateurs. Les paramètres de l'irradiation sont choisis afin de déposer le maximum d'énergie par excitations électroniques, dans la zone du pic de Bragg. Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées avant et après irradiation : principalement la diffraction de rayons X in situ, la mesure du gonflement, la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation et la spectroscopie d'absorption optique.

Chapitre IV. *Résultats*

expérimentaux

Des échantillons de Fluorure de Calcium (CaF_2) ont été irradiés dans le domaine d'énergie du pouvoir d'arrêt électronique. Ce chapitre présente les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation.

La première technique développée est la diffraction de rayons X aux grands angles grâce au dispositif CHEXPIR. Elle permet de suivre les modifications structurales de la cible au cours de l'irradiation par l'intermédiaire de deux paramètres distincts. Les résultats suivants concernent la mesure du gonflement par profilométrie à la surface de l'échantillon. Nous présentons ensuite des études complémentaires de l'endommagement, par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS-C) et par spectroscopie d'absorption optique.

A. La diffraction de rayons X : CHEXPIR

Les paramètres des irradiations analysées par diffraction de rayons X sont regroupés dans le Tableau 7. Pour chaque ion sont indiqués l'énergie spécifique initiale, le pouvoir d'arrêt moyen pondéré par l'atténuation des X, S_X , et la nature de la poudre (nanométrique ou micrométrique). La profondeur sondée de l'ordre de la dizaine de microns évite de considérer les effets du pouvoir d'arrêt nucléaire en fin de parcours de l'ion.

Ion	Energie (MeV/u)	S_X (keV/nm)	Nature de la poudre
^{36}Ar	2,7	5,8	Micrométrique
	3,8	5,3	Nanométrique
	13,6	3	Micrométrique
^{76}Ge	3,8	10	Micrométrique
^{78}Kr	3,6	13,1	Nanométrique
^{127}I	1,6	15,8	Nanométrique
^{129}Xe	6,2	20	Nanométrique
^{208}Pb	4	31	Nanométrique
	4	31	Micrométrique

Tableau 7 : Paramètres des différentes irradiations analysées par diffraction X.

Les spectres de diffraction du CaF_2 vierge ainsi qu'à différentes fluences (2×10^{11} et 6×10^{12} ions/cm² dans le cas d'une irradiation avec des ions plomb de 4 MeV/u) de la Figure IV-1 indiquent un effet de l'irradiation. Les mêmes spectres sont agrandis sur la Figure IV-2 autour des quatre principaux pics. Ces pics diminuent et s'élargissent lorsque la fluence augmente. L'analyse s'effectue en extrayant deux paramètres pour chacun d'eux. L'un est la largeur des pics qui traduit essentiellement la dimension des grains composant la poudre de CaF_2 . Le second paramètre extrait est l'aire des pics ; il est relié à la proportion de phase cristalline présente dans le matériau sondé.

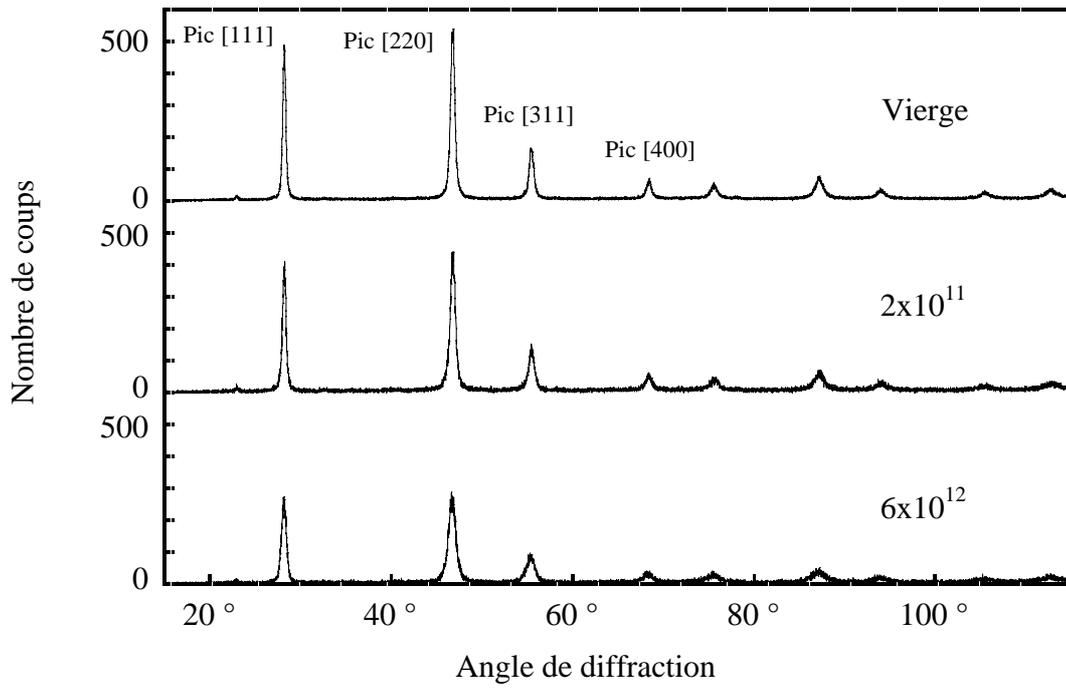


Figure IV-1 : Spectres de diffraction du CaF_2 nanométrique vierge et irradié à 2×10^{11} et 6×10^{12} Pb/cm^2 .

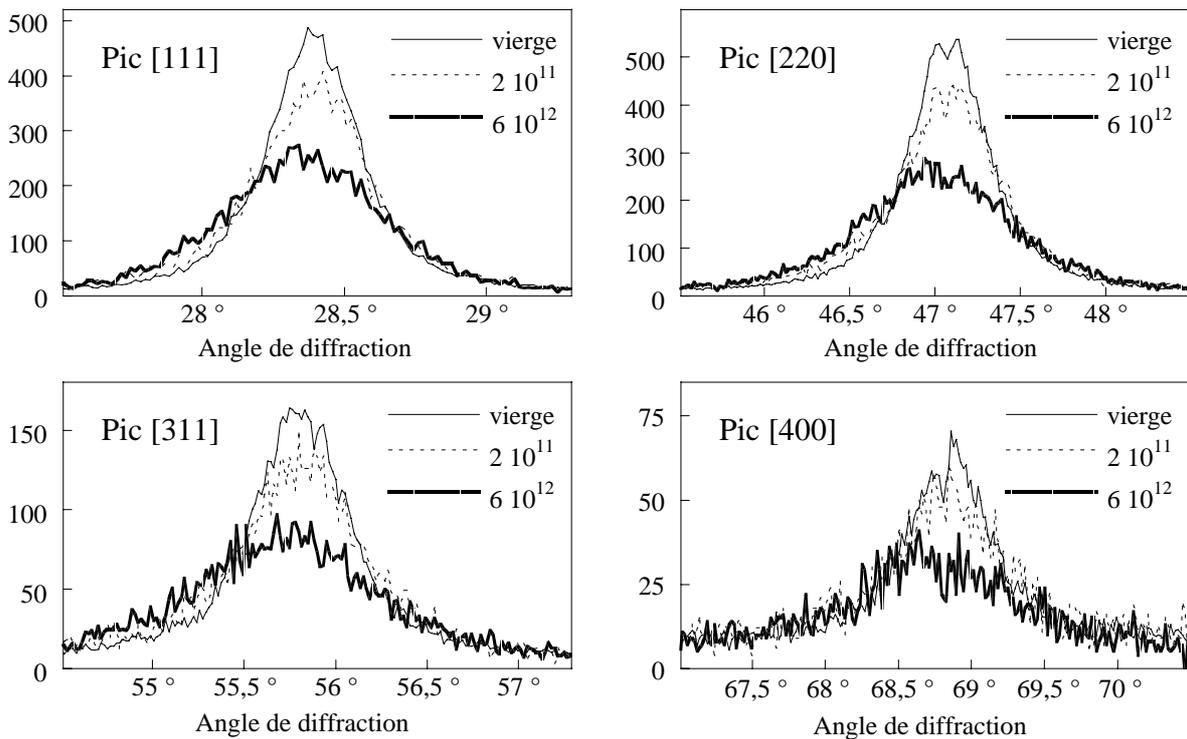


Figure IV-2 : Les quatre principaux pics de diffraction du CaF_2 nanométrique à différentes fluences lors de l'irradiation avec des ions plomb de 4 MeV/u ($S_x = 31 \text{ keV}/\text{nm}$). L'axe des ordonnées correspond au nombre de coups enregistrés.

A.1. Analyse de la largeur des pics

La première analyse effectuée suit l'évolution de la largeur des pics en fonction de la fluence d'irradiation. Les exemples les plus caractéristiques sont présentés, en commençant par le cas de l'irradiation avec les ions plomb de la poudre nanométrique, puis comparés avec les résultats des autres irradiations.

A.1.a. Irradiation avec des ions plomb de la poudre nanométrique

Les largeurs de tous les pics de diffraction visibles du CaF_2 nanométrique sont présentées sur la Figure IV-3. Les spectres ont été enregistrés lors de l'irradiation avec des ions plomb de 4 MeV/u.

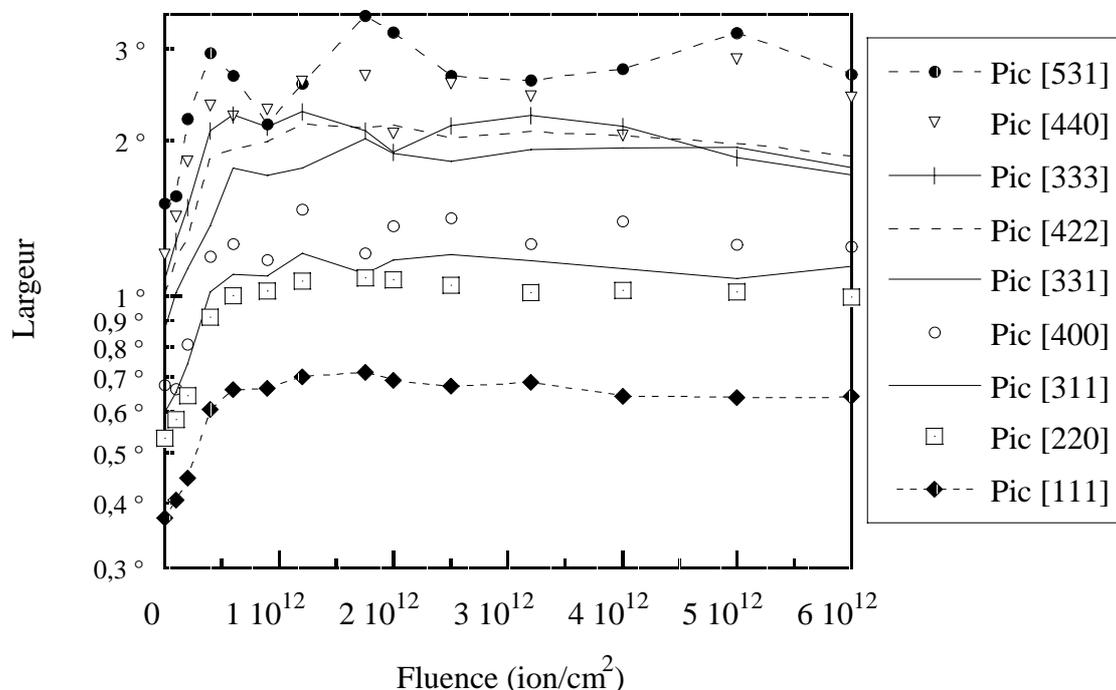


Figure IV-3 : Evolution de la largeur des pics de diffraction en fonction de la fluence au cours de l'irradiation avec des ions plomb de 4 MeV/u ($S_x = 31 \text{ keV/nm}$). Les barres d'erreur augmentent avec la largeur, entre $0,1^\circ$ pour le pic [111] et $0,5^\circ$ pour le pic [531].

Les pics correspondant aux plans atomiques de plus grands indices montrent une augmentation plus importante mais aussi plus fluctuante. Toutes les valeurs sont normalisées par rapport à la largeur initiale sur la Figure IV-4. La courbe en pointillés correspond à la moyenne de toutes les valeurs (multipliée par 2 pour la séparer des autres).

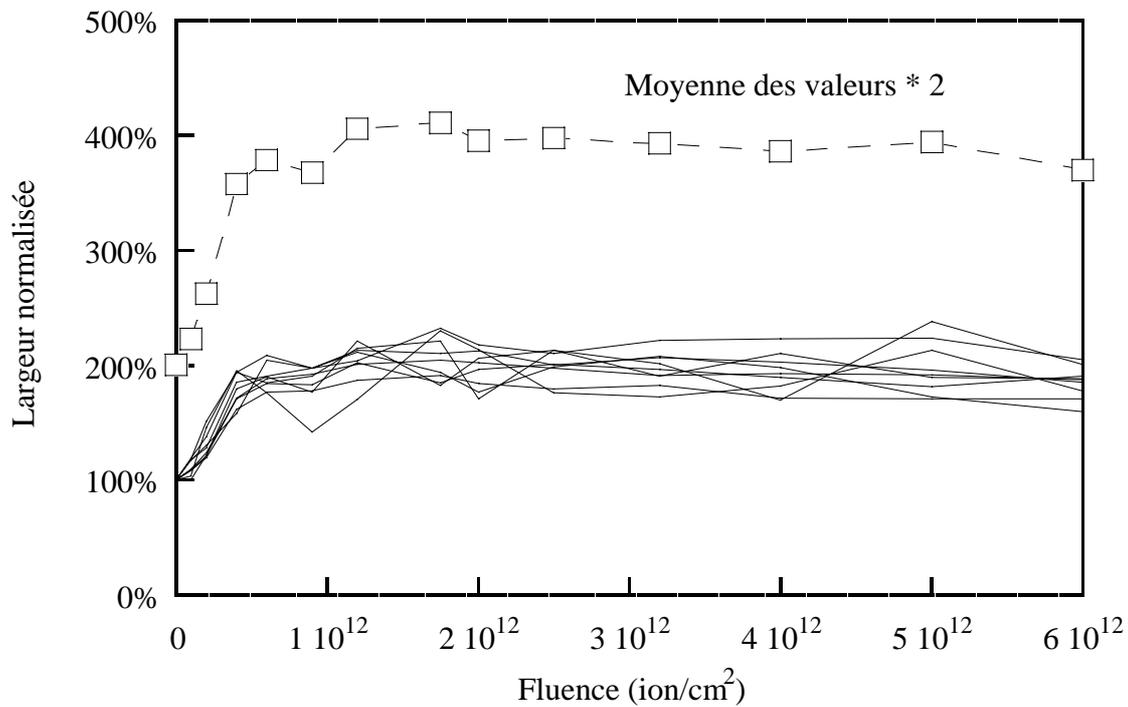


Figure IV-4 : Evolution de la largeur normalisée en fonction de la fluence au cours de l'irradiation avec des ions plomb de 4 MeV/u ($S_x = 31 \text{ keV/nm}$).

Cette figure indique que tous les pics augmentent de manière identique avec le nombre de particules incidentes et révèle une saturation à une valeur environ double de leur valeur initiale.

Ces largeurs ont été analysées par la méthode des largeurs intégrales. La droite de la Figure IV-5 est ajustée sur les points correspondant au spectre de diffraction du CaF_2 irradié à une fluence de $6 \times 10^{12} \text{ Pb/cm}^2$. Comme pour le matériau vierge, l'ordonnée à l'origine, et donc la contrainte, peuvent être considérées comme nulles, alors que la taille des grains est de 17 nm pour cette fluence. En fait, en appliquant la même méthode pour les fluences intermédiaires, cette taille diminue rapidement dans les premiers temps de l'irradiation (Figure IV-6). Après une fluence de l'ordre de $1 \times 10^{12} \text{ Pb/cm}^2$, elle n'évolue pratiquement plus et semble se stabiliser aux alentours de 15 nm, même pour des fluences très élevées.

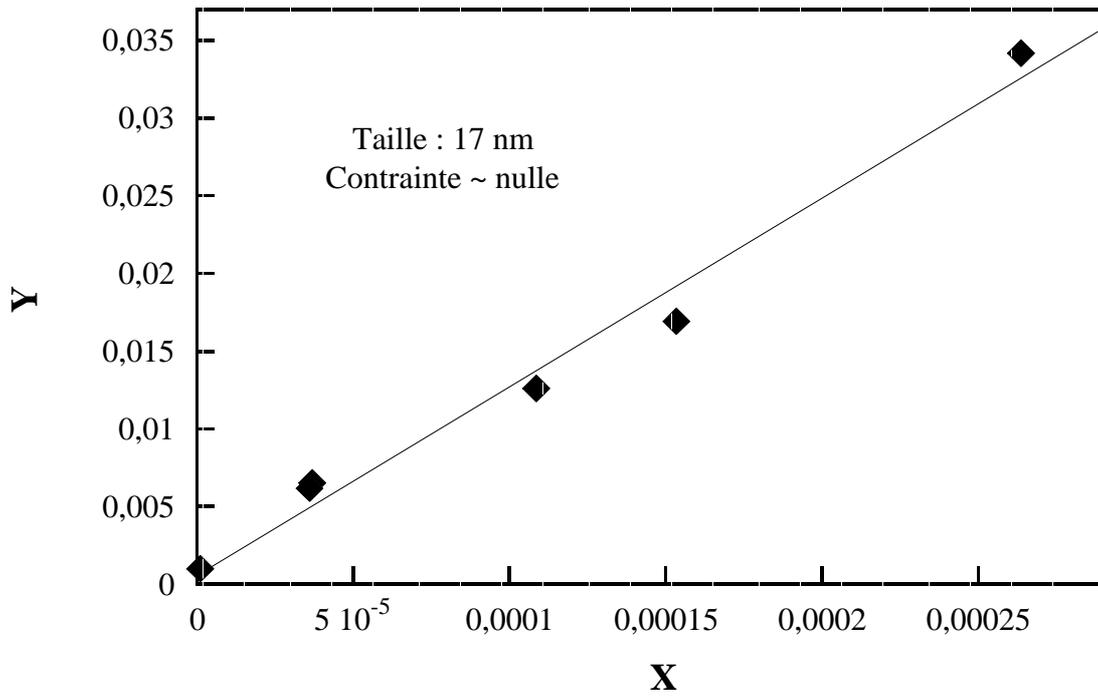


Figure IV-5 : Extraction des paramètres de la poudre de CaF_2 nanométrique après une fluence de $6 \times 10^{12} \text{ Pb/cm}^2$.

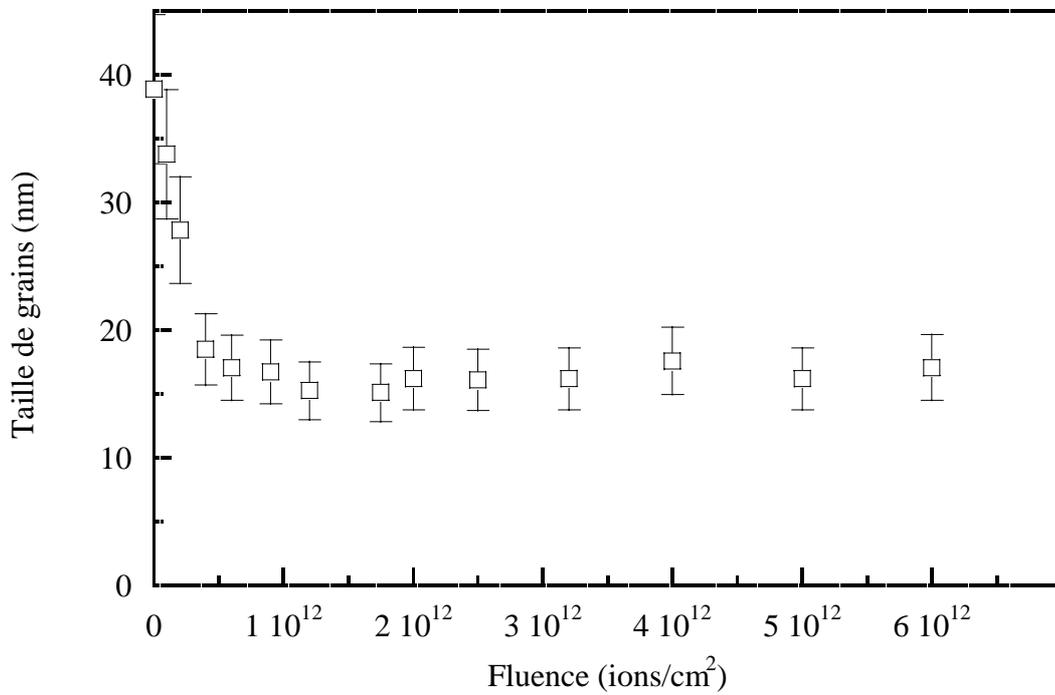


Figure IV-6 : Evolution de la taille des grains au cours de l'irradiation avec des ions plomb de 4 MeV/u ($S_x = 31 \text{ keV/nm}$).

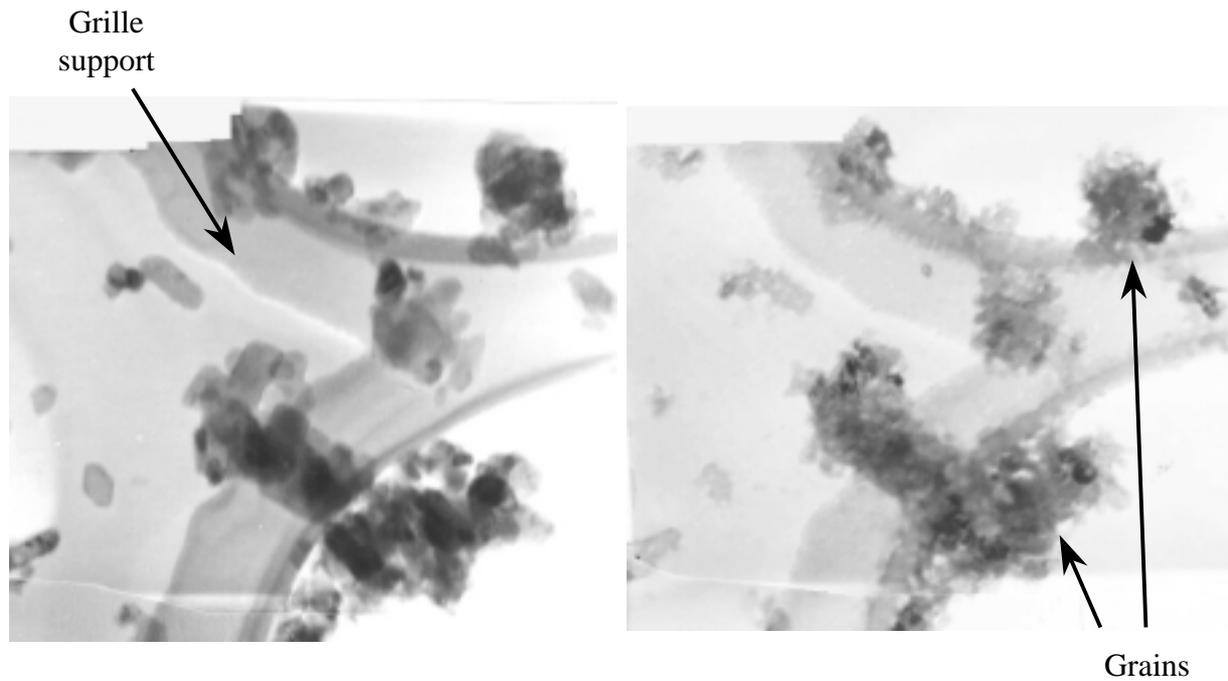


Figure IV-7 : Comparaison de la taille des grains par microscopie électronique, avant (à gauche) et après irradiation (à droite) avec une fluence de 10^{12} ions. cm^{-2} de Pb de 4 MeV/u ($S_x = 31$ keV/nm).

Les photos de microscopie électronique de la Figure IV-7 permettent de comparer les grains de la même poudre nanométrique avant et après irradiation. Pour une fluence de 10^{12} Pb/ cm^2 , ils ont visiblement été réduits. Le changement de taille correspond aux valeurs obtenues ci-dessus, soit un facteur compris entre 2 et 3. Les résultats déduits de la méthode des largeurs intégrales sont donc en conformité avec ceux obtenus par microscopie électronique.

Les analyses effectuées avec les différents types d'ions incidents par la méthode des largeurs intégrales n'ont jamais indiqué l'existence d'une contrainte significative, quels que soient le type d'ion ou la fluence appliquée. Les résultats présentés par la suite à partir des largeurs des pics concerneront donc seulement l'évolution de la taille des grains.

A.1.b. Irradiation avec des ions iode de la poudre nanométrique

L'irradiation avec des ions ^{127}I de 200 MeV, soit 1,6 MeV/u, est la seule qui ait été analysée ex-situ. Les échantillons vierges de CaF_2 nanométriques ont été caractérisés avant irradiation pour vérifier leur similitude. Chacun a ensuite reçu une fluence comprise entre 1×10^{11} et 8×10^{13} I/cm^2 . Au lieu d'utiliser un échantillon pour toutes les fluences, chaque échantillon correspond ici à une fluence.

Les spectres de diffraction ont été réalisés 1 mois après irradiation, en conservant la configuration du montage ayant servi à caractériser les échantillons vierges. Un échantillon vierge a servi de témoin.

Après une diminution régulière jusqu'à une fluence de 5×10^{12} I/cm^2 , la taille des grains sature (Figure IV-8). La dimension des grains semble avoir diminué d'un facteur 3 ou 4.

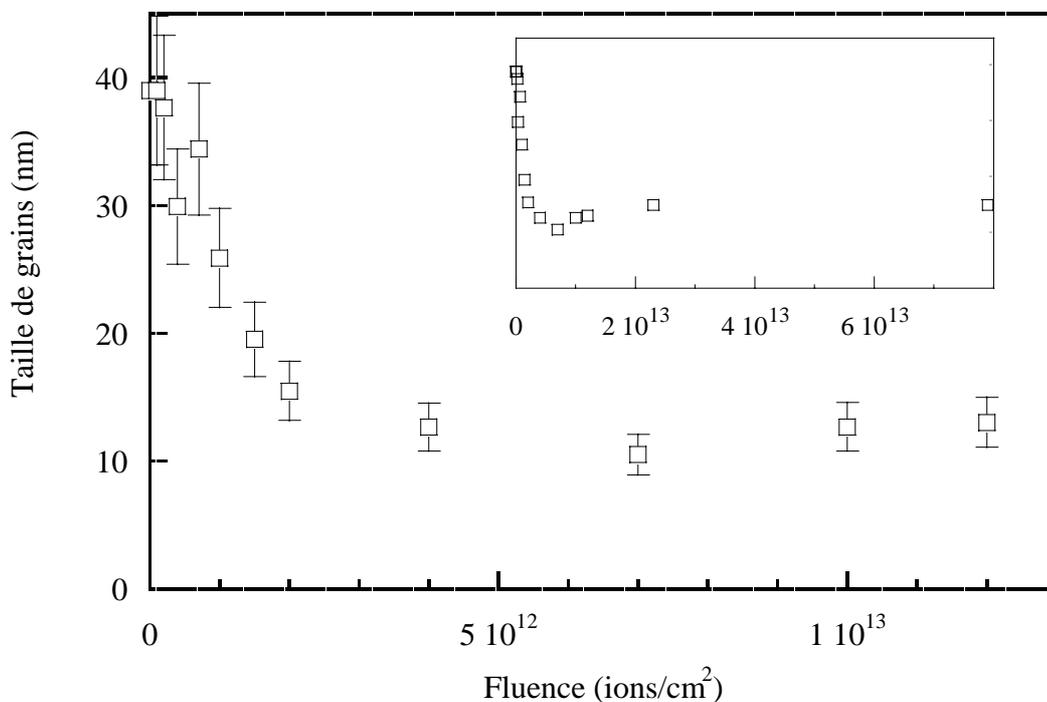


Figure IV-8 : Taille des grains de CaF_2 lors de l'irradiation avec des ions iode de 1,6 MeV/u ($S_x = 15,8$ keV/nm).

A.1.c. Irradiation de la poudre micrométrique

La Figure IV-9 présente l'évolution de la taille des grains de la poudre micrométrique en fonction de la fluence avec des ions plomb incidents de 4 MeV/u. Seuls sont représentés les points correspondant aux tailles de grains inférieures à 100 nm. Les autres points sont considérés comme aberrants puisqu'ils ne se situent pas dans le domaine de validité de la méthode des largeurs intégrales, comme décrit dans le chapitre précédent lors de la caractérisation de la poudre.

La taille initiale des grains était d'environ 5 μm en moyenne. L'irradiation semble bien avoir modifié cette taille. Il est difficile de dire si une saturation est atteinte et donc de déterminer une taille finale limite. Néanmoins, les valeurs obtenues (~ 50 nm) aux deux dernières fluences sont du même ordre de grandeur que la taille finale des poudres nanométriques (~ 15 nm), alors que les tailles initiales sont radicalement différentes.

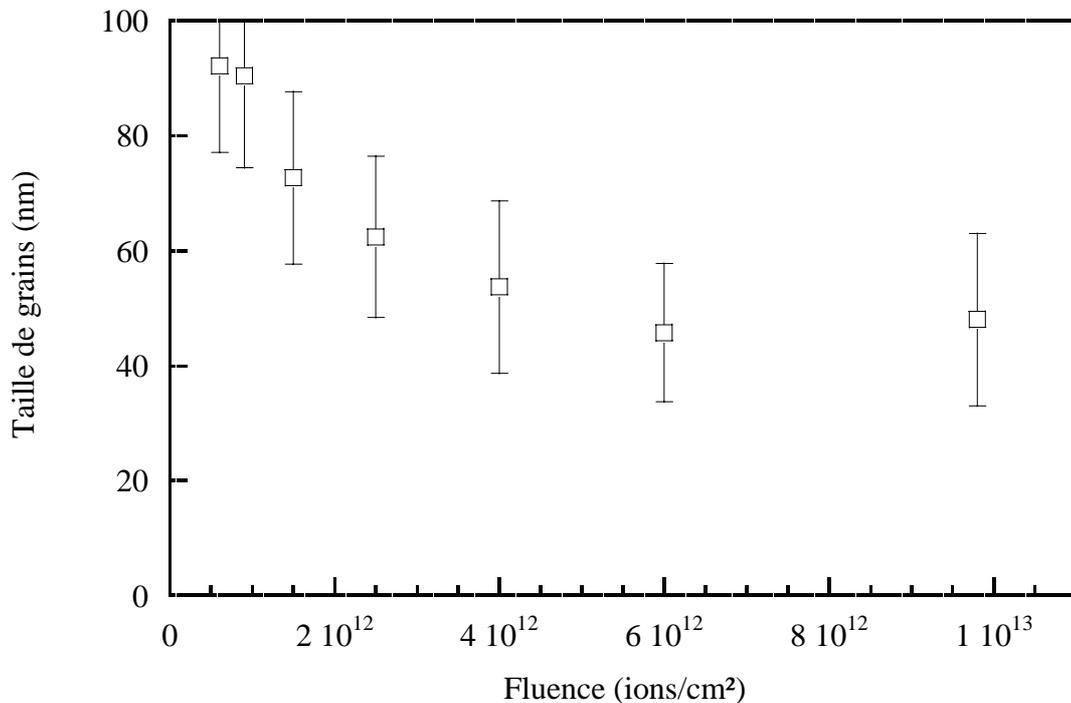


Figure IV-9 : Evolution de la taille en fonction de la fluence pour la poudre micrométrique avec des ions plomb de 4 MeV/u ($S_x = 31$ keV/nm).

A.1.d. Comparaison des différents résultats issus des mesures des largeurs

Cette conclusion sur les résultats de l'évolution de la largeur des pics traite séparément la décroissance initiale de la taille des grains et les valeurs finales.

1.d.1. Valeurs des pentes initiales

Pour les irradiations de poudres nanométriques, les tailles finales sont sensiblement les mêmes (environ 15 nm) indépendamment de la nature des ions. Cependant, la vitesse d'apparition de l'endommagement observé, c'est-à-dire l'efficacité de cassure de grains, est différente. Elle peut être comparée en déterminant la pente initiale des courbes décrivant l'évolution de la taille des grains avec la fluence. La Figure IV-10 retrace les différentes valeurs de cette pente initiale en fonction du pouvoir d'arrêt pour les différents ions.

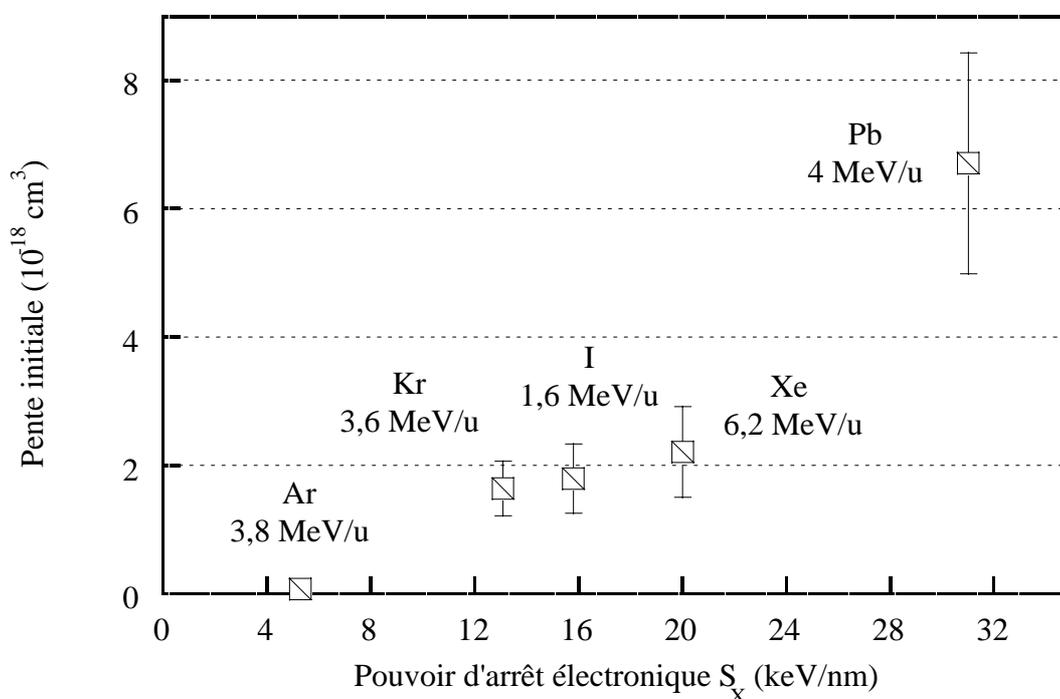


Figure IV-10 : Pente initiale de l'évolution de la taille de grains en fonction du pouvoir d'arrêt S_x pour les poudres de CaF_2 nanométriques.

Sur cette figure, les points semblent faire apparaître un seuil en pouvoir d'arrêt pour la cassure de grains. Plus précisément, il faut noter que la valeur correspondant à l'irradiation avec les ions Ar de 3,8 MeV/u avec un pouvoir d'arrêt de 5,3 keV/nm n'est pas nulle. Un changement a bien été observé lors de cette irradiation, même si sa vitesse d'apparition est bien inférieure aux autres. Si un seuil existe, ce point doit en être très proche.

1.d.2. Tailles à saturation

L'analyse des spectres de diffraction X nous suggère que l'élargissement observé des pics en fonction de la fluence peut s'expliquer par une cassure des grains. Cette hypothèse a été vérifiée directement par la microscopie électronique. Il serait maintenant intéressant de connaître plus précisément la signification de la taille à saturation, d'environ 15 nm, qui semble apparaître pour toutes les irradiations. Pourquoi les grains ne pourraient-ils pas être divisés au-delà ?

- 1- Lors de l'étude de l'irradiation aux ions lourds de l'oxyde d'étain par Berthelot et collaborateurs ^[Berthelot 00], la taille minimale observée par microscopie électronique est de 20 nm. Aucun grain plus petit n'est visible et les auteurs évoquent une évaporation totale du grain à partir de cette taille. "Les petits grains bombardés par plusieurs ions se morcellent en formant des zones de taille plus faible encore qui peuvent alors totalement disparaître sous l'impact d'un seul ion". Il n'est pas exclu que ce phénomène puisse se produire également durant l'irradiation de notre poudre et provoquer une saturation de la taille observée.
- 2- Une autre raison que l'on peut invoquer est liée à la limite de détection par la technique d'analyse par diffraction X. En effet, si les grains continuent d'être morcelés par les ions incidents, ils peuvent devenir invisibles à la diffraction X (perte de cohérence des domaines cristallins) et ne plus contribuer à l'élargissement des pics. Seuls les plus gros grains restent alors visibles.

Il semble donc que la cassure des grains de la poudre nanométrique se produit seulement lorsque le pouvoir d'arrêt électronique est supérieur à environ 5 ± 2 keV/nm. Aucune contrainte significative n'a pu être déterminée durant les analyses. Il est probable qu'elles ont été relaxées lors de l'éclatement du grain. Il est difficile de déterminer si les irradiations de poudre micrométrique suivent le même comportement car un seul point significatif est disponible. Néanmoins, un changement a été observé qui semble une tendance identique à celle de la poudre nanométrique.

A.2. Analyse de l'aire des pics

Dans cette partie, la valeur de l'aire des différents pics de diffraction est suivie en fonction de l'irradiation pour différents ions projectiles, en débutant avec le cas typique de l'irradiation avec les ions plomb.

A.2.a. Irradiation avec des ions plomb de la poudre nanométrique

La Figure IV-11 présente les valeurs de l'aire des quatre principaux pics du CaF₂ nanométrique lors de l'irradiation par des ions Pb de 4 MeV/u. Ces aires sont normalisées par rapport aux valeurs du spectre vierge et montrent, avec l'augmentation de la fluence, une décroissance non linéaire qui tend vers une saturation. La valeur des aires n'est pas représentée pour les autres pics pour cause de mauvaise statistique, bien que les points se répartissent autour de ceux représentés sur la figure. Pour chaque pic, l'ensemble des points peut être ajusté par une courbe exponentielle décroissante, pour symboliser le recouvrement des zones d'endommagement cylindriques (voir en annexe II pour la justification), de type :

$$Y = A e^{-\sigma\phi} + B$$

où A est l'aire relative perdue, σ la section efficace, ϕ la fluence et B l'aire relative à saturation.

Les résultats de cet ajustement sont regroupés dans le Tableau 8 avec une décroissance des aires A de $(17\pm 3)\%$ et une section efficace de $34\pm 10 \text{ nm}^2$. La décroissance de l'aire des pics observée par diffraction des rayons X correspond à une disparition de la structure initiale du CaF₂. Si l'on suppose que cette disparition se produit le long d'un cylindre axé sur le passage de l'ion, le rayon de ce cylindre est de $3,3\pm 0,5 \text{ nm}$. 17 % de la structure du CaF₂ a donc disparu le long de tous les cylindres irradiés.

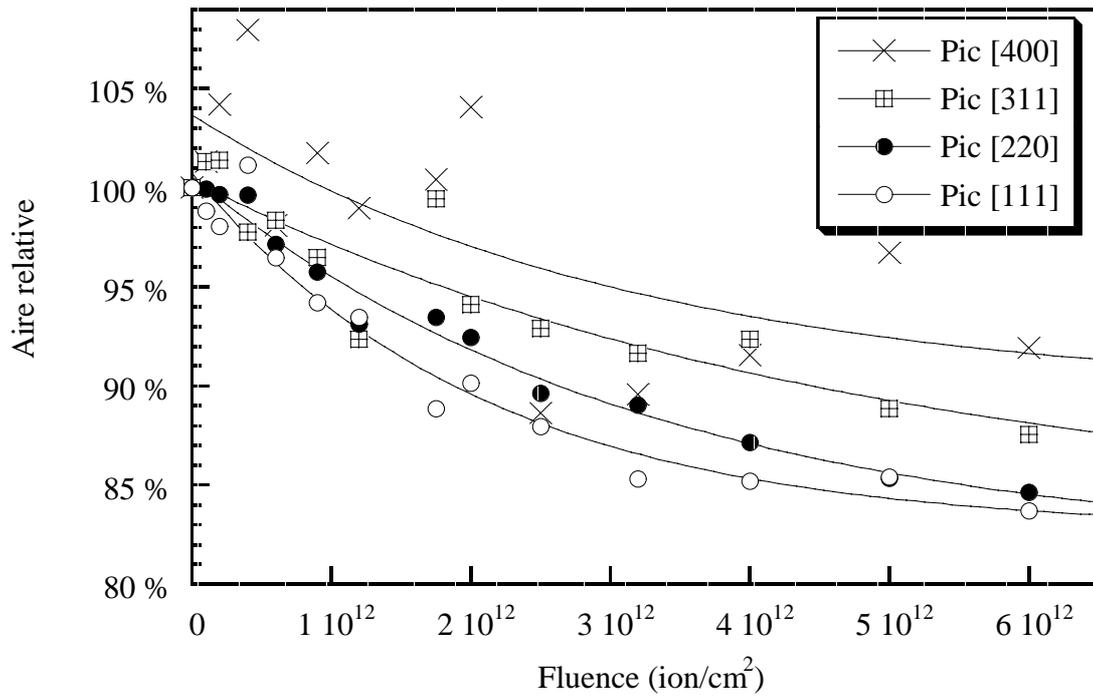


Figure IV-11 : Evolution de l'aire relative des quatre pics de CaF_2 irradié avec des ions plomb de 4 MeV/u ($S_x = 31 \text{ keV/nm}$) et ajustement des points par la courbe exponentielle définie dans le texte.

Courbe d'ajustement :
 $Y = A \exp(-\sigma \phi) + B$

	Pic [111]	Pic [220]	Pic [311]	Pic [400]
Section efficace (nm^2) σ	48 ± 12	31 ± 7	21 ± 18	32 ± 30
Décroissance relative (%) A	18 ± 3	19 ± 3	17 ± 10	15 ± 10
Aire relative finale (%) B	83 ± 2	82 ± 2	83 ± 8	89 ± 10

Tableau 8 : Paramètres ajustés sur les points expérimentaux pour la décroissance de l'aire des pics lors de l'irradiation avec des ions Pb de 4 MeV/u ($S_x = 31 \text{ keV/nm}$).

A.2.b. Cas de l'irradiation avec des ions iode

Certains échantillons ont été irradiés au Vivitron de Strasbourg avec des ions iode de 1,6 MeV/u à des fluences pouvant atteindre $7,9 \times 10^{13}$ I/cm² et ont été analysés un mois après, ex-situ. Sur la Figure IV-12, les symboles vides indiquent les variations de l'aire en fonction de l'orientation d'une pastille vierge par rapport au faisceau X. Les symboles pleins superposés représentent les mêmes mesures dans le cas d'un échantillon irradié à la fluence de $7,9 \times 10^{13}$ I/cm². Seules sont représentées les valeurs des trois premiers pics de diffraction du CaF₂. Aucune différence notable concernant l'aire des pics ne semble apparaître entre les mesures antérieures et postérieures à l'irradiation, contrairement à l'analyse effectuée sur la largeur des mêmes pics.

Les mêmes mesures effectuées sur 12 échantillons irradiés à des fluences plus faibles ne montrent aucune différence avec le matériau vierge supérieure à 4 %. La fluence maximale atteinte est importante ($7,9 \times 10^{13}$ I/cm²), le matériau a reçu presque 1 impact par nm². Ces échantillons de CaF₂, analysés ex-situ, ne semblent donc pas montrer de changement dans la proportion de structure cristalline observée par diffraction X alors que l'évolution des largeurs indiquait une cassure des grains sur les mêmes spectres de diffraction.

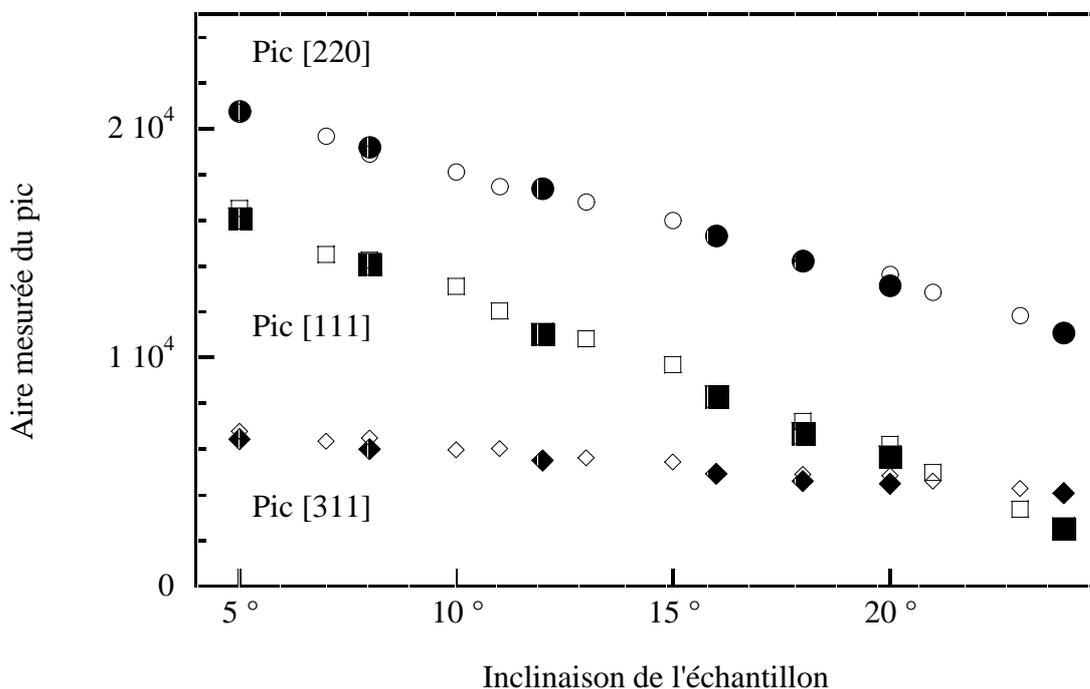


Figure IV-12 : Evolution de l'aire des pics pour différentes orientations par rapport au faisceau de rayons X du CaF₂ : échantillon vierge (symboles vides), échantillon irradié avec des ions iode de 1,6 MeV/u ($S_x = 15,8$ keV/nm) à $7,9 \times 10^{13}$ I/cm² (symboles pleins).

A.2.c. Autres irradiations

L'irradiation avec les ions xénon correspond à un pouvoir d'arrêt légèrement supérieur à celui des ions iode. La répartition des points indique une décroissance des valeurs de l'aire relative lorsque la fluence augmente (Figure IV-13), comme dans le cas de l'irradiation avec des ions plomb.

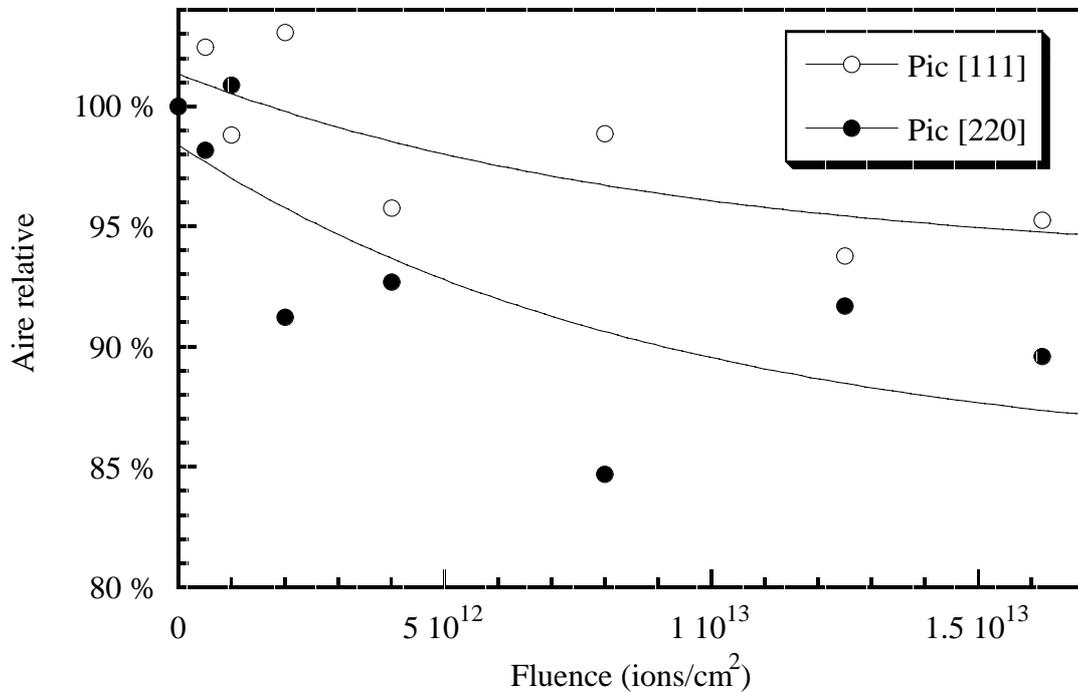


Figure IV-13 : Evolution de l'aire relative des pics du CaF_2 irradié avec des ions xénon de 6,2 MeV/u ($S_x = 20 \text{ keV/nm}$).

La même analyse pour des ions incidents au pouvoir d'arrêt inférieur à celui des ions iode (Kr et Ar sur la Figure IV-14) indiquent également un léger changement. Néanmoins, avec des barres d'erreur de l'ordre de 5 %, cette variation pourrait être attribuée à une fluctuation statistique.

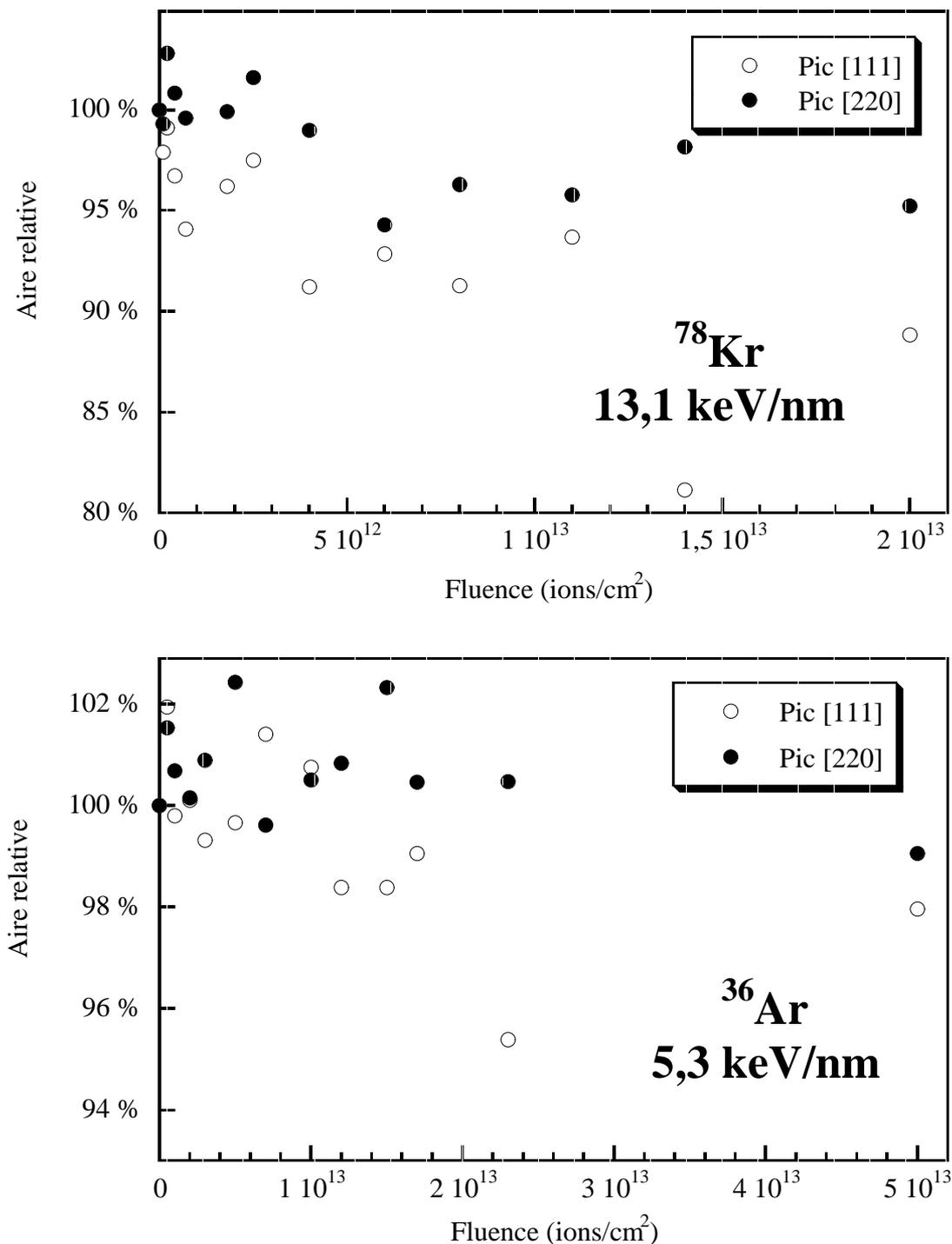


Figure IV-14 : Evolution de l'aire relative des pics du CaF_2 irradié : en haut avec des ions krypton de $3,6 \text{ MeV/u}$ ($S_x = 13,1 \text{ keV/nm}$) ; en bas avec des ions argon de $3,8 \text{ MeV/u}$ ($S_x = 5,3 \text{ keV/nm}$).

Pour l'irradiation du CaF_2 micrométrique avec des ions plomb (Figure IV-15), les points sont ajustés avec la même courbe que celle utilisée pour la poudre nanométrique. La section efficace σ est estimée à $23 \pm 13 \text{ nm}^2$ et la proportion d'aire disparue à saturation A à $(20 \pm 10) \%$. Même si l'erreur est importante, ces résultats semblent similaires à ceux de la poudre nanométrique irradiée avec le même type d'ions. De la même manière que pour la variation de la taille des grains, le phénomène de disparition de la structure cristallographique n'est donc pas, a priori, liée à une taille de grain initiale.

Pour les autres irradiations de la poudre micrométrique, aucun changement significatif n'a été observé.

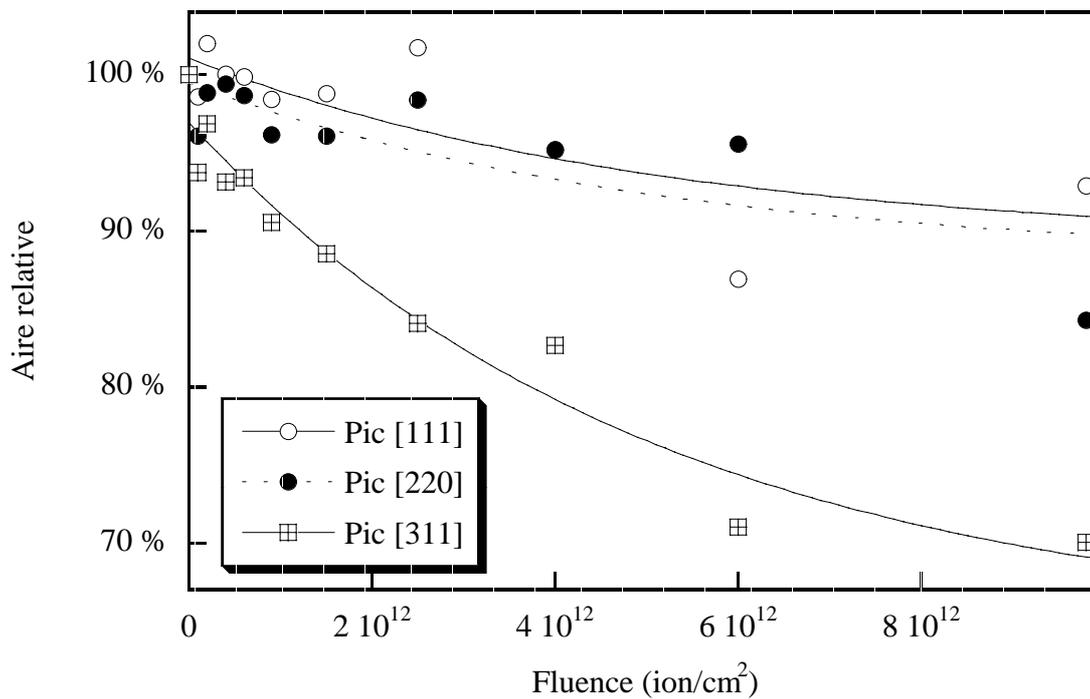


Figure IV-15 : Evolution de l'aire relative des pics du CaF_2 micrométrique irradié avec des ions plomb de 4 MeV/u ($S_X = 31 \text{ keV/nm}$).

A.2.d. Comparaison des différents résultats de variation des aires

L'évolution de l'aire des pics avec l'irradiation n'est pas toujours aussi nette que pour le cas de la courbe des ions plomb. Lorsque les points sont répartis de manière plus fluctuante, l'ajustement par une courbe exponentielle est moins justifié car la saturation n'est pas forcément visible. Le paramètre utilisé pour comparer les différentes irradiations sera donc la valeur de la pente initiale décroissante des courbes. (Figure IV-16).

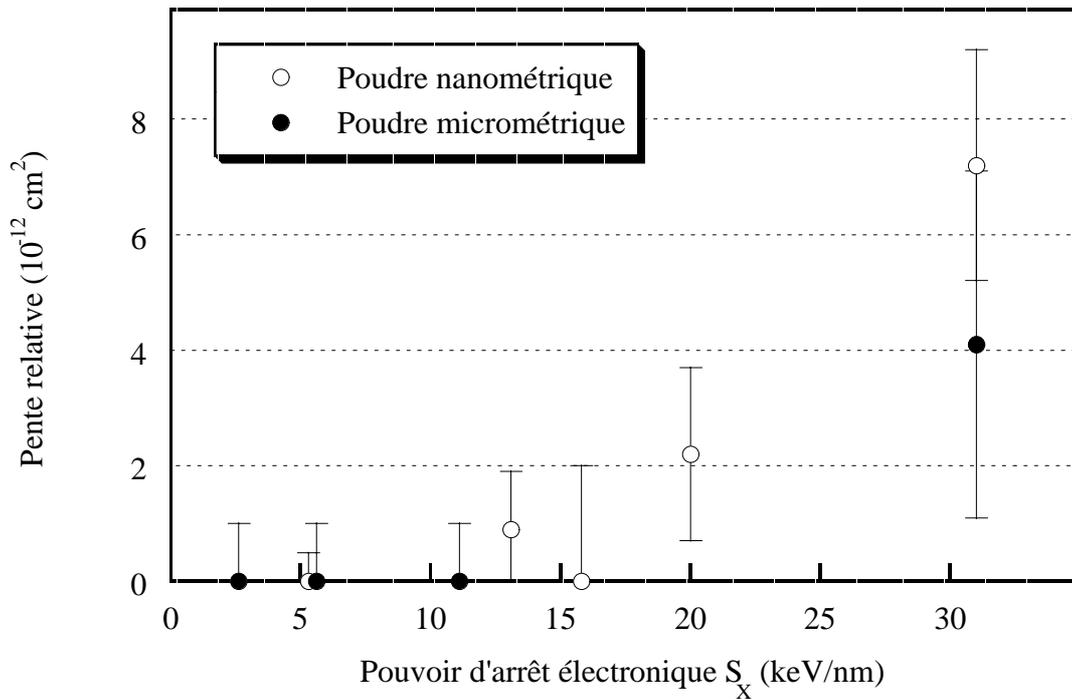


Figure IV-16 : Pentés initiales de décroissance de l'aire des pics pour les différents pouvoirs d'arrêt dans le CaF_2 nanométrique (symboles vides) et micrométrique (symboles pleins).

Pour les échantillons de CaF_2 nanométriques et micrométrique, la décroissance de l'aire des pics n'est clairement discernable que pour des pouvoirs d'arrêt supérieurs à $13 \pm 3 \text{ keV/nm}$ et traduit une disparition de la structure du CaF_2 . Les deux principales questions relatives à ces observations sont :

- Qu'est devenue la structure qui n'est plus visible par la diffraction X ?

Nous n'avons pas décelé, dans les spectres de diffraction, l'apparition d'une nouvelle phase cristalline ou des élargissements caractéristiques de l'amorphisation. Ces résultats ne sont pas surprenants car ils sont en conformité avec le fait que CaF_2 n'est pas un matériau amorphisable et qu'aucune autre phase cristalline n'est attendue.

- Quelle est la signification de la saturation ?

Il semble que, même après une très longue irradiation, il subsiste toujours entre 70 et 90 % de la structure initiale alors que l'épaisseur détectée par les X est nettement supérieure au parcours des ions et n'englobe donc pas de zone non irradiée. Le phénomène de pulvérisation ne peut pas expliquer ce comportement car il nécessiterait des taux de pulvérisation supérieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux habituellement constatés.

Une réponse à ces diverses questions sera apportée dans la discussion finale.

A.3. Conclusion sur l'ensemble des résultats de diffraction X

L'analyse de la largeur et de l'aire des pics nous a permis de mettre en évidence un changement induit par l'irradiation aux ions lourds. L'élargissement des pics est interprété comme une cassure des grains irradiés alors que la décroissance des aires traduit une perte de la structure initiale de CaF₂. En revanche, aucune variation significative du paramètre de maille n'a pu être observée. De plus, tous les pics de diffraction réagissent de manière similaire avec l'augmentation de la fluence, ce qui exclut des effets spécifiques de l'orientation des grains ou l'apparition d'une phase cristalline différente.

En complément, nous avons comparé les effets induits par les ions lourds pour deux tailles de grains différentes (nanométriques et micrométriques). Lors d'une irradiation à fort pouvoir d'arrêt (31 keV/nm pour des ions plomb de 4 MeV/u), les résultats se sont révélés similaires pour la disparition de la structure. En ce qui concerne la cassure des grains, elle a lieu pour les deux types de poudre mais, les conditions initiales étant différentes, une comparaison quantitative ne peut être effectuée.

Considérons plus précisément les résultats de l'irradiation au plomb de la poudre nanométrique : pour une fluence de 10^{12} ions/cm², la valeur de la largeur des pics atteint une saturation alors que les aires des mêmes pics décroissent toujours. Ceci laisse supposer que deux mécanismes d'endommagement distincts sont responsables des changements observés, le mécanisme de cassure de grains ayant une efficacité plus grande que celui conduisant à une disparition de la structure initiale.

Ce double mécanisme d'endommagement semble également se traduire par l'existence de deux seuils différents aux alentours de 5 ± 2 et 13 ± 3 keV/nm pour l'apparition des phénomènes respectifs de cassure de grains et de disparition de la structure d'origine.

B. La profilométrie de surface

L'analyse par profilométrie de la surface d'un échantillon monocristallin permet de déterminer le gonflement induit par l'irradiation. La Figure IV-17 présente la variation de la hauteur moyenne ΔL en fonction de la fluence pour différentes irradiations. Le gonflement mesuré augmente initialement avec le nombre de particules incidentes pour saturer aux fortes fluences.

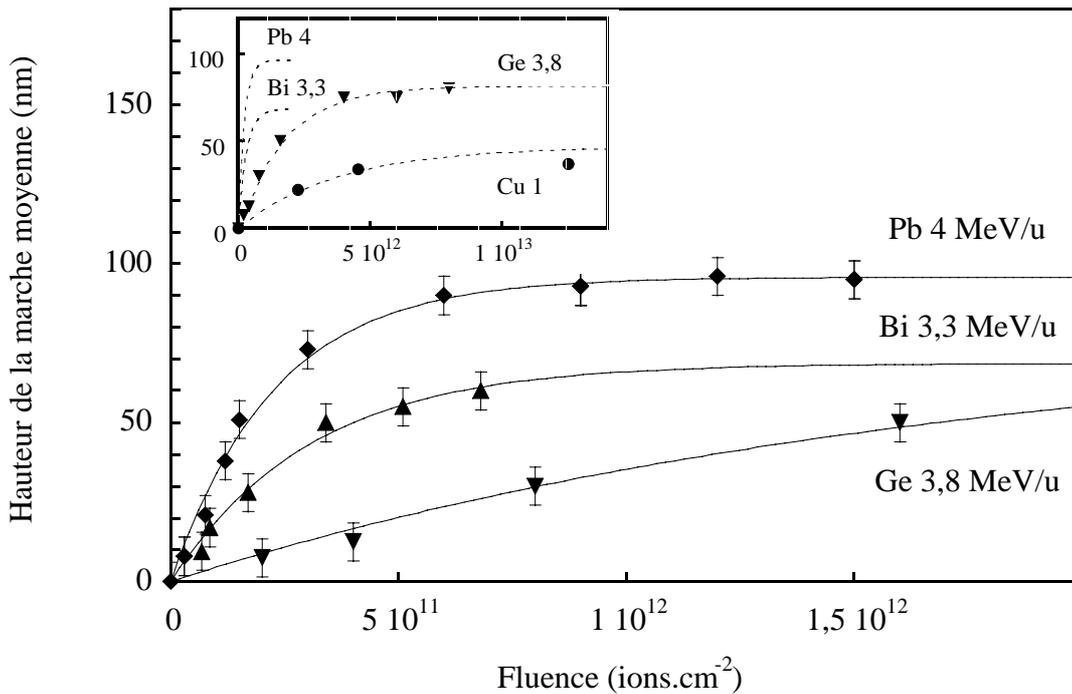


Figure IV-17 : Evolution de la hauteur de marche moyenne ΔL en fonction de la fluence pour différentes irradiations (Pb de 4 MeV/u, $\langle S_e \rangle = 23,8$ keV/nm, Bi de 3,3 MeV/u, $\langle S_e \rangle = 22,2$ keV/nm, Ge de 3,8 MeV/u, $\langle S_e \rangle = 9,6$ keV/nm et Cu de 1 MeV/u, $\langle S_e \rangle = 6,3$ keV/nm).

La vitesse d'apparition du gonflement ainsi que sa valeur à saturation ΔL_{max} varient en fonction de la nature des ions incidents. L'évolution de ces deux paramètres en fonction de l'irradiation est analysée séparément dans la suite de cette section. Nous supposons, pour l'instant, que le gonflement se produit a priori de manière identique sur l'ensemble du parcours de l'ion. Dans ces conditions, la comparaison entre les différents résultats peut s'effectuer en fonction du pouvoir d'arrêt moyen $\langle S_e \rangle$ (énergie totale divisée par le parcours R_p).

B.1. Valeur du gonflement à saturation

Le maximum mesuré pour la hauteur de la marche lors des différentes analyses est d'environ 200 nm pour une irradiation avec des ions Bi de 9 MeV/u. Au-delà, l'échantillon se craquelle de manière significative en surface et la mesure devient compliquée.

Dans le cas de l'irradiation avec des ions plomb, présentée sur la Figure IV-17, un gonflement à saturation ΔL_{max} de 96 nm par rapport à une épaisseur irradiée R_p de 35 μm correspond à une diminution de 0,27 % de la densité du matériau, pour un pouvoir d'arrêt moyen $\langle S_e \rangle$ de 23,8 keV/nm. De même, pour les ions Bi de 3,3 MeV/u, un gonflement maximal de 68 nm pour un parcours de 31 μm correspond à une diminution de densité de 0,22 %.

La Figure IV-18 présente le gonflement à saturation, normalisé par le parcours de l'ion, en fonction du pouvoir d'arrêt moyen. Sa valeur augmente brutalement entre 4 et 10 keV/nm. Pour les pouvoirs d'arrêt supérieurs, la grande majorité des points se situent autour d'une valeur de $(0,27 \pm 0,03)$ %.

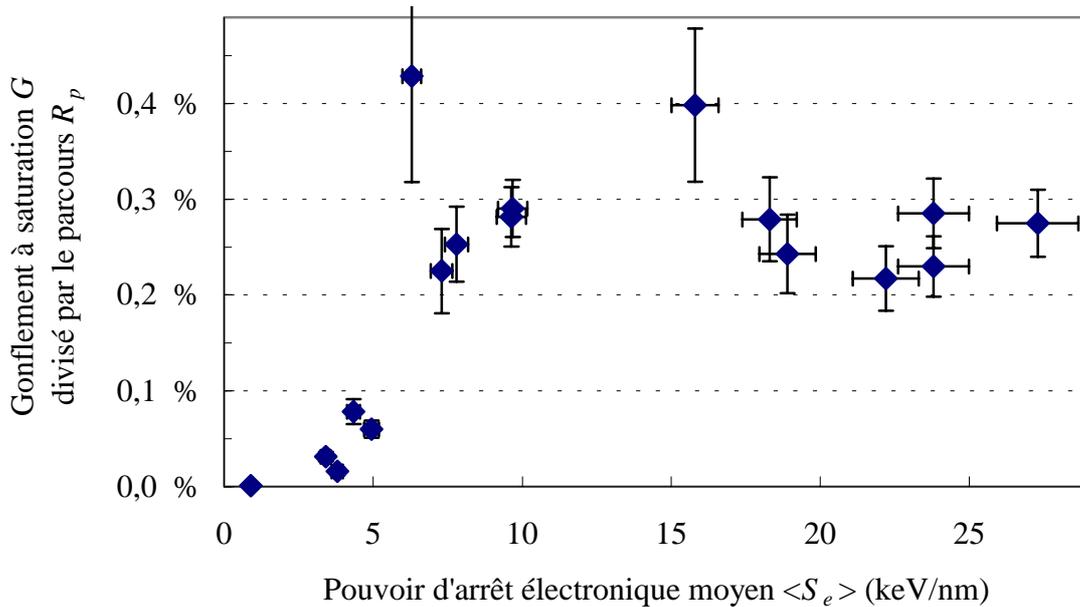


Figure IV-18 : Variation de densité (en valeur absolue) entre le matériau vierge et le matériau irradié en fonction du pouvoir d'arrêt moyen.

La saturation des courbes exponentielles avec la fluence (Figure IV-17) témoigne du recouvrement des traces provoquant le gonflement. La valeur de cette saturation renseigne sur la différence de densité entre le CaF_2 vierge et le CaF_2 irradié. En effet, en supposant que le

gonflement se produit de manière identique le long d'une grande partie R_e ($\sim R_p$) du parcours des ions, on peut écrire:

$$\frac{\Delta L_{max}}{R_e} = \frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta V}{V} = \frac{\rho_{vierge} - \rho_{irradié}}{\rho_{vierge}}.$$

Les paramètres V et ρ représentent respectivement le volume et la densité de la zone irradiée de l'échantillon. L'hypothèse effectuée ici est que l'expansion volumique n'apparaît que dans la direction de la mesure, comme cela a été observé dans le SiO₂ quartz (K. Schwartz, communication privée).

Lors de l'analyse précédente décrite sur la Figure IV-18, le paramètre R_e a été pris égal au parcours R_p des ions. Grâce aux points de pouvoirs d'arrêt inférieurs à 10 keV/nm, un seuil pour le gonflement a pu être situé entre 3 et 6 keV/nm. Néanmoins, l'incertitude sur cette valeur peut être réduite grâce à une analyse plus précise des résultats de gonflement dans cette zone de pouvoir d'arrêt. L'hypothèse de départ basée sur l'utilisation d'un pouvoir d'arrêt moyen doit être affinée. En effet, le pouvoir d'arrêt d'un ion n'est pas constant au cours de son ralentissement dans la matière et se situe nécessairement au- dessous du seuil de gonflement vers la fin de son parcours. Si l'on considère que le gonflement ne peut apparaître que dans la partie du trajet où ce seuil est dépassé (voir Figure IV-19), le facteur R_e n'est alors plus égal au parcours R_p et doit donc être recalculé.

En supposant que, lorsque le seuil est dépassé, le gonflement relatif ne varie pas avec le ralentissement électronique (voir la partie droite de la Figure IV-18) et qu'il est de 0,27 %, on peut estimer l'épaisseur effective R_e à partir de la valeur du gonflement à saturation ΔL_{max} :

$$R_e = \frac{\Delta L_{max}}{0,0027}$$

Le programme TRIM 95 ^[Biersack 80] fournit les valeurs du pouvoir d'arrêt en fonction de la position de l'ion dans le matériau. Le seuil S_g de gonflement est alors déterminé, comme le représente la Figure IV-19, en cherchant, dans le matériau, les deux positions de l'ion séparées d'une distance R_e et de pouvoir d'arrêt identique.

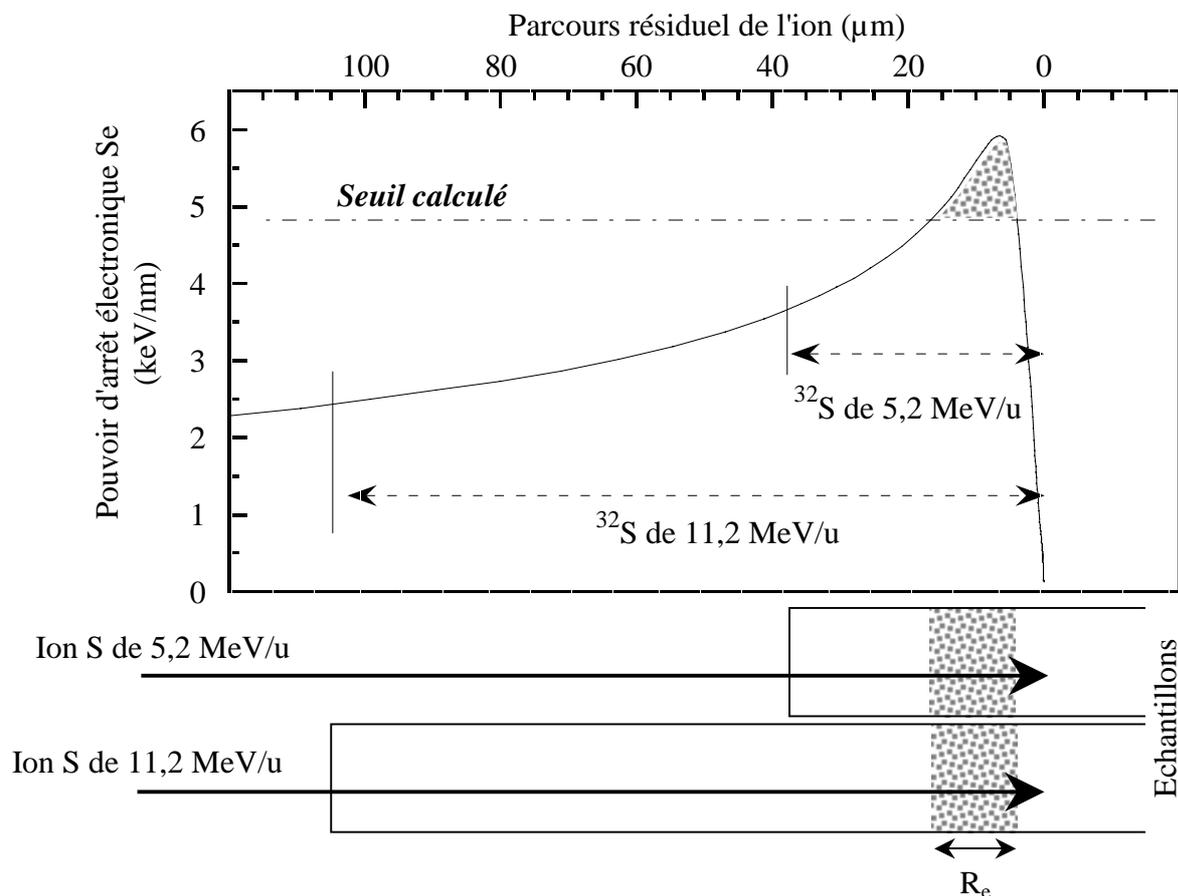


Figure IV-19 : Pouvoir d'arrêt électronique d'un ion soufre en fonction du parcours résiduel. Le gonflement n'apparaît dans l'échantillon que sur une épaisseur R_e où le seuil S_g est dépassé.

Pour le cas de l'irradiations avec des ions S, deux énergies différentes ont été utilisées (5,2 MeV/u et 11,2 MeV/u). Les deux valeurs de gonflement maximal mesurées sont similaires (30 ± 4 nm et 33 ± 4 nm respectivement) et donnent lieu à des épaisseurs de gonflement effectif R_e extrêmement proches (respectivement 11 ± 2 μm et 12 ± 2 μm). En se référant à la courbe du pouvoir d'arrêt du soufre dans le CaF_2 représentée sur la Figure IV-19, on trouve que ces deux valeurs correspondent à un seuil de $4,8 \pm 1$ keV/nm. La zone de ralentissement parcourue par l'ion pour passer de 11,2 à 5,2 MeV/u ne contribue pas au gonflement car le pouvoir d'arrêt y est toujours inférieur à 3,5 keV/nm.

Le cas de l'irradiation avec les ions Ar est similaire à celui du soufre. Cette fois-ci, les énergies sont de 6,3 et 13,6 MeV/u. La valeur du gonflement à saturation est comparable (27 ± 3 nm et 20 ± 5 nm) dans les deux cas et mène à un seuil de $6,0 \pm 1$ keV/nm.

Ion	Energie (MeV/u)	Pouvoir d'arrêt moyen $\langle S_e \rangle$ (keV/nm)	Gonflement maximum ΔL_{max} (nm)	Nouveau parcours R_e (μm)	Seuil déduit S_g (keV/nm)
^{32}S	5,2	4,4	30 \pm 4	11 \pm 2	4,8\pm1
	11,2	3,4	33 \pm 4	12 \pm 2	
^{36}Ar	6,3	5,0	27 \pm 3	10 \pm 2	6,0\pm1
	13,6	3,8	20 \pm 5	7 \pm 3	

Tableau 9 : Détermination du seuil de gonflement d'après le calcul de l'épaisseur.

Les valeurs calculées du seuil S_g pour ces deux types d'ions sont reportées dans le Tableau 9. Ces mesures donnent finalement un seuil situé à 5,4 \pm 0,7 keV/nm pour le gonflement. Cette valeur correspond bien à l'endroit d'inflexion de la courbe sur la Figure IV-18, même si cette figure considère des pouvoirs d'arrêt moyens alors que ce seuil est une valeur précise.

La Figure IV-20-a montre l'évolution du pouvoir d'arrêt pour le ralentissement d'un ion oxygène dans le CaF₂. Celui-ci ne dépasse jamais 3 keV/nm, ce qui est bien en deçà du seuil de gonflement précédemment déterminé. Le parcours de l'ion dans le matériau pour une énergie initiale de 13,6 MeV/u est très important (240 μm). Les échantillons irradiés jusqu'à des fluences de 2 \times 10¹⁴ particules/cm² n'ont révélé aucune différence à la surface. Le balayage de la surface dans le cas de l'irradiation la plus longue ne révèle aucune marche significative (Figure IV-20-b). Etant donné l'incertitude apportée par l'état de cette surface, le gonflement est, s'il a lieu, inférieur à 5 nanomètres. Le changement de densité correspondant serait de l'ordre de 10⁻⁵. Ceci nous permet de considérer que le gonflement est négligeable, voire nul. Ces données sont donc cohérentes avec la valeur déterminée pour le seuil.

Pour les pouvoirs d'arrêt supérieurs à 7 keV/nm, la majorité du ralentissement de l'ion s'effectue avec un pouvoir d'arrêt bien supérieure au seuil de gonflement de 5,4 keV/nm (cas du Pb sur la Figure IV-21). L'existence de ce seuil influence donc peu la valeur du gonflement finalement mesuré en surface et on peut considérer dans ce cas que l'ensemble du parcours de l'ion est utile au processus de gonflement ($R_e \approx R_p$).

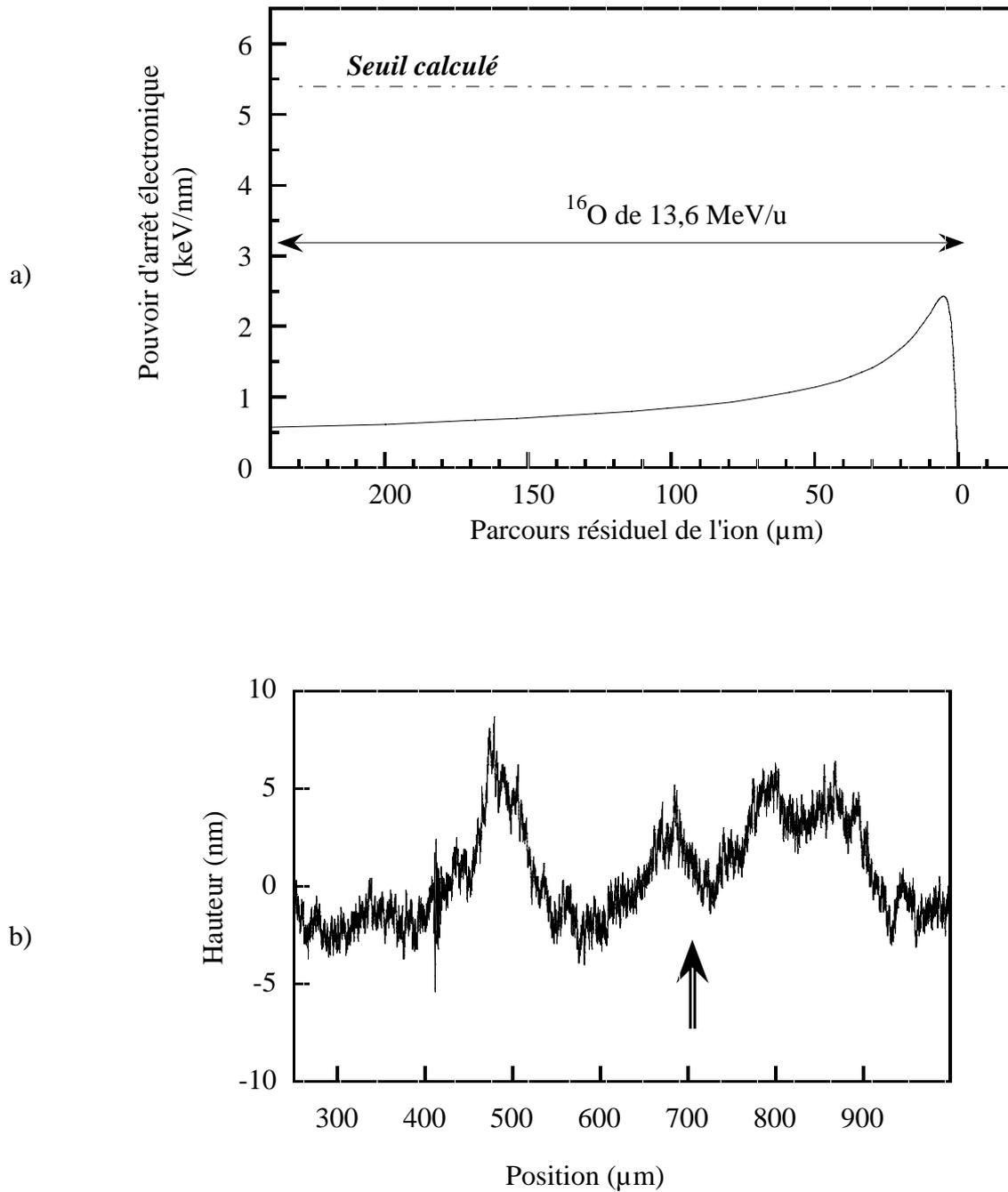


Figure IV-20 : Dans le CaF_2 irradié par des ions oxygène de 13,6 MeV/u :

a) Pouvoir d'arrêt lors du ralentissement : tout le parcours s'effectue sous le seuil calculé.

b) La mesure ne révèle rien de significatif à l'interface vierge/irradié (flèche).

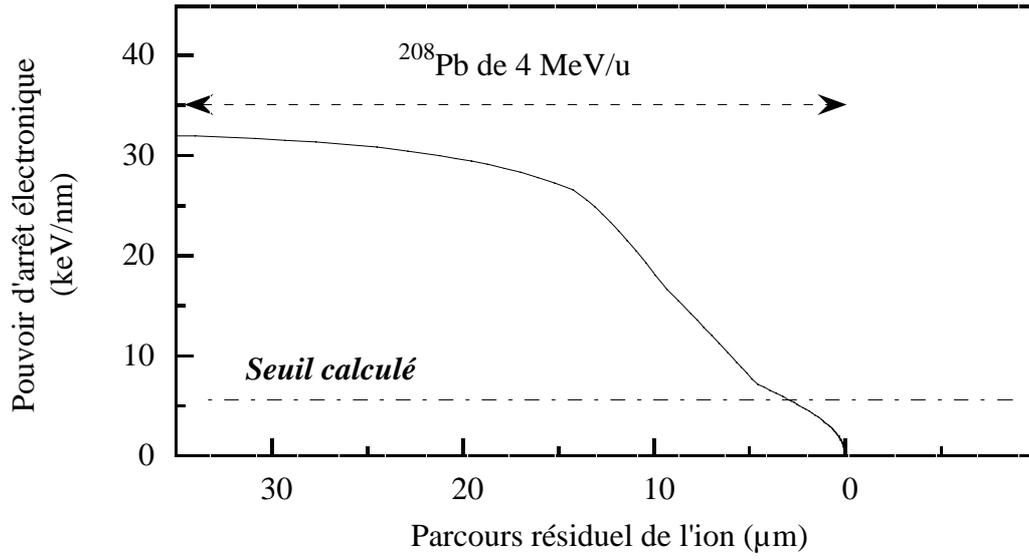


Figure IV-21 : Pouvoir d'arrêt lors du ralentissement dans le CaF_2 d'ions plomb de 4 MeV/u en fonction du parcours résiduel.

B.2. Détermination de la pente initiale

Les irradiations ne peuvent plus être comparées en fonction du pouvoir d'arrêt moyen puisque le gonflement ne se produit pas sur l'ensemble du parcours. Pour cette raison, un pouvoir d'arrêt corrigé est déterminé en divisant l'énergie perdue sur la zone de gonflement par le parcours effectif R_e . Par exemple, pour l'irradiation avec des ions Ni^{58} d'énergie spécifique 2,3 MeV/u, l'énergie totale était initialement de 133 MeV, perdue sur 17 μm . Le pouvoir d'arrêt moyen était donc $133 \text{ MeV}/17 \mu\text{m} = 7,8 \text{ keV/nm}$. En considérant maintenant un seuil de 5,4 keV/nm, le gonflement se produit sur 13 μm du parcours de l'ion et l'énergie perdue sur cette épaisseur est de 124 MeV. Le pouvoir d'arrêt moyen corrigé est alors de $124/13 = 9,5 \text{ keV/nm}$.

En normalisant la hauteur de la marche par le parcours de gonflement effectif R_e , la Figure IV-22 montre l'évolution du gonflement en fonction de la fluence. La vitesse d'apparition augmente avec le pouvoir d'arrêt des ions incidents.

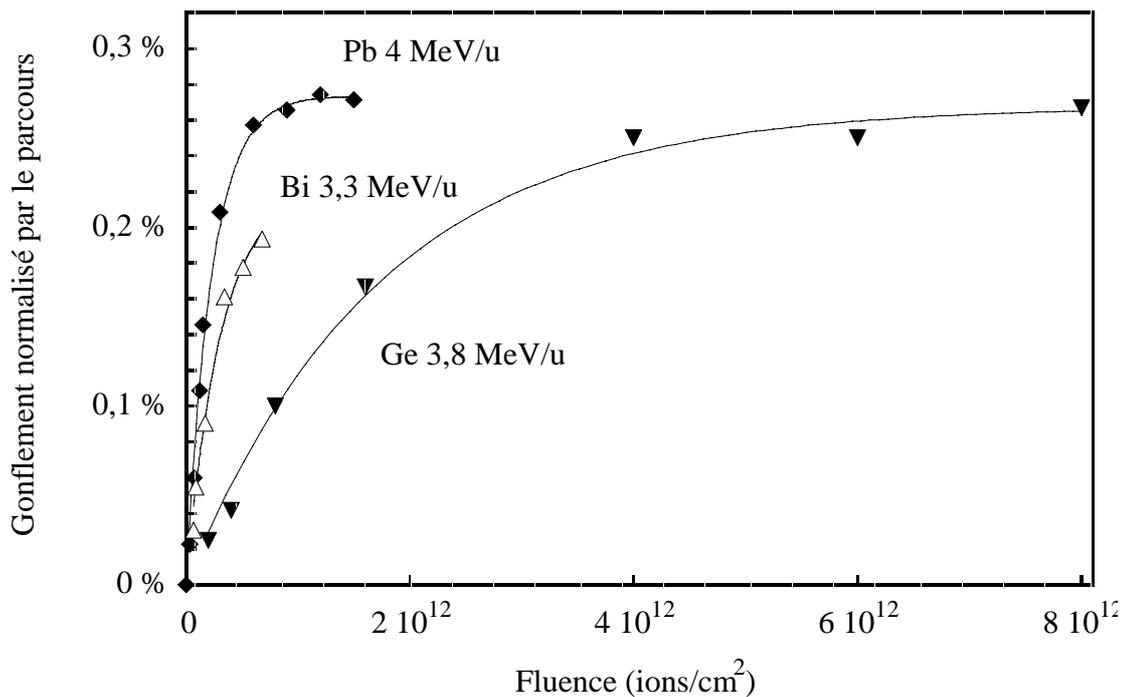


Figure IV-22 : Gonflement normalisé par le parcours effectif R_e en fonction de la fluence. Les pouvoirs d'arrêt moyens corrigés sont respectivement pour les ions Ge, Bi et Pb de 11, 22,2 et 23,8 keV/nm.

La pente initiale, normalisée par le parcours effectif R_e de l'ion, est représentée sur la Figure IV-23 en fonction du pouvoir d'arrêt moyen corrigé. On remarque que l'augmentation de cette pente au-dessus du seuil de 5,4 keV/nm n'est pas linéaire.

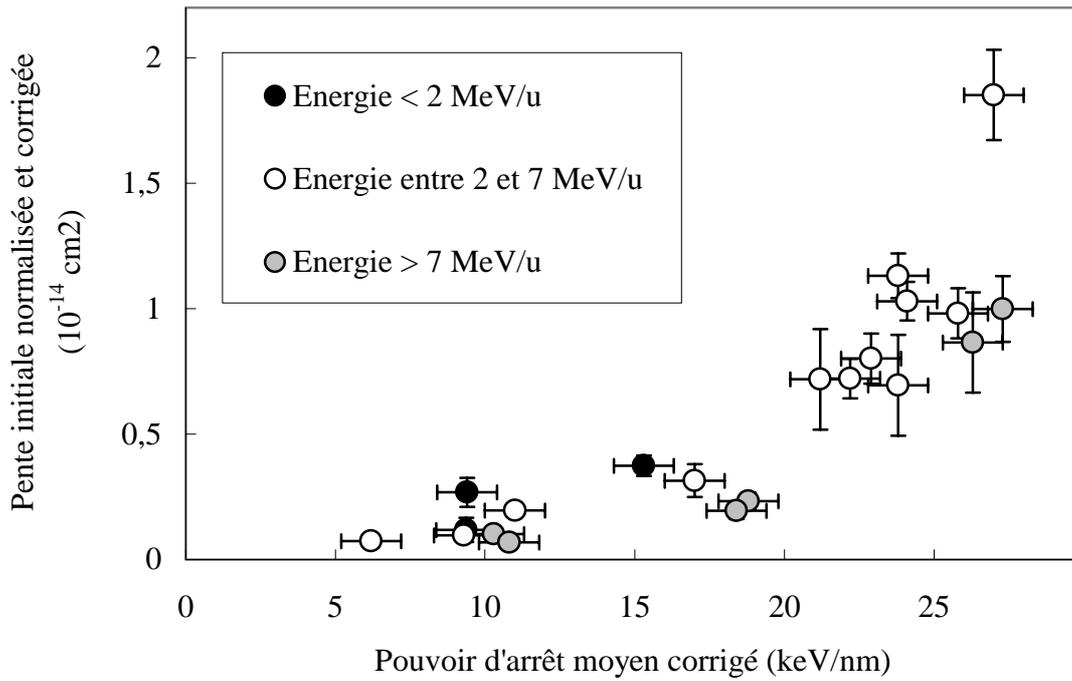


Figure IV-23 : Efficacité d'apparition du gonflement (normalisée par R_e) en fonction du pouvoir d'arrêt moyen corrigé.

De plus, toutes les irradiations devaient être initialement effectuées avec des ions de vitesse comparables, mais cela n'a pas été toujours réalisable. Les énergies spécifiques des différentes irradiations varient entre 1 et 15 MeV/u. Deux limites à 2 et à 7 MeV/u permettent alors de différencier trois zones distinctes. Cette séparation des ions en fonction de leur vitesse paraît indiquer une certaine dépendance du gonflement vis-à-vis de ce paramètre (Figure IV-23) : pour un pouvoir d'arrêt donné, le gonflement semble se manifester avec une plus grande efficacité lorsque la vitesse est plus faible. Toutefois, il est difficile d'aller plus loin dans l'analyse de cet effet par des expériences de gonflement dans des matériaux massifs. En effet, dans ce cas, ce phénomène est inévitablement atténué par le fait que le gonflement est intégré sur tout le parcours.

B.3. Conclusion sur les résultats de profilométrie

La différence de marche apparaissant à l'interface CaF₂ vierge/CaF₂ irradié a été mesurée après irradiation avec des ions de diverses énergies et à diverses fluences. Les analyses font apparaître qu'un gonflement se produit dans le matériau lorsque le pouvoir d'arrêt des ions incidents est supérieur à $5,4 \pm 0,7$ keV/nm. Ce gonflement est corrélé à une diminution de densité de $(0,27 \pm 0,03)$ % entre le matériau irradié et le matériau vierge. Pour des irradiations avec des ralentissements au-dessous de ce seuil, aucun gonflement n'a pu être décelé. Par ailleurs, pour un pouvoir d'arrêt au-dessus de ce seuil, le gonflement semble se manifester avec une plus grande efficacité pour les ions ayant de faibles vitesses.

C. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation (RBS-C)

L'analyse par RBS en canalisation permet d'estimer le désordre dans la structure cristalline de l'échantillon sur environ 300 nm. Le désordre engendré par l'irradiation sur l'arrangement atomique peut ainsi être estimé par comparaison avec le matériau vierge.

La fraction de désordre F_d est reproduite sur la Figure IV-24 en fonction de la fluence pour une irradiation de CaF_2 avec des ions Bi de 3,3 MeV/u et des ions Pb de 4 MeV/u. Le désordre augmente avec la fluence pour saturer ensuite à une valeur voisine de 40 ou 50 %

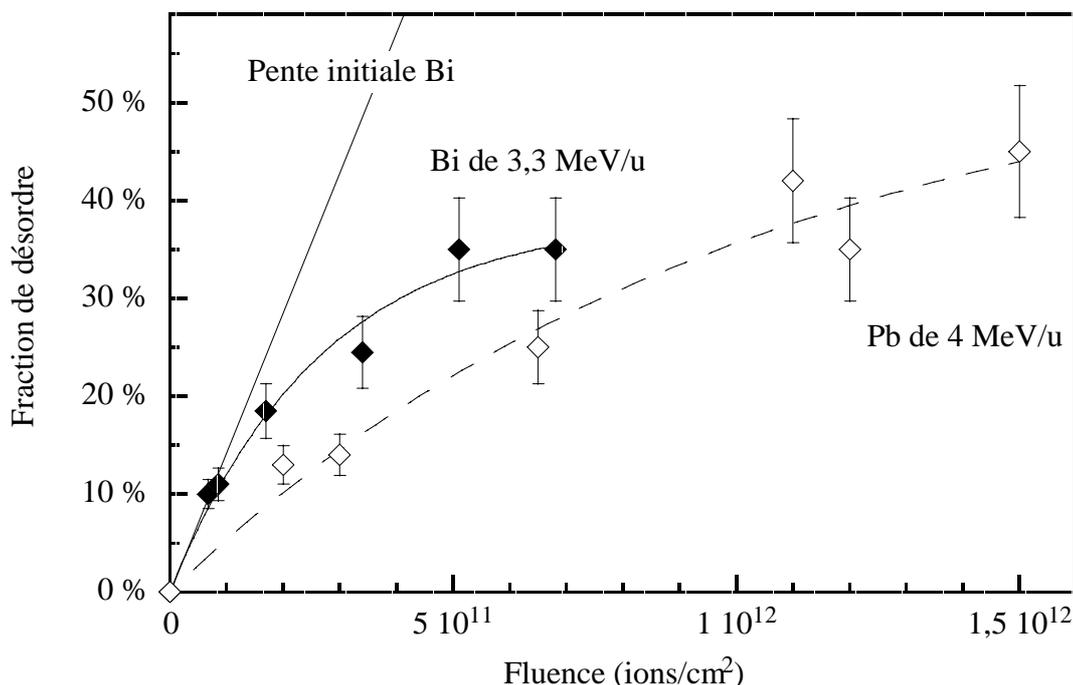


Figure IV-24 : Evolution de la fraction désordonnée en fonction de la fluence pour des ions bismuth de 3,3 MeV/u ($S_e = 31,1 \text{ keV/nm}$) et des ions plomb de 4 MeV/u ($S_e = 32 \text{ keV/nm}$) (les courbes servent de guide pour les yeux et permet d'extraire la pente initiale).

Il est important de noter que l'analyse ne considère que le sous-réseau cationique des atomes de calcium. Celui-ci est peu affecté par un phénomène de radiolyse, tel que celui qui apparaît lors d'une irradiation avec des électrons ou des gammas, par exemple. Pourtant, les modifications provoquées par l'irradiation sont significatives et ne peuvent donc être reliées à un endommagement par cette radiolyse.

Pour évaluer l'efficacité d'endommagement en fonction de la nature des ions incidents, la pente initiale est extraite des courbes d'évolution de l'endommagement en fonction de la fluence de la même manière que lors des précédentes analyses. La Figure IV-25 regroupe les différentes valeurs de cette pente par rapport au pouvoir d'arrêt. Les symboles vides correspondent à des valeurs limites supérieures pour les cas des ions les plus légers où le désordre créé est pratiquement indécélable. La Figure IV-25 présente une évolution plus exponentielle que linéaire avec l'augmentation du pouvoir d'arrêt. Les différents points se répartissent selon une forme très proche de celle de la figure IV-23, représentant les valeurs de pentes initiales pour l'apparition du gonflement.

Un agrandissement de la Figure IV-25 pour les plus petites valeurs est représenté sur la Figure IV-26. En considérant la répartition des points qui paraissent s'aligner et sachant que les symboles vides correspondent à des valeurs limites supérieures, une valeur seuil peut être déterminée. Cela signifierait que, lors des irradiations, la désorganisation du matériau n'apparaisse que pour des pouvoirs d'arrêt supérieurs à 6 ± 2 keV/nm.

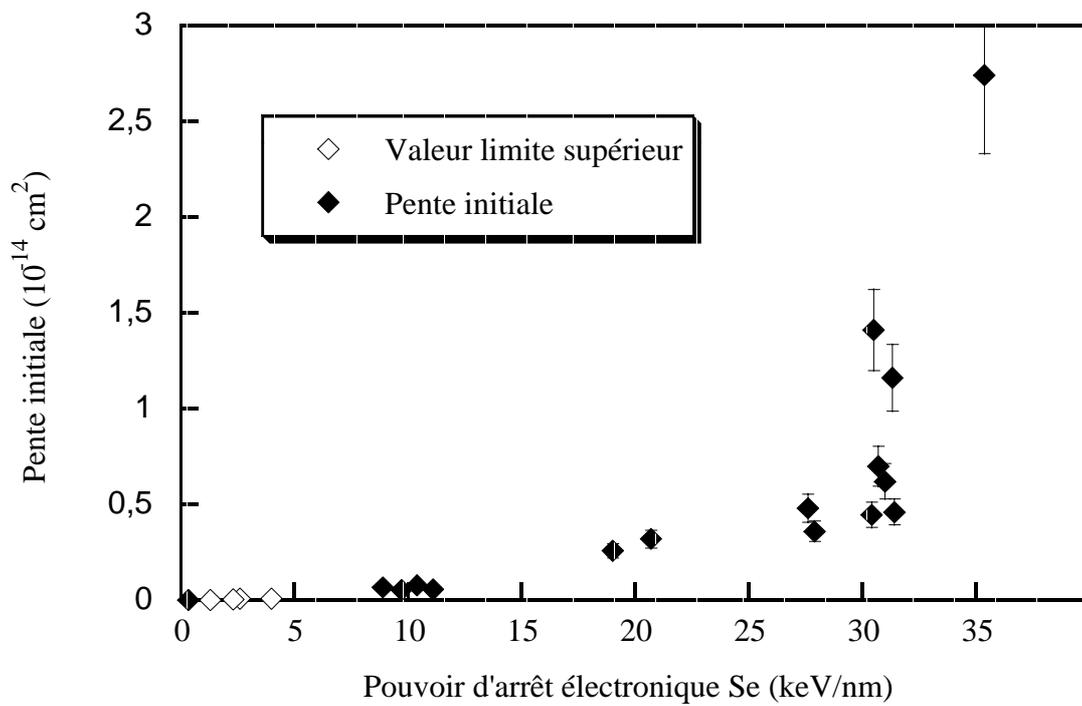


Figure IV-25 : Pente initiale de la fraction désordonnée en fonction du pouvoir d'arrêt (les symboles vides sont des limites supérieures lorsque la valeur ne pouvait être déterminée).

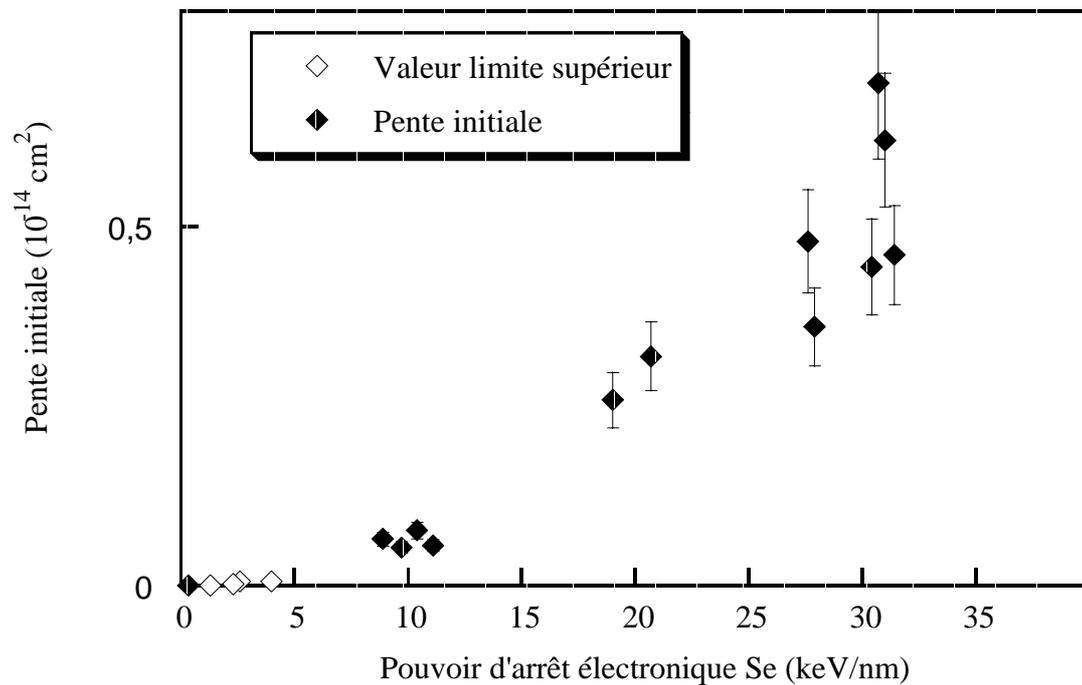


Figure IV-26 : Agrandissement de la Figure IV-25 sur les plus petites valeurs.

D. La spectroscopie d'absorption optique

D.1. Evolution des pics en fonction de l'irradiation

L'absorption optique est proportionnelle, pour un pic donné, au nombre de défauts correspondant présents dans le solide. Elle augmente avec le nombre de particules incidentes et, dans certains cas (i.e., lorsque le temps d'irradiation est suffisant), elle montre une saturation correspondant à une concentration maximale de défauts.

La Figure IV-27 révèle des spectres de forme identique pour l'absorption de CaF_2 irradié avec des ions Ge de 3,8 MeV/u à deux fluences très différentes (4×10^{11} et 8×10^{12} Ge/cm²). Les spectres se superposent relativement bien pour un type d'ions donné après normalisation. Ceci se vérifie pour toutes les analyses effectuées, même pour la fluence de 8×10^{12} Ge/cm², alors que la valeur de l'absorption montre une saturation (voir encadré de la même figure). La saturation d'un type de défauts au profit de l'apparition d'un autre n'a donc jamais été observée. Ceci pouvait pourtant être attendu si, par exemple, les centres F ou F₂ se regroupaient en amas de défauts. La forme générale des spectres pour les différents type d'ions n'est pas influencée par la fluence.

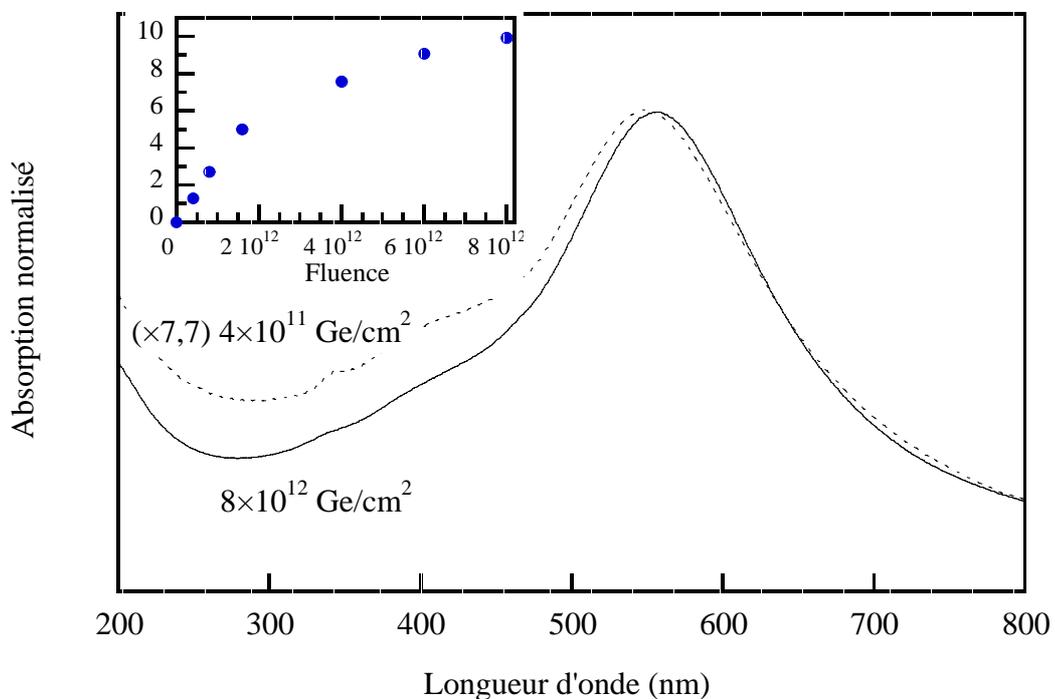


Figure IV-27 : Comparaison de la forme de spectre à deux fluences différentes pour un même ion incident (Ge de 3,8 MeV/u, $\langle S_e \rangle = 9,6$ keV/nm). Seule l'absorption due aux impuretés diffère. L'encadré révèle une saturation de la valeur de l'absorption maximum pour la fluence de 8×10^{12} Ge/cm².

En ce qui concerne la valeur de l'absorption optique absolue, une analyse possible concerne les spectres où deux énergies différentes d'irradiation sont disponibles pour un même ion incident. Pour l'ion Ge, par exemple, lorsque l'énergie initiale passe de 3,8 à 7,6 MeV/u, le parcours suit sensiblement le même rapport et passe de 30 à 62 μm . Le pouvoir d'arrêt moyen est par contre le même (environ 9,6 keV/nm). L'absorption maximale passe de 3,25 à 7 ce qui correspond au même rapport que pour le parcours. Ainsi, pour un ion incident donné, la concentration de défauts ne semble pas varier sur la longueur du parcours. De plus, comme l'énergie déposée par ralentissement nucléaire est la même dans les deux cas, ceci indique que le processus de ralentissement électronique est le principal responsable de la création des défauts absorbants.

La Figure IV-28 compare l'absorption normalisée par le parcours pour deux irradiations aux pouvoirs d'arrêt très différents. L'une est effectuée avec des ions oxygène de 13,6 MeV/u, dont le parcours est 240 μm et le pouvoir d'arrêt moyen 0,9 keV/nm, l'autre avec des ions bismuth de 11,4 MeV/u ($R_p = 86 \mu\text{m}$ et $\langle S_e \rangle = 27,7 \text{ keV/nm}$). En considérant deux fluences différentes, la même forme de spectres peut être retrouvée, indiquant des concentrations sensiblement identiques. La nature des défauts produits ne semble donc pas varier avec le pouvoir d'arrêt.

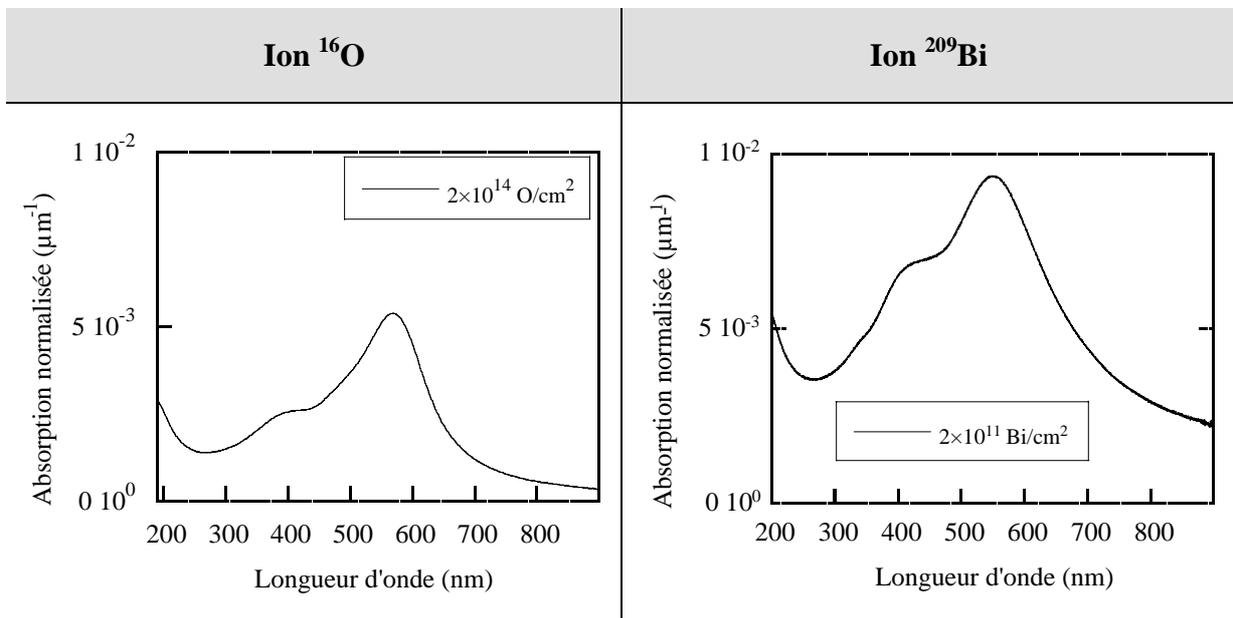


Figure IV-28 : Spectres d'absorption normalisés par le parcours pour des irradiations avec des ions oxygène et bismuth aux pouvoirs d'arrêt très différents (respectivement 0,9 et 27,7 keV/nm).

Pour étudier plus précisément l'influence du pouvoir d'arrêt, la forme des spectres d'absorption est comparée sur la Figure IV-29 après des irradiations avec des ions de 3 masses différentes (voir tableau ci-dessous) :

	Energie spécifique	$\langle S_e \rangle$	Parcours	Fluence
³⁶ Ar	6,3 MeV/u	5 keV/nm	45 μm	$1,5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$
¹³⁰ Xe	10,9 MeV/u	18,3 keV/nm	77 μm	$5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$
²⁰⁸ Pb	4 MeV/u	23,8 keV/nm	35 μm	$1,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

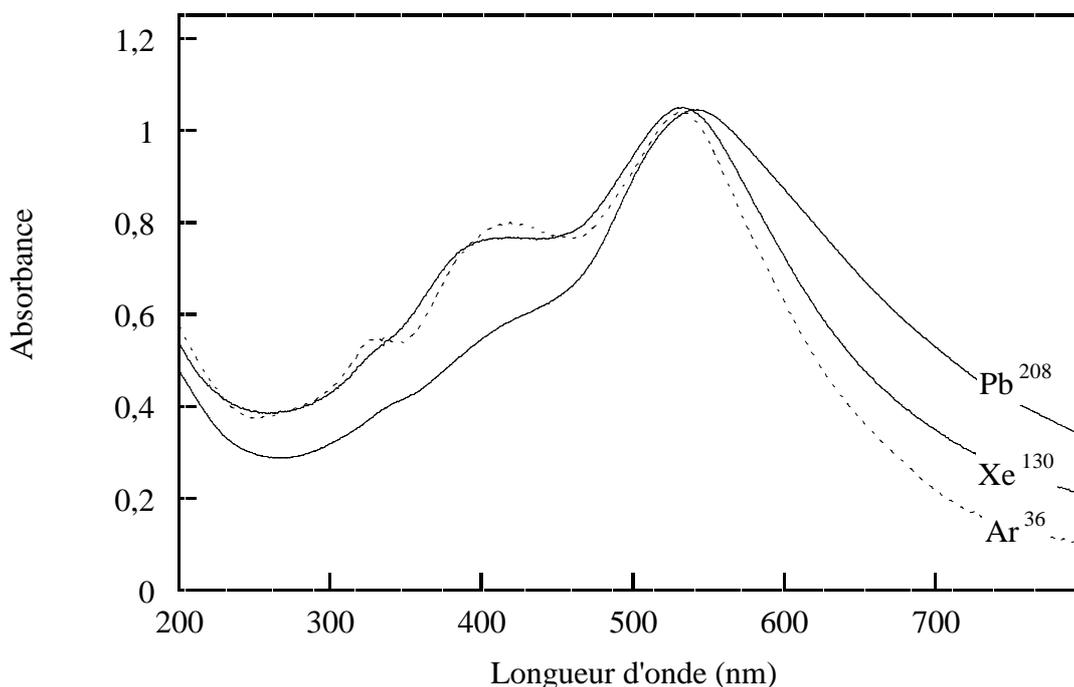


Figure IV-29 : Comparaison des spectres d'absorption normalisés pour 3 ions de masses différentes (Ar, Xe et Pb, $\langle S_e \rangle = 5, 18,3 \text{ et } 23,8 \text{ keV/nm}$ respectivement).

Pour les ions Ar et les ions Xe, la position du pic principal est approximativement entre 530-550 nm avec une largeur de 150-200 nm. La taille moyenne des colloïdes peut donc être estimée par les courbes données par Orera et collaborateurs ^[Orera 77] (Figure IV-30). La Figure IV-31 indique qu'une taille de 4 nm correspond le mieux au spectre pour l'irradiation avec les ions Xe. Pour les ions Ar, l'épaulement autour de 650 nm est plus faible, le pic responsable se situe à une longueur d'onde légèrement plus petite, le colloïde est donc également plus petit (2-3 nm).

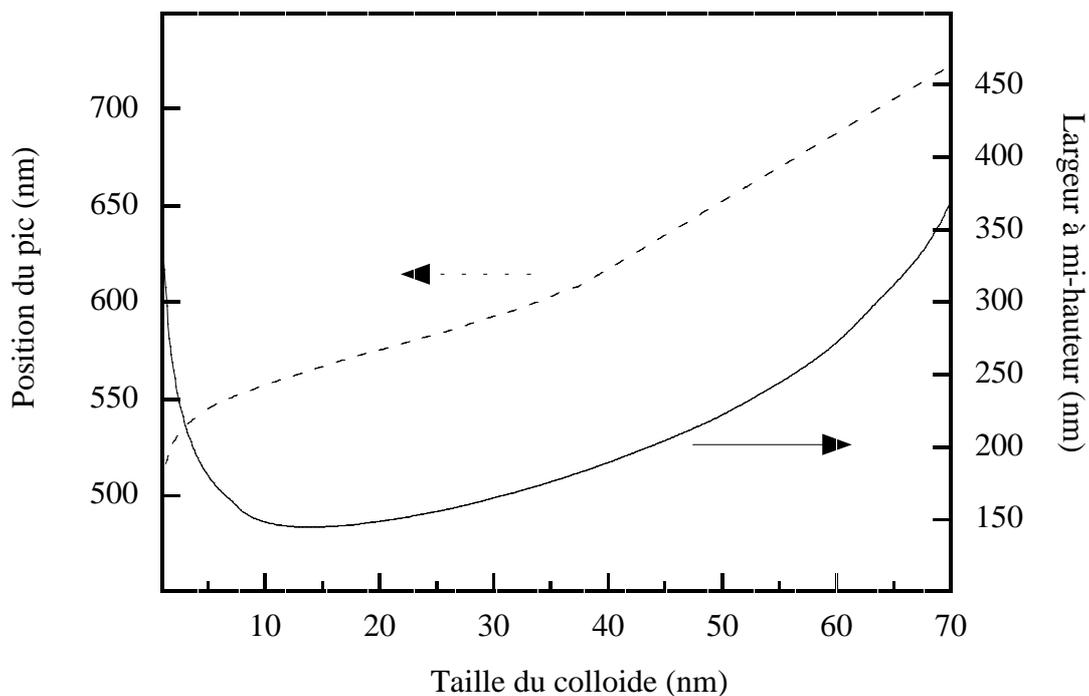


Figure IV-30 : Position et largeur théorique des pics d'absorption en fonction de la taille du colloïde correspondant [Oreara 77].

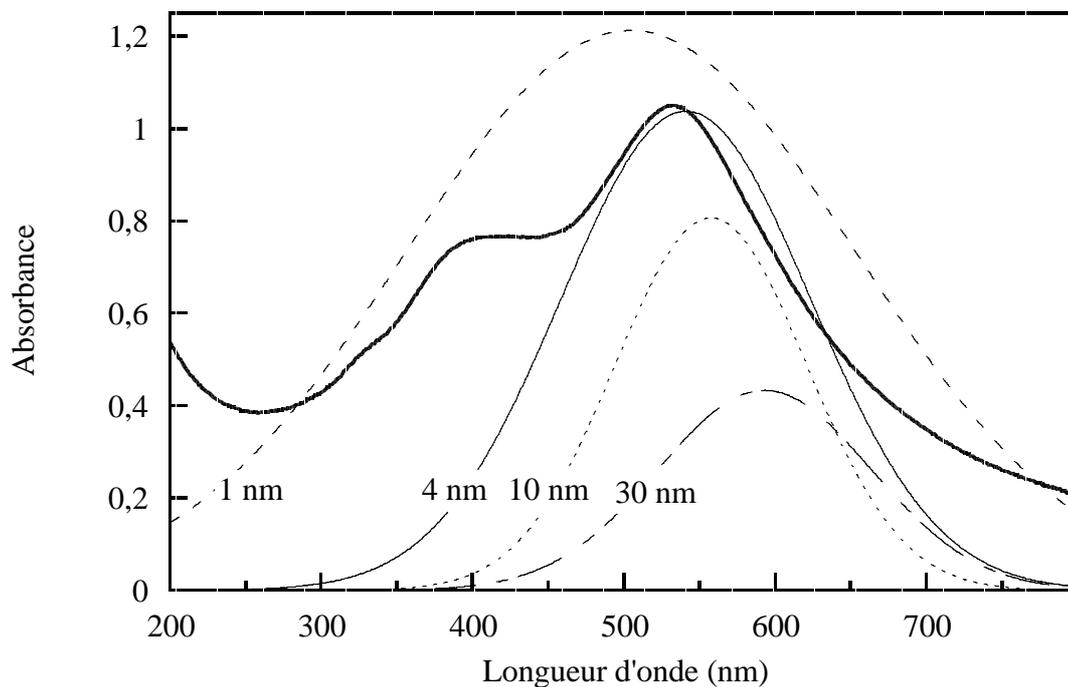


Figure IV-31 : Estimation de la taille du colloïde présent en fonction du spectre d'absorption (CaF_2 irradié par des ions ^{130}Xe de 10,9 MeV/u, $\langle S_e \rangle$ moyen = 18,3 keV/nm, $R_p = 77 \mu\text{m}$).

Outre les pics dus aux impuretés habituelles, les spectres de la Figure IV-29 se différencient dans la région 3 par un épaulement entre 550 et 800 nm, qui augmente avec la masse des ions incidents. Cet épaulement semble donc croître avec la valeur du pouvoir d'arrêt électronique.

Pour le spectre après l'irradiation avec les ions Pb, l'épaulement est tellement important que l'on peut éventuellement l'expliquer par la contribution d'un pic situé aux alentours de 650 nm. Cet épaulement ne peut être causé par les centres M et R au vu de leur position (respectivement 525 et 670 nm) et de leur largeur (environ 50 nm) théoriques. De plus, il est peu probable que ces centres absorbants soient directement impliqués car ils ne sont pas stables à la température ambiante. Seule la formation de colloïdes peut expliquer ce pic. Les courbes données par Orera et collaborateurs^[Orera 77] (Figure IV-30) relient les tailles théoriques de ces colloïdes avec la position et la largeur des pics d'absorption optique. Cet épaulement peut s'expliquer par un élargissement de la taille des colloïdes que l'on peut estimer à quelques dizaines de nanomètres, comme le montre la Figure IV-31.

Une augmentation du pouvoir d'arrêt électronique (respectivement 5, 18,3 et 23,8 keV/nm pour les 3 cas) semble donc mener à une augmentation de la taille des colloïdes observés.

D.2. Conclusion sur les résultats d'absorption optique

La seule analyse possible concerne la forme de la bande d'absorption située entre 475 et 800 nm. Toutes les irradiations ont créé sensiblement les mêmes types de défauts, indépendamment de la fluence, du parcours et du pouvoir d'arrêt des ions. Aucun seuil n'a été mis en évidence. Seule la taille des colloïdes formés semble être influencée par le pouvoir d'arrêt.

Les centres F sont mobiles dès 200 K, ceci explique donc qu'ils n'apparaissent pas dans les différents spectres. Ces défauts ponctuels peuvent donc se regrouper en amas plus larges, donnant ainsi lieu à la formation de colloïdes qui se manifestent dans les spectres vers 540 nm. La création de ces défauts absorbants peut être interprétée par un processus classique de radiolyse. Les travaux de Huisinga^[Huisinga 99] indiquent qu'à température ambiante, la taille des colloïdes créés par agrégation de centres F est de 14 nm. Ces travaux correspondent à une irradiation de CaF₂ à sa surface. Nous travaillons en volume et la taille des colloïdes observés est plus petite dans la plupart des cas (quelques nanomètres pour les ions Ar et Xe incidents). L'épaulement observé sur la Figure IV-29 pour l'irradiation aux ions plomb semble pourtant indiquer des tailles plus élevées. Les colloïdes formés ne peuvent donc être attribués à

l'agrégation des défauts ponctuels à température ambiante. Une hypothèse possible est que l'irradiation ait directement produit ces colloïdes. Ceci peut être mis en relation avec les résultats de spectroscopie des halogénures d'alcalins ^[Protin 94]. Les ions lourds y forment des défauts spécifiques absents lors des autres types d'irradiation. Ce phénomène semble se produire seulement pour des pouvoirs d'arrêt d'au moins 20 keV/nm, mais il est difficile de déterminer une valeur seuil.

Une méthode pour étudier plus précisément les produits de l'irradiation, afin de déterminer si les colloïdes sont bien formés directement, serait de faire la même analyse (irradiation et mesure d'absorption) à des températures inférieures à la mobilité des défauts, soit au plus à 150 K.

Finalement, la taille des inclusions est estimée d'après les courbes d'Orera et collaborateurs. Ces calculs sont réalisés d'après la formule de Mie qui s'applique habituellement à des inclusions de formes sphériques. Les tailles extraites de nos analyses sont donc entachées d'une incertitude puisque cette forme n'est pas forcément obtenue dans notre cas. Une étude par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) est prévue et devrait permettre de déterminer la taille de ces petits amas de défauts. Toutefois, le CaF₂ absorbe suffisamment les rayons X pour que seul un rayonnement intense, tel que celui issu d'un synchrotron, puisse permettre cette étude. Il faut alors être certain que cette irradiation aux X ne modifie pas la population des défauts optiques.

Chapitre V. *Analyse des résultats et discussion*

Ce dernier chapitre est consacré à l'exploitation des résultats obtenus sur l'endommagement du CaF_2 par irradiation aux ions lourds. Tout d'abord, nous comparons les données issues des différentes techniques d'analyse pour tenter d'identifier le ou les types d'endommagement induit. Ces résultats sont ensuite confrontés à la littérature et à ceux obtenus lors de l'irradiation d'autres matériaux, amorphisables ou non. Ils sont enfin interprétés par le modèle de la pointe thermique.

A. Confrontation des différents résultats de ce travail

La **spectroscopie d'absorption optique** UV/visible indique que des défauts absorbants sont créés quel que soit le pouvoir d'arrêt. Ces défauts sont des colloïdes qui semblent provenir du regroupement de centres ponctuels (centres F). Aucun de ces centres ponctuels n'a pu être directement observé puisqu'ils sont mobiles à température ambiante.

L'expansion volumique de l'échantillon mesurée à sa surface par **profilométrie** se manifeste avec un seuil en pouvoir d'arrêt électronique de **5,4±0,7 keV/nm**. Au-delà de cette valeur, le **gonflement** correspond à une diminution de densité de **0,27±0,03 %**. La Figure V-1 compare les spectres d'absorption optique et les profils de gonflement pour deux irradiations dont les pouvoirs d'arrêt se situent largement de part et d'autre du seuil à 5,4 keV/nm. Pour deux fluences données, la population des défauts absorbants par unité de longueur est comparable alors que le gonflement normalisé est radicalement différent. L'écart est de 3 ordres de grandeur au minimum, compte tenu des fluences utilisées, puisque aucun changement n'est visible pour l'irradiation avec des ions oxygène. Le gonflement observé par profilométrie ne peut donc être attribué à aucun des défauts optiques visibles par la spectroscopie UV/visible. De plus, l'efficacité d'apparition du gonflement révèle une accélération de ce phénomène vers 20 keV/nm.

Le désordre mesuré grâce à la **spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation** (RBS-C) indique un seuil d'endommagement situé à **6±2 keV/nm**. Tout comme pour le gonflement, ce désordre n'est pas provoqué par le même processus que la radiolyse évoquée ci-dessus. L'évolution de l'efficacité d'apparition de l'endommagement ne semble pas être linéaire et se caractérise là aussi par une accélération pour des pouvoirs d'arrêt supérieurs à 20-25 keV/nm.

La **diffraction de rayons X aux grands angles** fait apparaître deux types d'endommagement distincts. Le premier est lié à un phénomène de **cassure de grains**, au-dessus d'un seuil en pouvoir d'arrêt de **5±2 keV/nm**. Cette diminution de taille a été confirmée par des images de microscopie électronique. La taille finale est d'environ 15 nm. La valeur de ce seuil correspond à celle des seuils d'apparition du gonflement et du désordre vu par RBS-C. Ceci laisse donc présupposer d'une forte corrélation entre le gonflement, l'apparition du désordre et le phénomène de cassure de grains. Un second seuil traduit une **perte de la structure initiale** pour des ralentissements supérieurs à **13±3 keV/nm**. Néanmoins, la décroissance sature et il subsiste toujours plus de 80 % de la structure cristalline initiale.

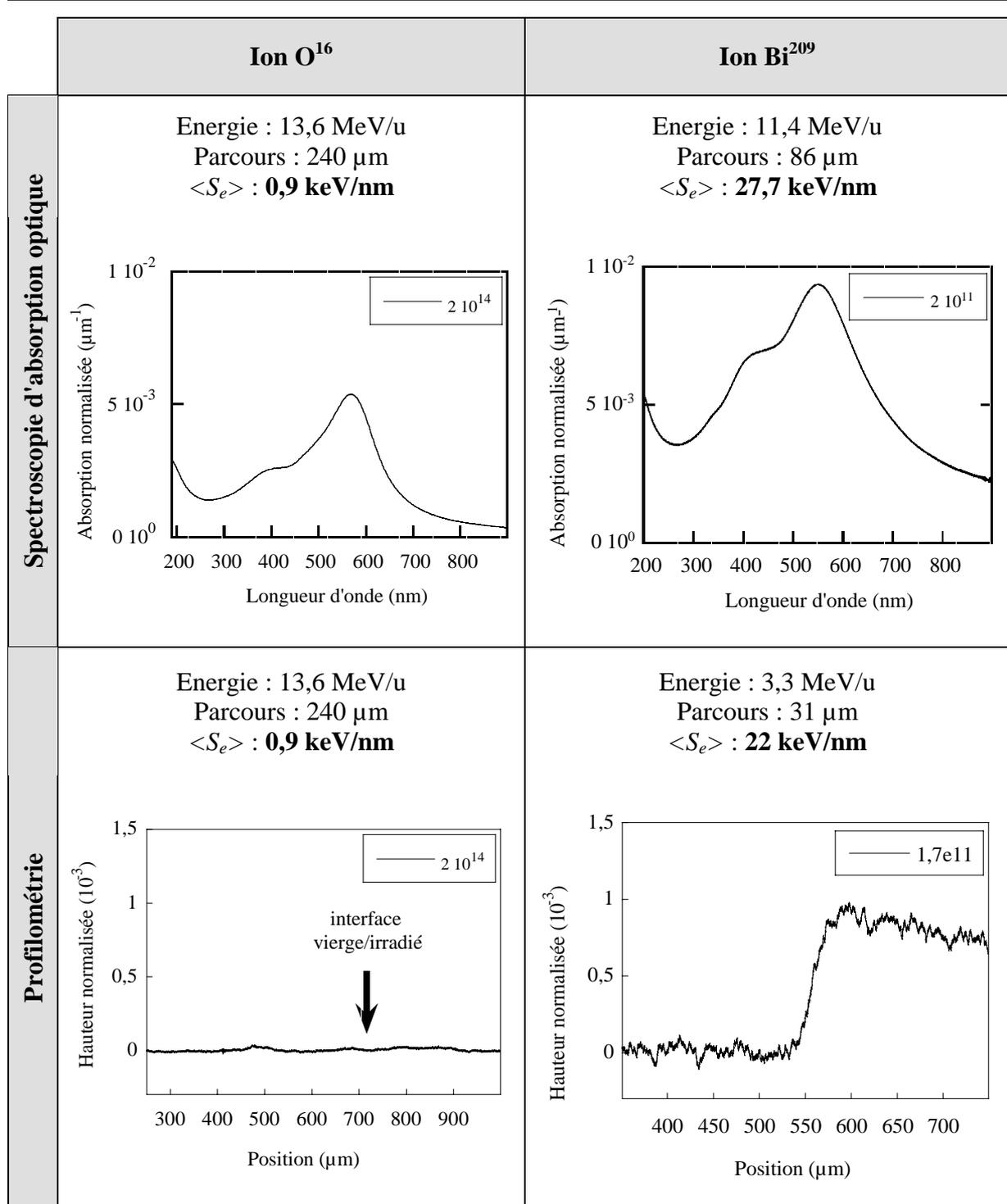


Figure V-1 : Comparaison des mesures d'absorption optique et de gonflement normalisées par le parcours pour deux irradiations aux pouvoirs d'arrêt différents.

B. Comparaison avec les précédents résultats sur CaF_2 : Détermination des sections efficaces d'endommagement

Pour comparer nos résultats aux observations précédentes, il faut déterminer une section efficace d'endommagement. Après avoir relié certains résultats d'analyse par l'existence de seuils, cette approche permet d'avoir une vision quantitative de la réponse du matériau. En supposant le recouvrement de zones cylindriques lors de l'endommagement (voir annexe II), la section efficace σ fournit un rayon d'endommagement r ($\sigma = \pi r^2$) correspondant au rayon de ces cylindres. Ceci s'effectue en ajustant une courbe exponentielle sur toutes les données expérimentales qui déterminent l'évolution d'une propriété physique en fonction de la fluence. Ces courbes sont illustrées, par exemple, pour des résultats de profilométrie et de RBS-C respectivement sur les Figures IV-17 et IV-24. La Figure V-2 regroupe les rayons d'endommagement r issus des différentes analyses de cette étude. Pour le cas de l'analyse par diffraction X de la poudre micrométrique, aucun rayon n'a pu être estimé. Des résultats provenant d'autres travaux sont également indiqués (X-ray rocking curve ^[Wie 85] (triangle) et microscopie électronique ^[Trautmann 99] (carré))

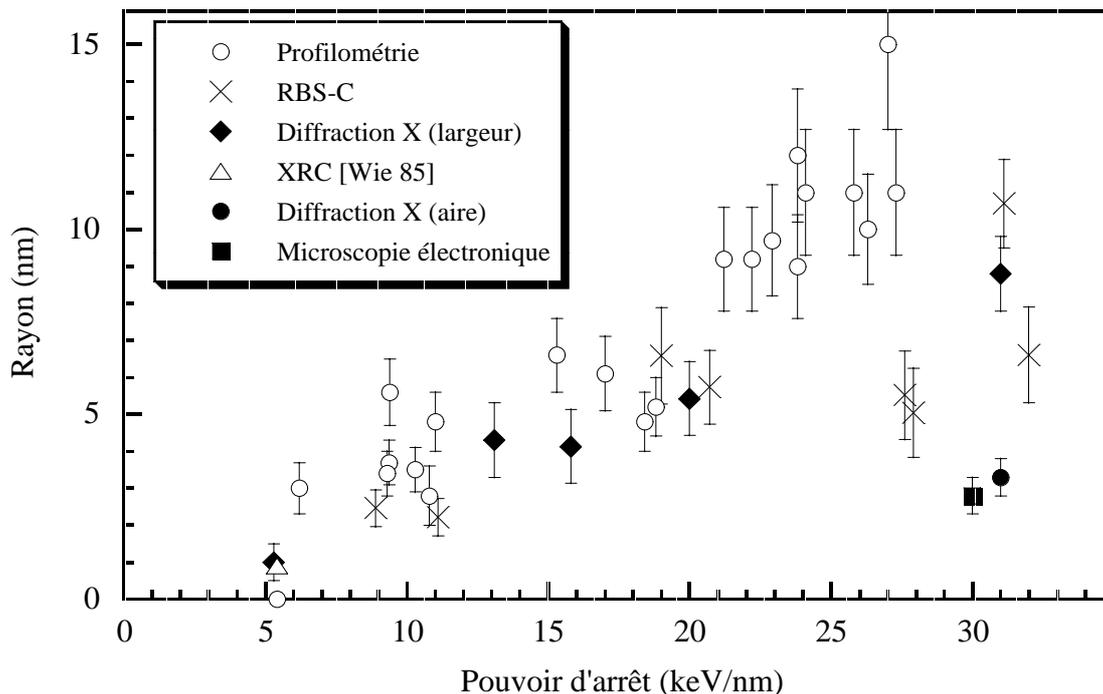


Figure V-2 : Rayons d'endommagement déduits des différentes techniques d'analyse.

Pour comparer ces données, nous séparons les résultats des techniques en fonction des seuils auxquels ils peuvent être reliés, soit ~5 keV/nm, soit ~13 keV/nm. Après le passage d'un ion lourd, des défauts optiques sont créés quel que soit le pouvoir d'arrêt. Ce résultat est donc laissé à part puisqu'il ne peut être corrélé à aucun autre endommagement.

B.1. Premier seuil

Au-delà d'environ 5 keV/nm, trois techniques expérimentales (profilométrie, RBS-C et largeur des pics par diffraction X) révèlent l'apparition d'un certain type d'endommagement. La figure ci-dessus indique que les valeurs des rayons d'endommagement sont, de plus, très proches pour ces techniques, principalement en dessous de 20 keV/nm. Ceci renforce donc l'hypothèse d'un même d'endommagement observé conjointement par les trois techniques d'analyses. En résumé, cet endommagement, lié à un phénomène de cassure, introduit du désordre dans la structure et la fait gonfler.

Même si l'ion ne crée pas forcément des nanograins sur son passage, comme nous l'avons observé par diffraction X, il peut engendrer la formation de sortes de fractures ou polygonisation dans le matériau. La polygonisation explique bien la décanalisation puisqu'elle introduit un léger décalage dans l'arrangement cristallin. De plus, ce décalage génère le gonflement observé. Cette polygonisation, qui a déjà été observé dans UO₂ ^[Garrido 98], semble donc se produire dans CaF₂ pour des pouvoirs d'arrêt supérieurs à 5±2 keV/nm. La diffraction X permet de constater directement cette modification, alors que les techniques de profilométrie et de RBS-C distinguent les conséquences sur le matériau par un gonflement et une légère désorganisation de la structure.

En complément, le résultat d'une analyse effectuée par X-ray rocking curve ^[Wie 85] est indiqué par un triangle vide sur la figure. Les auteurs observent une déformation maximale de 1 ‰ à la suite d'une excitation électronique par des ions Cl incidents de 15 MeV. Cette déformation ne peut être déterminée par la diffraction de rayons X puisqu'elle se situe à la limite de détection. Elle est du même ordre de grandeur que le gonflement, ce qui pouvait logiquement être attendu puisque ces deux comportements sont généralement reliés. La section efficace calculée correspond à un rayon d'endommagement de 0,9 nm pour un pouvoir d'arrêt électronique de 5,2 keV/nm. Cette valeur concorde bien avec les différents rayons regroupés sur la figure ci-dessus.

La section efficace d'endommagement calculée pour la cassure des grains d'après la diffraction X est similaire à celle de décanalisation et de gonflement. Néanmoins, il peut être judicieux d'examiner sa signification plus précisément. En effet, l'ajustement des données par

une courbe exponentielle fournit une section efficace. Cette section efficace d'endommagement traduit, en réalité, une moyenne de l'étendue volumique du matériau qui a été affectée autour de la trajectoire de l'ion projectile. Pourtant, dans le cas de l'irradiation de la poudre nanométrique, la taille des grains passe approximativement de 40 à 15 nm après le passage de l'ion. Cette valeur de taille finale a été obtenue pour tous les types d'irradiation au-dessus de 5 keV/nm. L'influence de l'ion incident doit donc être de l'ordre de 7 à 8 nanomètres. Or les rayons d'endommagement calculés se situent entre 1 et 9 nm en fonction du pouvoir d'arrêt. Cela signifie que les effets sur la trajectoire de ces ions ne peuvent pas être vus comme un cylindre continu où tous les grains ont maintenant une taille de 15 nm. La section efficace calculée doit donc être interprétée en terme de moyenne statistique.

Le processus précis de cassure de grains est difficilement accessible puisque l'on mesure seulement une taille moyenne sur l'ensemble de la poudre irradiée. Cependant, en supposant que l'effet d'un ion incident sur un grain est bien d'obtenir une taille de 15 nm et que l'ion suivant traversant ces petits grains n'aura pas d'effet significatif, une statistique de Poisson peut alors être utilisée. La section efficace déduite d'une courbe exponentielle peut alors être interprétée de la façon suivante. La valeur calculée du rayon d'endommagement n'est pas le rayon d'un cylindre continu mais représente la moyenne, le long de la trajectoire de l'ion, des rayons de plusieurs régions endommagées (voir figure ci-dessous). Le rayon minimum de ces régions endommagées doit correspondre à la taille finale observée pour les nanograins (soit 7 à 8 nm). Ainsi, si le calcul de la section efficace donne un rayon d'endommagement moyen de 5 nm, cela signifie qu'en moyenne près de 44 % (soit $\sim(5 \div 7,5)^2$) de la trajectoire de l'ion a donné lieu à une polygonisation avec la création de grains ayant une taille de 15 nm.

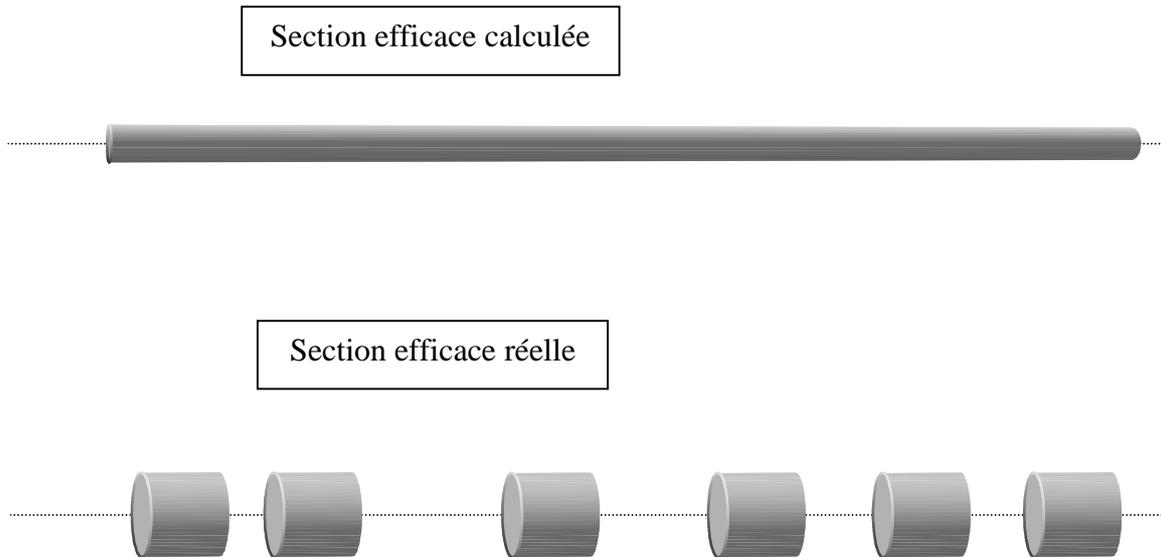


Figure V-3 : Interprétation géométrique des sections efficaces d'endommagement calculées.

Cette interprétation est tout à fait plausible dans le sens où une telle discontinuité d'un endommagement le long de la trajectoire de l'ion a déjà été observée. En effet, dans le grenat d'yttrium (YIG), les traces vues par microscopie électronique se composent d'un chapelet de zones amorphes ^[Studer 91]. La section efficace calculée est alors plus petite que la taille des inclusions mais grandit avec le pouvoir d'arrêt, jusqu'à des traces continues au-dessus de 20 keV/nm (voir le deuxième chapitre).

En résumé, dans le CaF₂, l'ion produit la polygonisation de certains grains en divers endroits de son parcours. Cette polygonisation introduit une désorganisation de la structure et un gonflement maximal de 0,27 % pour les pouvoirs d'arrêt supérieurs à 5,4 keV/nm.

B.2. Deuxième seuil

Tous les résultats issus de l'irradiation de CaF_2 ne peuvent être corrélés autour du premier seuil. En effet, une dissociation entre la cassure des grains et la perte de la structure initiale de CaF_2 a clairement été mise en évidence par la diffraction de rayons X. Le seuil de disparition de l'aire des pics se place à des pouvoirs d'arrêt plus élevés que précédemment, 13 ± 3 keV/nm. La perte de la structure n'est donc pas reliée à la polygonisation et semble indiquer l'apparition d'un nouveau mécanisme d'endommagement.

De plus, d'après les figures IV-23 et IV-25 regroupant les valeurs des pentes initiales, l'efficacité de gonflement et de décanalisation semble s'accélérer pour les irradiations dont le pouvoir d'arrêt dépasse environ 20 keV/nm. Ceci pourrait s'expliquer là aussi par la contribution d'un nouveau type d'endommagement qui apparaît au-dessus de 13 keV/nm.

Néanmoins, la Figure V-2 indique la taille des traces observées par microscopie électronique (H-REM) dans CaF_2 irradié avec des ions Bi de 10,3 MeV/u ^[Trautmann 99]. Pour un pouvoir d'arrêt très proche (31 keV/nm), les dimensions sont similaires à la section efficace calculée pour la décroissance des pics de diffraction (3 nm). La perte de la structure initiale de CaF_2 peut donc être reliée à la formation de ces traces. Les auteurs ont attribué ces traces à la formation de colloïdes sur le passage de l'ion. Ces inclusions ne peuvent être caractérisées par la technique d'analyse de diffraction X pour deux raisons. La première raison est leur trop petite taille. Ensuite, la différence de paramètre de maille entre CaF_2 et le calcium est de moins de 2 %, la structure du réseau calcium est la même dans les deux cas. Les spectres de diffraction sont donc peu différents.

Il faut noter que les traces observées par microscopie électronique sont discontinues similairement aux zones de polygonisation de la Figure V-3. Ceci explique alors que la perte de la structure cristalline déterminée par la diffraction X est seulement de 17 % à saturation.

Conjointement à la création de défauts optiques, deux types d'endommagement semblent donc être induits par l'irradiation aux ions lourds : une polygonisation et une perte locale de structure.

C. Comparaison avec d'autres matériaux

Comme pour plusieurs autres matériaux, la technique de mesure du gonflement par profilométrie s'est révélée suffisamment sensible pour tester la réaction du fluorure de calcium à l'irradiation, et ce, de manière rapide et non-destructive. Sur la Figure IV-23 du chapitre 4 représentant l'efficacité du gonflement en fonction du pouvoir d'arrêt, l'évolution de la pente initiale ne semble pas être linéaire. Les points dont les pouvoirs d'arrêt dépassent une vingtaine de keV/nm présentent une accélération de l'efficacité de l'endommagement. Néanmoins, cette même courbe se révélait linéaire avec le pouvoir d'arrêt dans d'autres matériaux, qu'ils soient amorphisables (SiO_2 quartz ^[Meftah 94]) ou non (LiF ^[Traumann 00]).

En tant que solides ioniques non amorphisables, nous attendions, pour CaF_2 , des résultats similaires à ceux obtenus sur le fluorure de lithium. Effectivement, les seuils d'apparition de l'endommagement analysé par profilométrie se sont révélés similaires ($5,4 \pm 0,7$ keV/nm contre $4,2 \pm 1,4$ dans LiF ^[Traumann 00]), de même que les valeurs des rayons d'endommagement (environ 10 nm pour un pouvoir d'arrêt de 25 keV/nm), alors que la différence de densité entre les matériaux vierge et irradié était plus élevée dans LiF (variation de densité de l'ordre de 1 %). Une autre similitude concerne les traces observées par diffusion X aux petits angles (SAXS) dans LiF qui ne semblent pas pouvoir être corrélées au gonflement. Là aussi, deux types d'endommagement peuvent être envisagés en plus de la radiolyse classique.

UO_2 possède plusieurs caractéristiques communes avec CaF_2 , comme la structure cristallographique. Du point de vue de leur réaction à l'irradiation aux ions lourds, ils sont tous deux non amorphisables. Les échantillons d' UO_2 se morcellent sous l'impact des ions (effet "RIM") et cette polygonisation ^[Garrido 98] ressemble fortement au phénomène de cassure de grains dans CaF_2 . De plus, les traces observées par microscopie électronique n'apparaissent que pour des valeurs de pouvoir d'arrêt supérieures à 20 keV/nm ^[Schlutig 01], proche de notre deuxième seuil. Enfin, il existe un gonflement de 0,1 % ^[Hayashi 97] (0,27 % dans CaF_2) induit par le ralentissement électronique des ions dans ce matériau.

Dans l'oxyde d'étain (SnO_2), lui aussi non amorphisable, le seuil de création de traces se situe entre 10 et 23 keV/nm ^[Berthelot 00].

En conclusion, dans les matériaux non amorphisables, plusieurs mécanismes d'endommagement semblent intervenir. Un gonflement d'environ 0,1-1 % a été mis en évidence, qui ne semble pas être corrélé avec l'apparition de traces. De plus, les seuils déterminés pour l'apparition des traces sont toujours plus élevés que pour les matériaux amorphisables.

D. La pointe thermique

Pour expliquer l'apparition de seuils d'endommagement lors du dépôt d'énergie par ralentissement électronique, un simple processus de radiolyse est impossible. Des effets collectifs doivent être mis en jeu. Cette section présente l'application numérique du modèle de la pointe thermique. Celui-ci est l'un des modèles qui simulent les effets du dépôt d'énergie par des excitations denses (voir le premier chapitre).

D.1. Description succincte du modèle

Le programme TDPICOR4 est utilisé pour calculer la température atteinte en différents points du matériau après le passage de l'ion projectile ^[Dufour 93]. La simulation tient compte tout d'abord de la répartition du dépôt d'énergie sur les électrons du solide par rapport à l'axe de passage de l'ion incident. Le transfert de cette énergie aux atomes du solide et sa dispersion dans le solide sont ensuite modélisés en utilisant les équations de diffusion de l'énergie.

L'évolution de la température est régie par le bilan d'énergie entre les deux systèmes : le gaz d'électrons et le réseau d'atomes ainsi que par leur couplage. Ceci est représenté par les deux équations suivantes où les paramètres indicés #_e et #_a sont reliés respectivement aux deux systèmes dans une géométrie à symétrie cylindrique :

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{l}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - \frac{K_e}{\lambda^2} (T_e - T_a) + A(r, t)$$

$$C_a \frac{\partial T_a}{\partial t} = \frac{l}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial r} \right] + \frac{K_e}{\lambda^2} (T_e - T_a)$$

où C_i et K_i sont respectivement la chaleur spécifique et la conductivité thermique de chacun des deux sous-systèmes, électrons et réseau. λ est le libre parcours moyen de l'interaction électron-réseau

D.2. Paramètres utilisés

Les paramètres nécessaires au programme sont donnés par la littérature ^[Gmelin] et regroupées dans le Tableau 10 pour CaF₂.

Chaleur latente de fusion	220 J/g
Chaleur latente de vaporisation	2200 J/g
Température de fusion	1696 K
Température de vaporisation	2773 K
Potentiel d'ionisation	10 eV
Masse molaire moyenne	26 g/mole
Masse volumique	3,18 g/cm ³

Chaleur spécifique C_a	Entre 0,9 et 1,6 J/(g K)
--------------------------	--------------------------

Conductivité thermique K_a	0,05 W/(cm K)
------------------------------	---------------

Tableau 10 : Données thermodynamiques du CaF₂ utilisées pour la simulation par le modèle de la pointe thermique ^[Gmelin].

Le seul paramètre ajustable du modèle est le libre parcours moyen d'interaction électron-réseau λ . Sa valeur n'est pas connue. Néanmoins, les travaux antérieurs sur d'autres matériaux ont relié la valeur de ce paramètre à celle de l'énergie de la bande interdite, comme le montre la Figure V-4. Dans le cas du CaF₂, $\lambda = 3,8 \text{ nm}$ ^[Toulemonde 00]. Cette valeur a été déterminée en supposant que les traces observées par Jensen et collaborateurs ^[Jensen 98] résultaient de la trempe rapide d'atomes chauds qui ont dépassé l'énergie de sublimation d'une molécule de CaF₂.

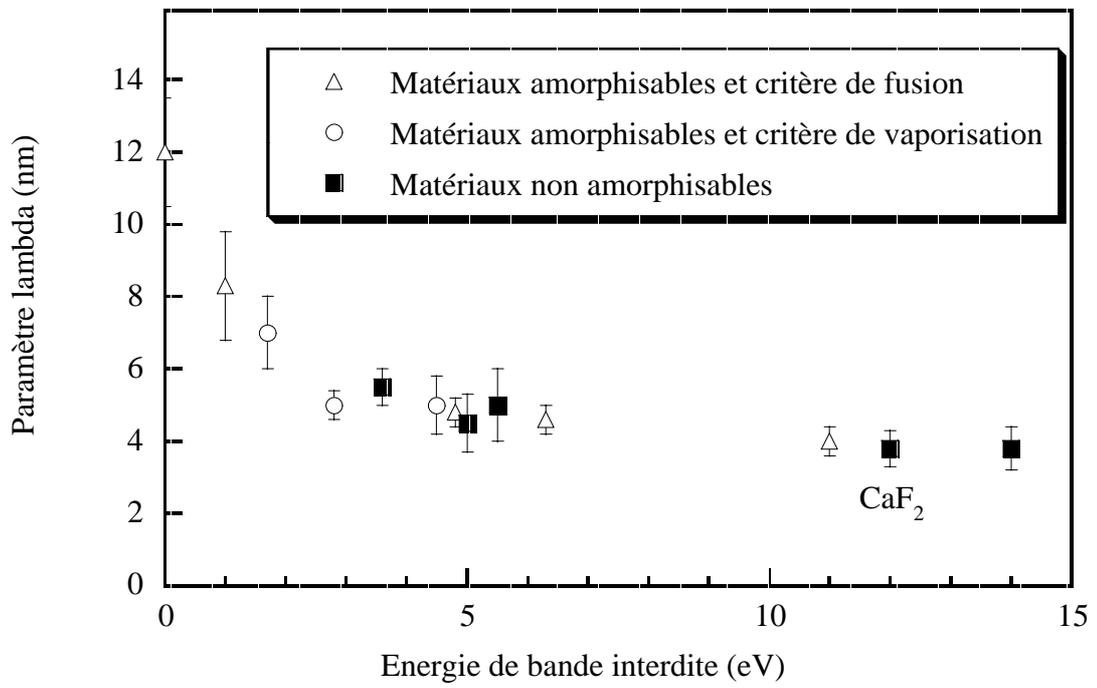


Figure V-4 : Valeur du paramètre λ pour différents matériaux.

D.3. Calcul de rayons d'endommagement d'après le modèle

Nous avons pris 4 MeV/u comme valeur moyenne des énergies spécifiques de nos irradiations. La Figure V-5 présente les résultats de la simulation pour un pouvoir d'arrêt de 20 keV/nm. Les courbes correspondant à la température atteinte au cours du temps par les atomes du réseau pour différentes distances à l'axe de l'ion. Ainsi, tous les atomes situés à une distance égale ou inférieure à 1 nm de cet axe ont vu leur énergie dépasser l'énergie d'évaporation ou de sublimation (soit 1,65 eV/atome) ; de même tous ceux situés dans un rayon de 4,5 nm ont dépassé l'énergie nécessaire à la fusion (soit 0,55 eV/atome).

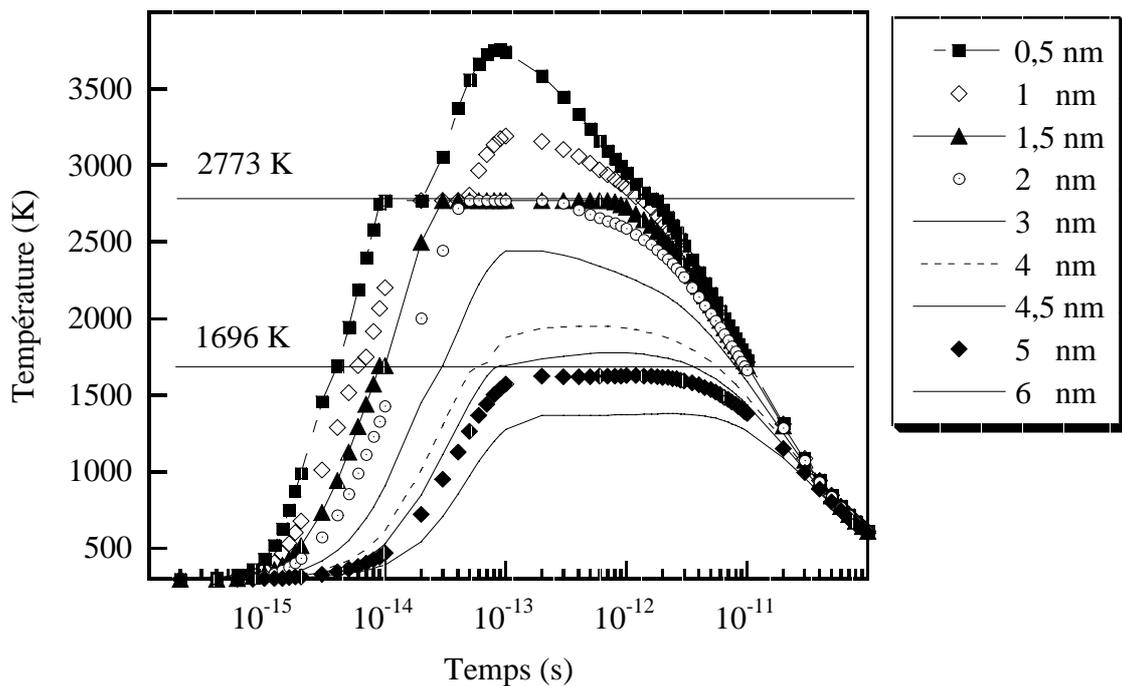


Figure V-5 : Evolution au cours du temps de la température des atomes pour différentes positions radiales par rapport à l'axe de l'ion, d'après le modèle de la pointe thermique.

Ces deux rayons limites sont calculés pour différents pouvoirs d'arrêt et présentés sur la Figure V-6. Le modèle fournit des seuils en pouvoirs d'arrêt à 5,2 et 13,5 keV/nm correspondant respectivement à l'apparition de la fusion et de la sublimation.

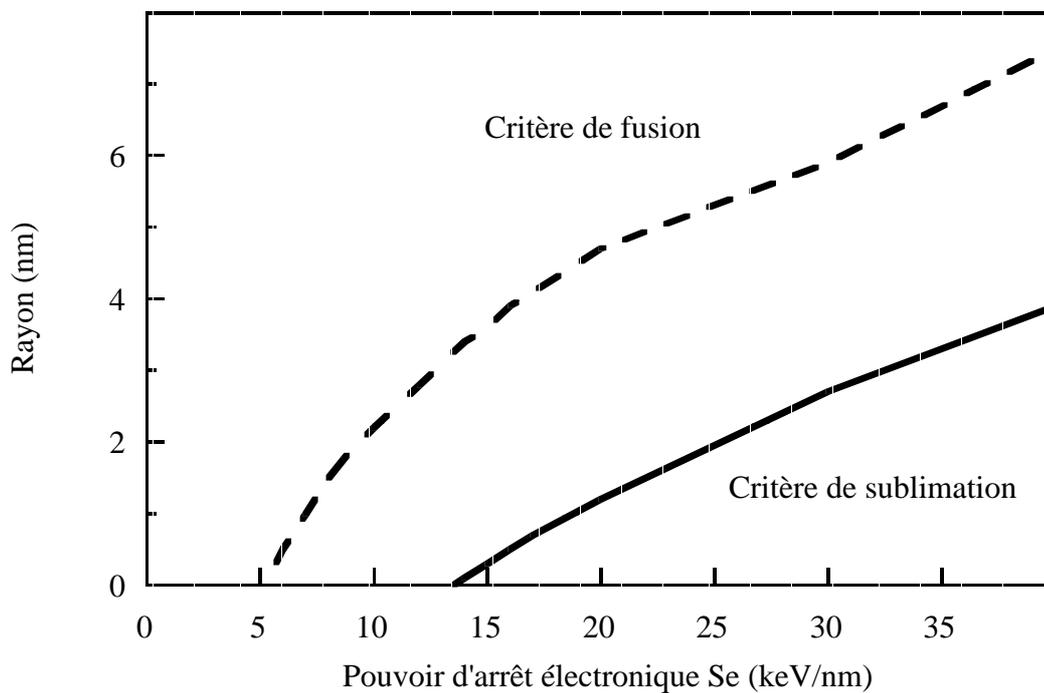


Figure V-6 : Rayons correspondant à la fusion et à la sublimation du CaF_2 déduits du modèle de la pointe thermique pour un paramètre λ de 3,8 nm et une énergie des ions incidents de 4 MeV/u.

Le paramètre λ a été précédemment déterminé égal à 3,8 nm [Toulemonde 00]. Pour pouvoir confronter les résultats expérimentaux avec cette modélisation et tester la valeur du paramètre λ de manière plus approfondie, nous avons effectué les mêmes calculs avec ce paramètre fixé à 2, 3,8, 4,2 et 6 nm. Ceci permet d'estimer l'influence de ce paramètre sur les résultats. Les rayons calculés d'après le critère de fusion sont comparés sur la Figure V-7. La variation de λ induit une différence significative des valeurs de pouvoir d'arrêt seuil, qui sont, pour les différentes valeurs de λ utilisées, respectivement égales à 3,5, 5,2, 7,5 et 12 keV/nm.

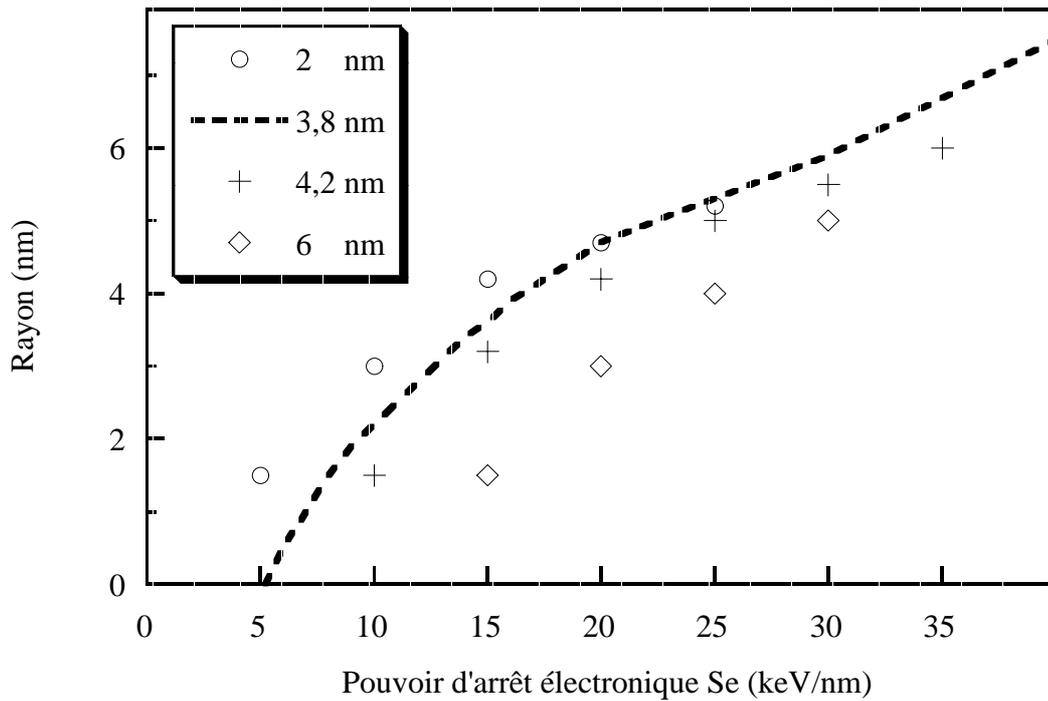


Figure V-7 : Comparaison des résultats en fonction de la valeur du paramètre λ à partir du critère de fusion.

D.4. Comparaison avec les résultats expérimentaux

D.4.a. Comparaison avec la microscopie électronique et la disparition de la structure

La Figure V-8 regroupe des données sur les rayons d'endommagement dans CaF_2 pour trois vitesses différentes des particules incidentes. Notre résultat expérimental de disparition de la structure pour des ions plomb de 4 MeV/u est indiqué par un rond plein. Les carrés représentent les traces observées par microscopie électronique après irradiation soit avec des agrégats dont la vitesse est inférieure à 0,1 MeV/u [Jensen 98] (symboles vides), soit avec des ions bismuth de 10,3 MeV/u [Trautmann 99] (symboles pleins). Les trois lignes correspondent aux résultats du calcul du modèle de la pointe thermique en utilisant le critère de sublimation, la valeur du paramètre λ étant égale à 3,8 nm pour les trois vitesses de l'ion incident.

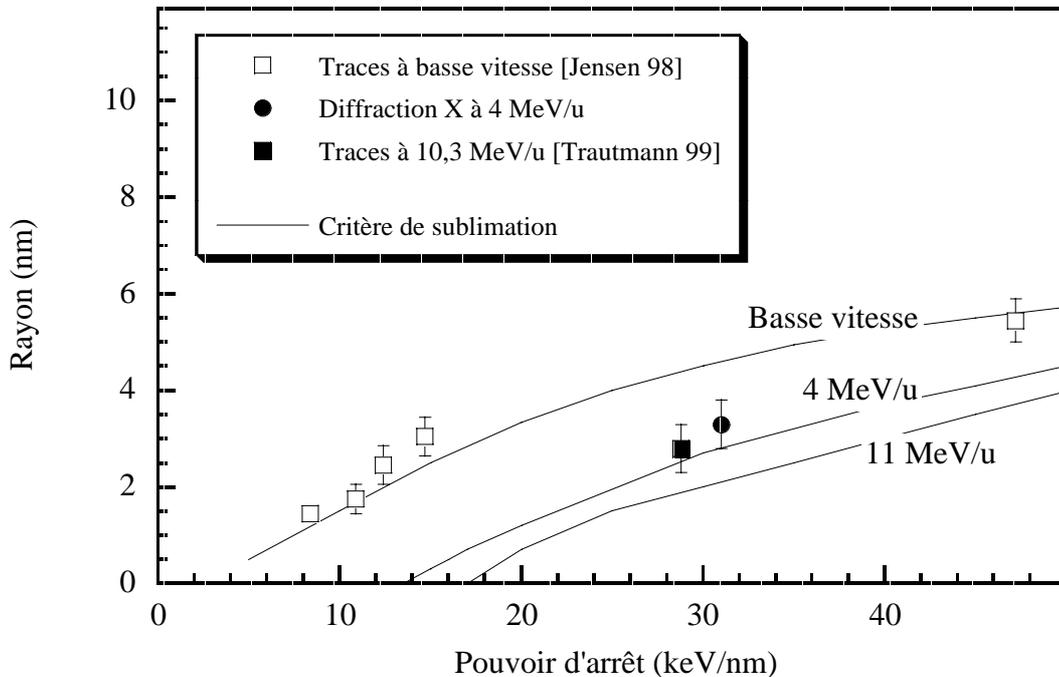


Figure V-8 : Rayons d'endommagement déduits du critère de sublimation et résultats expérimentaux associés.

Les résultats des calculs ont un remarquable accord avec les valeurs des rayons d'endommagement expérimentaux, ainsi qu'avec le seuil de disparition de la structure cristalline (environ 13 keV/nm à 4 MeV/u). Il est donc très probable que l'endommagement observé est relié à un dépassement de l'énergie de sublimation du matériau suivi d'une trempe ultrarapide.

D.4.b. Comparaison avec les autres rayons

La Figure V-9 reporte les rayons d'endommagement déduits du gonflement, de la cassure des grains et du désordre vu par RBS-C. Les rayons calculés à l'aide du modèle de la pointe thermique sont également indiqués (trait pointillé) en utilisant le critère de fusion avec des ions de 4 MeV/u. Le seuil calculé (5,2 keV/nm) est tout à fait en accord avec celui déterminé grâce aux trois techniques expérimentales. De plus, les valeurs des rayons issus du modèle sont très proches de ceux déduits des mesures par RBS-C et de la cassure de grains. Les valeurs des rayons de gonflement sont sensiblement supérieures.

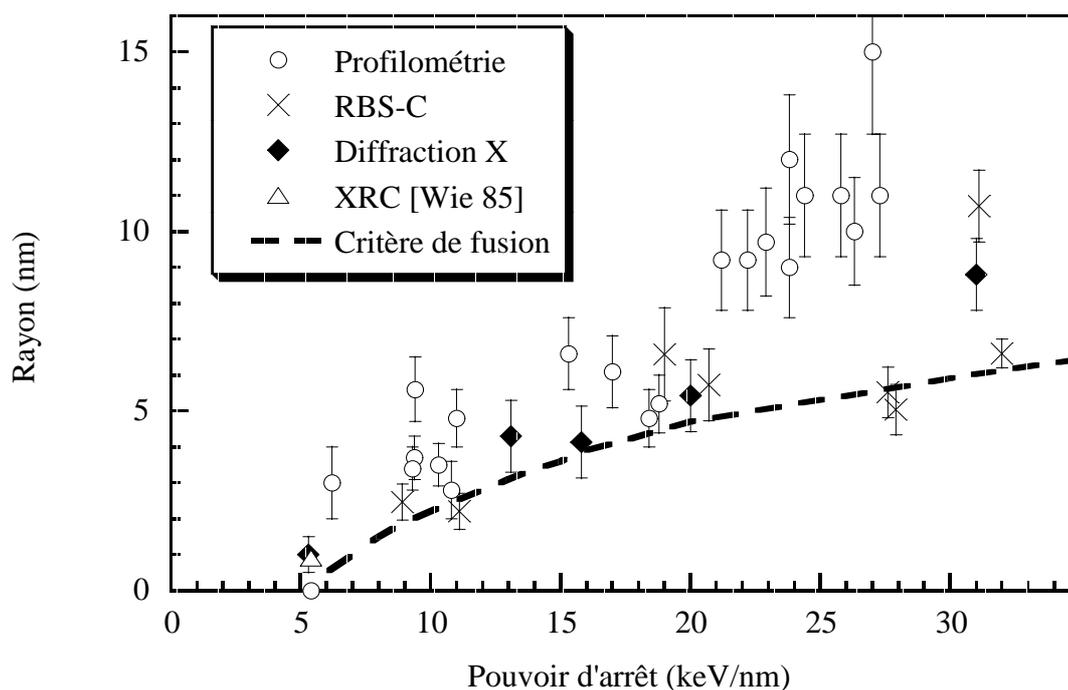


Figure V-9 : Rayons d'endommagement déduits du critère de fusion et résultats expérimentaux associés.

Dans le cadre de ce modèle, la polygonisation serait donc liée à la trempe rapide d'une phase liquide du matériau. Même si le temps indiqué par le modèle est très court ($\sim 10^{-11}$ s), les atomes peuvent être suffisamment déplacés pour qu'ils ne puissent plus se reconstruire selon la structure initiale. Les défauts dans la reconstruction mèneraient ainsi à la production de fractures dans le matériau, le long du passage de l'ion.

D.5. Conclusion

L'ensemble des résultats expérimentaux a conduit à proposer deux mécanismes d'endommagement dans CaF_2 : une polygonisation qui apparaît au-dessus d'un seuil de 5,4 keV/nm et une perte de matière qui apparaît au-dessus d'un seuil de 13 keV/nm. Nous avons appliqué le seul modèle quantitatif disponible actuellement, le modèle de la pointe thermique, pour tenter d'expliquer ces deux observations. Un seul paramètre libre, λ , le libre parcours moyen de l'interaction électron-phonon, a été utilisé et sa valeur (3,8 nm) est tout à fait en accord avec l'étude systématique précédemment faite sur les isolants.

Conclusion

Le fluorure de calcium (CaF_2) s'est révélé être un bon candidat pour approfondir l'étude de l'endommagement des cristaux ioniques par irradiation avec des ions lourds rapides. Quatre techniques ont principalement été employées dans notre étude pour caractériser cet endommagement. Ces techniques d'analyse sont la diffraction de rayons X aux grands angles, la profilométrie de surface, la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation et la spectroscopie d'absorption optique UV-visible.

Les résultats de ce travail montrent que le CaF_2 répond de manière multiple aux excitations électroniques créées par l'irradiation. Tout d'abord, des centres absorbants apparaissent quel que soit le pouvoir d'arrêt des ions. La création de ces défauts peut s'expliquer par un processus de radiolyse causé par le ralentissement des électrons émis sur la trajectoire de l'ion. Les défauts apparaissent sous la forme de colloïdes provenant de l'agrégation de centres ponctuels (centres F).

La largeur des pics de diffraction X a permis de suivre l'évolution de la taille de grains de CaF_2 au cours de l'irradiation. Deux poudres de tailles différentes (environ 40 nm et 5 μm) ont été irradiées. L'élargissement des pics a indiqué que la taille des grains diminue par un phénomène de morcellement. Cette cassure a été confirmée par des observations par microscopie électronique. Pour la poudre nanométrique, la taille finale est toujours de l'ordre de 15 nm. Par ailleurs, un gonflement de 0,27 % ainsi que l'apparition d'un désordre structural ont été mis en évidence par comparaison des parties vierges et irradiées d'un monocristal de CaF_2 . Ces trois observations semblent se relier grâce à des seuils similaires en pouvoir d'arrêt entre 5 et 6 keV/nm. Ceci signifie qu'un unique mécanisme d'endommagement, autre que la radiolyse, en est la cause. La réponse du matériau entraînant ces modifications semble être une polygonisation, comme cela a déjà été suggéré dans un autre matériau non amorphisable, UO_2 .

Des résultats supplémentaires proviennent de l'étude de l'aire des pics de diffraction de rayon X. Leur évolution avec l'irradiation indique un deuxième type d'endommagement, au-delà d'un seuil situé autour de 13 keV/nm. Cet endommagement a été observé pour les deux tailles de poudres (nanométrique et micrométrique). Il est responsable d'une disparition de la structure initiale le long du passage de l'ion. Néanmoins, la décroissance des aires sature et il subsiste toujours plus de 80 % de la structure initiale, même pour des fortes fluences.

Le modèle de la pointe thermique a été appliqué à notre matériau pour interpréter ces résultats. Le seul paramètre libre, le libre parcours moyen de l'interaction électron-phonon, a été fixé à 3,8 nm d'après la littérature. Il en ressort que les rayons d'endommagement et surtout les seuils déduits de la simulation montrent un bon accord avec nos valeurs expérimentales. Le premier seuil à ~ 5 keV/nm semble être corrélé à un critère de "fusion" tandis que le second seuil à ~ 13 keV/nm correspond à un critère de "sublimation".

Ces résultats confirment et expliquent ce qui a été proposé par l'analyse de l'irradiation du fluorure de lithium. En effet, LiF est le premier matériau où une étude a suggéré deux réponses différentes pour l'irradiation aux ions lourds. D'autres matériaux non amorphisables (UO_2 , SnO_2 , ...) possèdent également un seuil très élevé pour la création de traces (environ 20 keV/nm). Notre travail suggère qu'un seuil plus bas puisse exister dans ces matériaux pour l'apparition d'un gonflement ou d'un désordre visible par RBS-C. Néanmoins, rien ne permet encore d'affirmer que tous les matériaux non amorphisables présentent un double mécanisme d'endommagement. Seuls deux solides ioniques le vérifient pour le moment. Il serait donc intéressant d'étendre l'étude tout d'abord à d'autres solides ioniques, puis à des matériaux au caractère plus covalent. Comme nous l'avons vu, la mesure du gonflement peut se faire aisément et permet de déterminer de manière efficace la valeur d'un éventuel seuil d'endommagement.

Bibliographie

Chapitre I

- [Biersack 80] J. Biersack, L. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 174 (1980) 257
- [Bitensky 87] I.S. Bitensky, E.S. Parilis, Nucl. Instr. and Meth. B 21 (1987) 26
- [Brunet 85] G. Brunet, C.H. Leung, Solid Stat. Comm. 53 (1985) 607
- [Chadderton 69] L.T. Chadderton, I.M.C. Torrens, Fission Damage in Crystals (Methuen 1969)
- [Desauer 23] F. Desauer, Z. Physik 38 (1923) 12
- [Fleischer 65] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, "Solid State Detectors", Ann. Rev. Nuc. Sci. 15 (1965) 1
- [Fleischer 75] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, Nuclear Tracks in Solids (University of California Press, Berkeley 1975)
- [Gervais 94] B. Gervais, S. Bouffard, Nucl. Instr. and Meth. B 88 (1994) 355
- [Hobbs 96] L.W. Hobbs, A.N. Sreenam, C.E. Jesurum, B.A. Berger, Nucl. Instr. and Meth. B 116 (1996) 18
- [Itoh 89] N. Itoh, Radiat. Eff. and Def. in Solids 110 (1989) 19
- [Itoh 01] N. Itoh, A.M. Stoneham, Materials Modifications by Electronic Excitation (Cambridge University Press 2001)
- [Kabler 67] M.N. Kabler, D.A. Patterson, Phys. Rev. Lett. 19 (1967) 652
- [Kinchin 55] G. Kinchin, R. Pease, Rep. Prog. Phys. 18 (1955) 1
- [Klaumünzer 86] S. Klaumünzer, M. Hou, G. Schumacher, Phys. Rev. Lett. 57-7 (1986) 850
- [Lesueur 93] D. Lesueur, A. Dunlop, Radiat. Eff. and Def. in Solids 126 (1993) 163
- [Lifshitz 60] I.M. Lifshitz, M.I. Kaganov, L.V. Tanatarov, Journal Nucl. Energy Part A Reactor Science 12 (1960) 69
- [Lindhard 61] J. Lindhard, M. Scharff, Phys. Rev. 124 (1961) 128
- [Naguib 75] H.M. Naguib, R. Kelly, Radiation Effects 25 (1975) 1

- [Northcliffe 63] L.C. Northcliffe, *Ann. Rev. Nucl. Science* 13 (1963) 67
- [Ossi 99] P.M. Ossi, R. Pastorelli, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 3
- [Ritchie 82] R.H. Ritchie, C. Claussen, *Nucl. Instr. and Meth.* 198 (1982) 133
- [Schiwietz 01] G. Schiwietz, E. Luderer, G. Xiao, P.L. Grande, *Nucl. Instr. and Meth. B* 175-177 (2001) 1
- [Seitz 56] F. Seitz, J.S. Koehler, *Solid State Physics* 2 (1956) 305
- [Stampfli 90] P. Stampfli, K.H. Bennemann, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 7163
- [Stampfli 96] P. Stampfli, *Nucl. Instr. and Meth. B* 107 (1996) 138
- [Toulemonde 92] M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 14362
- [Van Vechten 79] J.A. Van Vechten, R. Tsu, F.W. Saris, *Phys. Lett.* 74A 6 (1979) 422
- [Waligórski 86] M.P.R. Waligórski, R.N. Hamm, R. Katz, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 11 (1986) 309
- [Wang 94] L.M. Wang, W.L. Gong, R.C. Ewing, *MRS Symposia Proceedings* 321 (Materials Research Society, Pittsburgh 1994)
- [Watson 85] C.C. Watson, T.A. Tombrello, *Radiation Effects* 89 (1985) 263
- [Wautelet 85] M. Wautelet, P.B. Legrand, P.M. Petropoulos, *Surf. Sci.* 163 (1985) 230

Chapitre II

- [Abu-Hassan 86] L.H. Abu-Hassan, P.D. Townsend, *J. Phys. C* 19 (1986) 99
- [Albrecht 85] D. Albrecht, P. Armbruster, R. Spohr, M. Roth, K. Schaupt, H. Stuhmann, *Appl. Phys. A* 37 (1985) 37
- [Atobe 79] K. Atobe, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 2588
- [Balanzat 94] E. Balanzat, S. Bouffard, A. Cassimi, E. Dooryhée, L. Protin, J.P. Grandin, J.L. Doualan, J. Margerie, *Nucl. Instr. and Meth. B* 91 (1994) 134
- [Baldacchini 98] G. Baldacchini, G. d'Auria, R.M. Montereali, A. Scacco, *J. Phys. : Condens. Matter* 10 (1998) 857
- [Balzer 66] R. Balzer, H. Peisl, W. Waidelich, *Phys. Status Solidi* 15 (1966) 495
- [Bate 58] R. Bate, C.V. Heer, *J. Phys. Chem. Solids* 7 (1958) 14

- [Beaumont 70] J.H. Beaumont, W. Hayes, D.L. Kirk, G.P. Summers, Proc. Roy. Soc. Lond. A 315 (1970) 69
- [Benyagoub 01] A. Benyagoub, F. Couvreur, S. Bouffard, F. Levesque, C. Dufour, E. Paumier, Nucl. Instr. and Meth. B 175-177 (2001) 417
- [Béranger 96] M. Béranger, Thèse de l'Université de Lyon 1 (1996)
- [Berthelot 00] A. Berthelot, Thèse de l'Université de Caen Basse-Normandie (2000)
- [Beuneu 95] F. Beuneu, P. Vajda, J. Appl. Phys. 78 (1995)6989
- [Call 74] P.J. Call, W. Hayes, J.P. Stott, A.E. Hughes, J. Phys. C : Solid State Phys. 7 (1974) 2417
- [Canut 94] B. Canut, R. Brenier, A. Meftah, P. Moretti, S. Ould Salem, S.M.M. Ramos, P. Thévenard, M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth. B 91 (1994) 312
- [Canut 96] B. Canut, S.M.M. Ramos, R. Brenier, P. Thévenard, J.L. Loubet, M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth. B 107 (1996) 194
- [Chailley 96] V. Chailley, Thèse de l'Université de Caen Basse-Normandie (1996)
- [Costantini 92] J.M. Costantini, F. Brisard, J.L. Flament, A. Meftah, M. Toulemonde, M. Hage-Ali, Nucl. Instr. and Meth. B 65 (1992) 568
- [Dähne 97] M. Dähne-Prietsch, I. Manke, T. Kalka, H.J. Wen, G. Kaindl, J. Phys. D : Appl. Phys. 30 (1997) L48
- [Dantas 98] N.O. Dantas, J.F.D. Chubaci, S. Watanabe, Radiat. Phys. Chel. 51 (1998) 531
- [Douillard 92] L. Douillard, F. Jollet, J.P. Duraud, R.A.B. Devine, E. Dooryhée, Radiat. Eff. and Def. in Solids 124 (1992) 351
- [Durand 69] P. Durand, Y. Farge, M. Lambert, J. Phys. Chem. Solids, 30 (1969) 1353
- [Garrido 98] F. Garrido, C. Choffel, L. Thomé, J.C. Dran, L. Nowicki, A. Turos, J. Domagala, Nucl. Instr. and Meth. 136-138 (1998) 465
- [Groult 85] D. Groult, M. Hervieu, N. Nguyen, B. Raveau, G. Fuchs, E. Balanzat, Radiation Effects 90 (1985) 191
- [Guillot 73] G. Guillot, P. Pinard, F. Herrmann, J. Phys. Coll. 9 (1973) 1113
- [Hansen 79] P. Hansen, H. Heitmann, Phys. Rev. Lett. 43-19 (1979) 1444

-
- [Hansen 82] P. Hansen, H. Heitmann, P.H. Smith, Phys. Rev. B 26-7 (1982) 3539
- [Hayes 73] W. Hayes, R.F. Lambourn, Phys. Stat. Sol. b 57 (1973) 693
- [Hayes 74] W. Hayes, A.M. Stoneham, Crystals with the Fluorite Structure (Clarendon, Oxford 1974)
- [Heitmann 82] H. Heitmann, P. Hansen, J. Appl. Phys. 53-11 (1982) 7321
- [Hellborg 74] R. Hellborg, G. Skog, Physica Scripta 9 (1974) 121
- [Hémon 98] S. Hémon, Thèse de l'Université de Caen Basse-Normandie (1998)
- [Hollis 73] M.J. Hollis, Phys. Rev. B 8 (1973) 931
- [Houpert 88] C. Houpert, M. Hervieu, D. Groult, F. Studer, M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth. B 32 (1988) 393
- [Huisinga 98] M. Huisinga, N. Bouchaala, R. Bennewitz, E.A. Kotomin, M. Reichling, V.N. Kuzovkov, W. Von Niessen, Nucl. Instr. and Meth. B 141 (1998) 79
- [Huisinga 99] M. Huisinga, Ultraviolet photoelectron spectroscopy and electron stimulated desorption from CaF₂, Thèse de l'Université Berlin (1999)
- [Itoh 86] N. Itoh, K. Tanimura, Radiation Effects 98 (1986) 269
- [Itoh 01] N. Itoh, A.M. Stoneham, Materials Modifications by Electronic Excitation (Cambridge University Press 2001)
- [Jensen 98] J. Jensen, A. Dunlop, S. Della-Negra, Nucl. Instr. and Meth. B 146 (1998) 399
- [Jensen 98b] J. Jensen, A. Dunlop, S. Della-Negra, Nucl. Instr. and Meth. B 146 (1998) 753
- [Johnson 83] E. Johnson, L.T. Chadderton, Radiation Effects 79 (1983) 183
- [Johnson 86] R.A. Johnson, A.N. Orlov, Physics of Radiation Effects in Crystal (North-Holland, Amsterdam 1986)
- [Kabler 64] M.N. Kabler, Phys. Rev. 136, A1296 (1964)
- [Kubo 66] K. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, 21 (1966) 1300
- [Lambert 70] M. Lambert, A.M. Levelut, M. Maurette, H. Heckman, Radiation Effects 3 (1970) 155
- [Landau 33] L. Landau, Phys. Z. Sowj. Un. 3, 664 (1933)

- [Leroy 96] C. Leroy, Thèse de l'Université de Caen Basse-Normandie (1996)
- [Mankievich 83] P.M. Mankievich, H.G. Craighead, T.R. Harrison, A.H. Dayem, Appl. Phys. Lett. 44 (1984) 468
- [Matzke 94] Hj. Matzke, A. Turos, G. Linker, Nucl. Instr. and Meth. B 91 (1994) 294
- [Matzke 00] Hj. Matzke, P.G. Lucuta, T. Wiss, Nucl. Instr. and Meth. B 166-167 (2000) 920
- [Meftah 93] A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, E. Dooryhée, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Phys. Rev. B 48 (1993) 920
- [Meftah 94] A. Meftah, M. Djebara, N. Khalfaoui, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Phys. Rev. B 49 (1994) 12457
- [Meftah 97] A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Mat. Sci. Forum 248 (1997) 53
- [Messner 60] D. Messner, A. Smakula, Phys. Rev. 120 (1960) 1162
- [Mitra 75] S.S. Mitra, B. Bendow, Optical Properties of Highly Transparent Solids (Plenum Press, New York 1975)
- [Mollwo 31] E. Mollwo, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. –Phys. Kl. (1931)
- [Müller 98] A. Müller, R. Neumann, K. Schwartz, C. Trautmann, Nucl. Instr. and Meth. B 146 (1998) 393
- [Nye 02] M. J. Nye Cambridge History of Science, vol. 5, Modern Physical and Mathematical Sciences (Cambridge University Press, 2002)
- [Peisl 64] H. Peisl, W. Kapfhammer, W. Waidelich, Solid State Comm. 2 (1964) 167
- [Perez 90] A. Perez, E. Balanzat, J. Dural, Phys. Rev. B 41 (1990) 3943
- [Perriat 94] P. Perriat, J.C. Niepce, G. Caboche, J. Therm. Anal. 41 (1994) 635
- [Protin 94] L. Protin, Thèse de l'Université de Caen Basse-Normandie (1994)
- [Ramos 98] S.M.M. Ramos, N. Bonardi, B. Canut, S. Bouffard, S. Della-Negra, Nucl. Instr. and Meth. B 143 (1998) 319
- [Schwartz 98] K. Schwartz, C. Trautmann, T. Steckenreiter, O. Geiß, M. Krämer, Phys. Rev. B 58 (1998) 11232

-
- [Seifert 92] N. Seifert, H. Ye, D. Liu, R.G. Albridge, A.V. Barnes, N. Tolk, Nucl. Instr. and Meth. B 72 (1992) 401
- [Seifert 94] N. Seifert, H. Ye, N. Tolk, W. Husinsky, G. Betz, Nucl. Instr. and Meth. B 84 (1994) 77
- [Seifert 95] N. Seifert, S. Vijayalakshmi, Q. Yan, J.L. Allen, A.V. Barnes, R.G. Albridge, N.H. Tolk, Phys. Rev. B 51-22 (1995) 16403
- [Silk 59] E.C.M. Silk, R.S. Barnes, Philos. Mag. 4 (1959) 970
- [Smakula 30] A. Smakula, Z. F. Phys. 59 (1930) 603
- [Song 93] K.S. Song, R.T. Williams, Self-Trapped Excitons (Springer Verlag, Berlin 1993)
- [Spohr 89] R. Spohr, P. Armbruster, K. Schaupt, Radiat. Eff. and Def. in Solids 110 (1989) 27
- [Strocka 80] B. Strocka, G. Bartels, R. Spohr, Appl. Phys. 21 (1980) 141
- [Studer 87] F. Studer, D. Groult, N. Nguyen, M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth. B 19-20 (1987) 856
- [Studer 91] F. Studer, Ch. Houpert, H. Pascard, R. Spohr, J. Vetter, J.Y. Fan, M. Toulemonde, Radiat. Eff. and Def. in Solids 116 (1991) 59
- [Studer 93] F. Studer, Ch. Houpert, D. Groult, J. Yun Fan, A. Meftah, M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth. B 82 (1993) 91
- [Tanimura 89] K. Tanimura, T. Katoh, N. Itoh, Phys. Rev. B 40 (1989) 1282
- [Timm 85] A. Timm, B. Strocka, Nucl. Instr. and Meth. B 12 (1985) 479
- [Toulemonde 87] M. Toulemonde, G. Fuchs, N. Nguyen, F. Studer, D. Groult, Phys. Rev. B 35-13 (1987) 6560
- [Toulemonde 88] M. Toulemonde, F. Studer, Phil. Mag. A 58 (1988) 799
- [Toulemonde 94] M. Toulemonde, S. Bouffard, F. Studer, Nucl. Instr. and Meth. B 91 (1994) 108
- [Toulemonde 96] M. Toulemonde, J.M. Costantini, Ch. Dufour, Nucl. Instr. and Meth. B 116 (1996) 37
- [Toulemonde 98] M. Toulemonde, A. Meftah, J.M. Costantini, K. Schwartz, C. Trautmann, Nucl. Instr. and Meth. B 146 (1998) 426

- [Toulemonde 00] M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, Nucl. Instr. and Meth. B 166-167 (2000) 903
- [Townsend 80] P.D. Townsend, F. Agullo-Lopez, J. Phys. (Paris), Colloq. C6 41, 279 (1980)
- [Trautmann 98] C. Trautmann, J.M. Costantini, A. Meftah, K. Schwarz, J.P. Stoquert, M. Toulemonde, MRS Symposia Proceedings 504 (1998) 123
- [Trautmann 98b] C. Trautmann, K. Schwarz, O. Geiß, J. Appl. Phys. 83 (1998) 3560
- [Traumann 00] C. Trautmann, M. Toulemonde, K. Schwarz, J.M. Costantini, A. Müller, Nucl. Instr. and Meth. B 164-165 (2000) 365
- [Traumann 00b] C. Trautmann, M. Toulemonde, J.M. Costantini, J.J. Grob, K. Schwarz, Phys. Rev. B 62 (2000) 13
- [Viegers 82] M.P.A. Viegers, Electron Microscopy 2 (1982) 187
- [Wie 85] C.R. Wie, T. Vreeland, T.A. Tombrello, Nucl. Instr. and Meth. B 9 (1985) 25
- [Williams 76] R.T. Williams, M.N. Kabler, W. Hayes, J.P. Scott, Phys. Rev. B 14 (1976) 725
- [Williams 89] R.T. Williams, Radiat. Eff. and Def. in Solids 109 (1989) 175
- [Young 58] D.A. Young, Nature (London) 183 (1958) 375
- [Zehe 00] A. Zehe, A. Ramirez, Thin Solid Films, 373 (2000) 46

Chapitre III

- [Ballon 83] J. Ballon, V. Comparat, J. Pouxe, Nucl. Instr. and Meth. B 217 (1983) 213
- [Beaumont 70] J.H. Beaumont, W. Hayes, D.L. Kirk, G.P. Summers, Proc. Roy. Soc. Lond. A 315 (1970) 69
- [Biersack 80] J. Biersack, L. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 174 (1980) 257
- [Chu 78] X. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, Backscattering Spectrometry, (Academic Press 1978)
- [Deniard 91] P. Deniard, M. Evain, J.M. Barbet, R. Bec, Mat. Sci. For. 79 (1991) 363
- [Farge 74] Y. Farge, M.P. Fontana, Perturbations électroniques et vibrationnelles localisées dans les solides ioniques (Masson, Paris, 1974)

- [Hayes 74] W. Hayes, A.M. Stoneham, Crystals with the Fluorite Structure (Clarendon, Oxford 1974)
- [Hellborg 74] R. Hellborg, G. Skog, Physica Scripta 9 (1974) 121
- [Klug 74] H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials (Wiley, New York 1974)
- [Mie 08] G. Mie, Ann. Phys. (Leipzig) 25 (1908) 377.
- [Orera 77] V.M. Orera, E. Alcalá, Phys. Stat. Sol. (a) 44 (1977) 717
- [Scherrer 18] P. Scherrer, Gött. Nachr. 2 (1918) 98
- [Schulman 63] J.H. Schulman, W.D. Compton, Color Centers in Solids (Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris 1963)
- [Smakula 30] A. Smakula, Z. F. Phys. 59 (1930) 603

Chapitre IV

- [Berthelot 00] A. Berthelot, Thèse de l'Université de Caen Basse-Normandie (2000)
- [Biersack 80] J. Biersack, L. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 174 (1980) 257
- [Huisinga 99] M. Huisinga, Ultraviolet photoelectron spectroscopy and electron stimulated desorption from CaF₂, Thèse de l'Université Berlin (1999)
- [Orera 77] V.M. Orera, E. Alcalá, Phys. Stat. Sol. (a) 44 (1977) 717
- [Protin 94] L. Protin, Thèse de l'Université de Caen Basse-Normandie (1994)

Chapitre V

- [Dufour 93] C. Dufour, Thèse de l'Université de Caen Basse-Normandie (1993)
- [Garrido 98] F. Garrido, C. Choffel, L. Thomé, J.C. Dran, L. Nowicki, A. Turos, J. Domagala, Nucl. Instr. and Meth. 136-138 (1998) 465
- [Gmelin] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Verlag Chemie
- [Hayashi 97] K. Hayashi, H. Kikuchi, K. Fukuda, J. Nucl. Mater. 248 (1997) 191
- [Jensen 98] J. Jensen, A. Dunlop, S. Della-Negra, Nucl. Instr. and Meth. B 146 (1998) 753

- [Meftah 94] A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Phys. Rev. B 49 (1994) 12457
- [Schlutig 01] S. Schlutig, Thèse de l'Université de Caen Basse-Normandie (2001)
- [Studer 91] F. Studer, Ch. Houpert, H. Pascard, R. Spohr, J. Vetter, J.Y. Fan, M. Toulemonde, Radiat. Eff. and Def. in Solids 116 (1991) 59
- [Toulemonde 00] M. Toulemonde, Ch. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, Nucl. Instr. and Meth. B 166-167 (2000) 903
- [Traumann 99] C. Trautmann, A. Dunlop, J. Jensen, K. Schwarz, M. Toulemonde, GSI-scientific report (1999) 150
- [Traumann 00] C. Trautmann, M. Toulemonde, K. Schwarz, J.M. Costantini, A. Müller, Nucl. Instr. and Meth. B 164-165 (2000) 365
- [Wie 85] C.R. Wie, T. Vreeland, T.A. Tombrello, Nucl. Instr. and Meth. B 9 (1985) 25

Annexe

- [Gibbons 72] J.F. Gibbons, Proc. IEEE 60 (1972) 1062

Annexe I. Bibliographie Internet

Cette partie regroupe les différentes adresses URL qui ont été utilisées dans ce travail pour trouver certains des paramètres. et certaines informations.

Données cristallographiques et thermodynamiques :

(NIST) <http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents.html>

(Fournisseurs de cristaux) almazoptics.com, korth.de, crystal-gmbh.com, ...

Image 3D :

<http://www.ill.fr/dif/3D-crystals>

<http://www.mdlchime.com/chime>

Accélérateurs : (GANIL)

<http://www.ganil.fr>

(GSI) <http://www.gsi.de>

(Vivitron) <http://ireswww.in2p3.fr/>

Coefficient d'atténuation des rayons X dans les solides :

http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/atten2.html

<http://sergey.bio.aps.anl.gov/x0H.html>

Pouvoir d'arrêt et parcours des ions :

<http://www.srim.org>

Diffractomètre :

<http://www.valcofim.fr/inel>

Profilomètres : (P10)

<http://www.tencor.com/>

(Dektak) <http://www.veeco.demon.co.uk/ltd/surfaceprofiler.htm>

Spectromètre optique:

<http://www.perkinelmer.com>

Annexe II. Détermination de la section efficace et du rayon d'endommagement

Nous présentons ici la méthode permettant d'extraire une section efficace σ lorsque l'endommagement mesuré présente une évolution exponentielle suivie d'une saturation. Un rayon d'endommagement r peut alors être déterminé en posant $\sigma = \pi.r^2$.

D'après les lois de probabilités

Si p est la probabilité de réussite lors d'un tirage et N le nombre de tirages, la probabilité d'observer m évènements est donnée par une distribution de Poisson (en supposant $N \gg m$) :

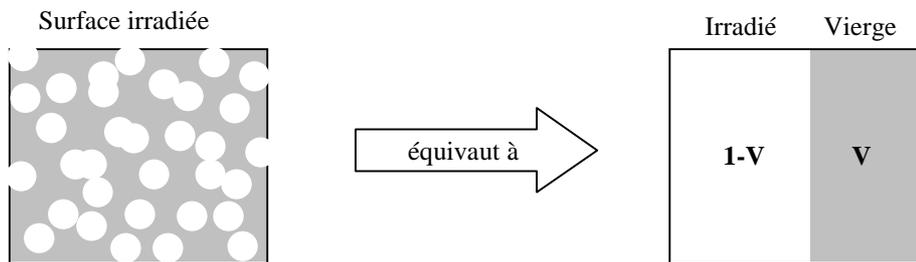
$$\frac{(Np)^m e^{-Np}}{m!}.$$

Dans le cas de l'irradiation, en considérant une unité de surface de 1cm×1cm, la probabilité p est remplacée par la section efficace σ et le nombre de tirage N par la fluence ϕ . La proportion de partie vierge V dans la surface totale est donnée par la probabilité de n'avoir aucun coup ($m=0$ et la relation $m \ll N$ est vérifiée) :

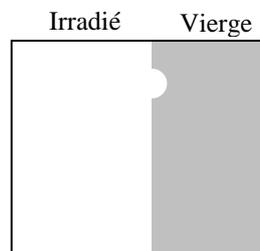
$$V(\phi) = e^{-\sigma\phi}.$$

D'après une équation différentielle

Soit V la proportion de partie vierge à un instant donné pour une fluence ϕ :



La particule suivante, de section efficace σ , aura une probabilité V de toucher la partie vierge. Ceci est identique à dire qu'une proportion σV de la partie initialement vierge sera irradiée après l'impact de la particule, comme illustré sur la figure suivante :



La variation de proportion de partie vierge par unité de fluence est donc donnée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dV(\phi)}{d\phi} = -\sigma V(\phi)$$

et la résolution de cette équation fournit, avec $V(\phi=0)=1$, :

$$V(\phi) = e^{-\sigma\phi} .$$

Généralisation

Lorsque l'endommagement nécessite n particules incidentes de section efficace σ , la proportion de partie vierge est donnée par [Gibbons 72] :

$$V(\phi) = \left(\sum_{k=0}^{n-1} \frac{(\sigma\phi)^k}{k!} \right) e^{-\sigma\phi}.$$

La proportion de partie irradiée est illustrée pour diverses valeurs de n sur la Figure 10 en fonction de la fluence pour $\sigma = 100 \text{ nm}^2$. Pour $n > 1$, la forme n'est plus exponentielle mais sigmoïdale.

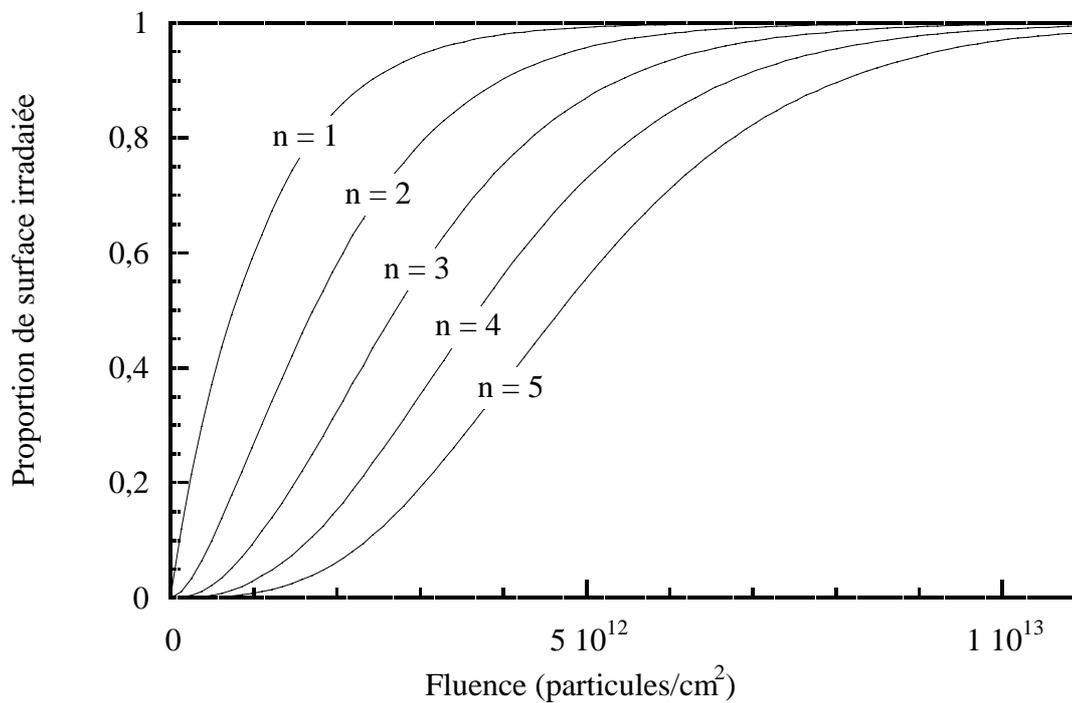


Figure 10: proportion de partie irradiée pour diverses valeurs de n en fonction de la fluence pour $\sigma = 100 \text{ nm}^2$

Annexe III. Effets des particules dans le CaF₂ en fonction de leur énergie

Le tableau suivant fournit, pour les différents types de particules, les ordres de grandeur des énergies nécessaires pour observer des effets directs, inélastiques ou élastiques, dans les matériaux tels que CaF₂

Particule incidente	1 keV	10 keV	100 keV	1 MeV	10 MeV	100 MeV	1 GeV	10 GeV
Photon	Effet photoélectrique			Effet Compton		Production de paires		
Electron	Interaction avec les électrons					Interaction avec les noyaux		Effets relativistes
Neutron	Pas d'effet direct sur les électrons							
Proton	Interaction avec les électrons					Interaction avec les noyaux		
Ion (He => Ar)	Interaction avec les électrons					Interaction avec les noyaux		
Ion (Ar => U)	Interaction avec les électrons					Interaction avec les noyaux		

Légende :  Interaction avec les électrons  Interaction avec les noyaux

Annexe IV. Données sur le CaF₂

Description	Valeur	Unités	Remarques
Groupe d'espace	Fm3m		
Pearson symbol	cF12		<i>c : cubique</i> <i>F : Faces centrées</i> <i>12 atomes/maille</i>
Connectivité	12		
Densité	3,18	g/cm ³	
Compacité	0,641		
Constante de Madelung	2,5194		
Paramètre de maille	5,4629	Å	
Bande interdite	12	eV	
Plan de clivage	<111>		
Poids moléculaire	78,08	g/mol	
Longueur d'atténuation des X	32	µm	
Ionicité	89	%	
Dureté	4	Mohs	à 300 K

Résumé

Lorsque des ions lourds rapides pénètrent dans la matière, ils se ralentissent principalement en déposant leur énergie sur les électrons. Ceci peut conduire à de fortes densités d'excitations électroniques dans le matériau et ainsi à des modifications structurales. Dans ce travail, le fluorure de calcium (CaF_2) a été utilisé pour approfondir l'étude de l'endommagement des cristaux ioniques par irradiation avec ces ions lourds rapides. Quatre techniques ont principalement été employées pour caractériser cet endommagement. Ces techniques d'analyse sont la diffraction de rayons X aux grands angles, la profilométrie de surface, la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford en canalisation et la spectroscopie d'absorption optique UV-visible.

Les résultats de ce travail montrent que le CaF_2 répond de manière multiple aux excitations électroniques créées par l'irradiation. Pour des pouvoirs d'arrêt supérieurs à environ 5 keV/nm, un phénomène de polygonisation semble se produire. Ceci provoque un désordre structural, un gonflement de 0,27 % du matériau et la formation de fractures. Un deuxième mécanisme d'endommagement est occasionné au-dessus d'environ 13 keV/nm et se traduit par une perte de la structure cristalline d'origine. Cependant, des centres absorbants apparaissent quel que soit le pouvoir d'arrêt des ions, ce qui indique que ces défauts ne peuvent être la cause des deux mécanismes d'endommagement précédents. L'interprétation par un modèle de pointe thermique permet d'associer les deux seuils précédents respectivement aux énergies de fusion et de sublimation du matériau.

Abstract

When fast heavy ions penetrate in matter, they slow down essentially by depositing their energy on the electrons. This can lead to strong electronic excitation densities in the solid and then to structural modifications. In this work, calcium fluoride (CaF_2) was used to look further into the damage induced by irradiation with fast heavy ions in ionic crystals. Four techniques were mainly employed to characterise this damage. These techniques of analysis are wide angle X-ray diffraction, surface profilometry, Rutherford backscattering spectrometry and UV-visible optical absorption spectroscopy.

The results of this work show that CaF_2 answers in a multiple way to the electronic excitations. For stopping powers higher than approximately 5 keV/nm, a polygonization seems to occur. This causes a structural disorder, a swelling of 0.27 % and the formation of fractures in the material. A second damage mechanism is caused above approximately 13 keV/nm and results in a loss of the initial crystalline structure. However, optical centres appear whatever the ion stopping power, which indicates that these defects cannot be the cause of the two above mentioned damage mechanisms. According to a thermal spike model, the two thresholds can be linked to melting and sublimation energy of the material, respectively.