



HAL
open science

Effets de l'irradiation dans une Perovskite : utilisation de cette matrice pour un conditionnement des actinides

Catherine Sabathier

► To cite this version:

Catherine Sabathier. Effets de l'irradiation dans une Perovskite : utilisation de cette matrice pour un conditionnement des actinides. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT: . tel-00004182

HAL Id: tel-00004182

<https://theses.hal.science/tel-00004182>

Submitted on 15 Jan 2004

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.

ORSAY

N° D'ORDRE : 7246

**UNIVERSITE DE PARIS-SUD
U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

Présentée

Pour obtenir

**Le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

PAR

CATHERINE SABATHIER

SUJET : Effets de l'irradiation dans une Perovskite : utilisation de cette matrice pour un conditionnement des actinides.

Soutenue le 9 juillet 2003 devant la commission d'examen composée de :

M. Jacques CHAUMONT, Ingénieur de Recherche au CNRS	Directeur de thèse
M. Hubert DOUBRE, Professeur à l'Université Paris XI	Président
Mme. Catherine FILLET, Ingénieur-chercheur au CEA	Examineur
M Christophe GUY, Ingénieur-chercheur au CEA	Invité
M. Jean-Marc MONTEL, Professeur à l'Université de Toulouse	Rapporteur
M. Jean-Claude PETIT, Ingénieur-chercheur au CEA	Rapporteur
M Christian RICOLLEAU, Maître de Conférence à Paris VII	Examineur

SOMMAIRE

Introduction.....	3
Chapitre I - Matrices potentielles pour le conditionnement des Actinides :les Perovskites. ...	11
A - Choix des perovskites comme matrice de conditionnement des actinides.	13
I - Les Perovskites Naturelles.....	13
II - Céramique multiphasée : le SYNROC.....	13
B - Le Titanate de Strontium.....	14
I - Structure.....	14
C - Revue de la littérature : utilisation des faisceaux d'ions pour l'étude de SrTiO ₃	18
I - Effets de la création de défauts par les noyaux de recul α	18
II - Recuits thermiques des défauts d'irradiation du titanate de strontium	24
Chapitre II - Généralités sur l'interaction ion-matière.	29
A - Principaux processus d'interaction	31
I - Pouvoir d'arrêt.....	31
II - Expression de la perte d'énergie	32
III - Dégâts créés par le dépôt d'énergie nucléaire.....	39
Chapitre III - Techniques expérimentales	45
A - L'implanteur IRMA	47
B - L'accélérateur d'ions ARAMIS	48
I - Présentation	48
II - Technique d'analyse du désordre : la Rétrodiffusion Rutherford (RBS).....	51
C - Le microscope électronique en transmission (MET)	61
I - Présentation.....	61
II - Préparation d'échantillon.....	62
III - Technique d'analyse de la création de désordre au MET.....	65
Chapitre IV - Création du désordre dans SrTiO ₃	73
A - Influence des ions He du faisceau d'analyse sur le désordre	75
I - Effet des He à température ambiante.....	75
II - Effet des He thermiquement activé (T=100°C)	76
B - Création du désordre	76
I - Résultats.....	77
C - Discussion.....	81
I - Mécanisme d'amorphisation.....	81
II - Effet du flux d'ions Pb	83

III - Effet de la température	84
IV - Recuit par les ions Pb	84
V - Conclusion	86
Chapitre V - Recuit du désordre dans le SrTiO ₃	89
A - Caractérisation des défauts.....	91
I - Techniques expérimentales.....	91
II - Résultats expérimentaux	97
III - Discussion.....	104
B - Etude de la nature des défauts.....	107
I - Canalisation axiale et planaire du SrTiO ₃ endommagé.....	108
II - Caractérisation structurale du désordre par Spectroscopie d’Absorption de rayons X (XAS)et Diffraction des Rayons X (XRD).....	112
C - Caractérisation du matériau en MET	126
I - Echantillon contenant une très faible fraction désordonnée.....	126
II - Echantillon contenant une fraction désordonnée de 30% de désordre	131
III - Conclusion	131
D - Conclusion de la caractérisation structurale des défauts.....	132
I - Echantillons massifs	132
II - Lames minces de SrTiO ₃	134
Chapitre VI - Modélisation du niveau de désordre dans SrTiO ₃	137
A - Etablissement de l’équation différentielle gouvernant l’évolution du désordre au cours du stockage.....	139
I - Création du désordre.....	139
II - Recuit des défauts.....	140
III - Modélisation de l’évolution du désordre dans des conditions de stockage.	140
B - Application du modèle au titanate de strontium.....	141
I - Décroissance radioactive	141
II - Modélisation du désordre à T = 60°C	143
III - Modélisation du désordre à T = 40°C.....	146
IV - Etude de l’évolution des défauts de type 2	148
V - Discussion.....	149
Conclusion.....	153

Introduction

Les déchets nucléaires sont classés en trois grandes catégories: A, B et C. Ceux de type A sont dits de faible activité. Ils contiennent 5 % de la radioactivité totale et représentent 90 % du volume des déchets radioactifs produits en France. Ceux de type B, de moyenne activité, constituent 10 % du volume total et représentent environ 10 % de l'activité totale. Enfin les déchets de type C de forte activité et à vie longue représentent moins de 1 % en volume mais 90% de la radioactivité totale. Ces derniers font actuellement l'objet de recherches approfondies au CEA au CNRS et à l'Andra. Aussi appelés déchets ultimes, puisque pour le moment il n'y a pas de solution pour les valoriser, ils contiennent des radioéléments de haute activité dont la période radioactive peut atteindre plusieurs milliers, voire des centaines de milliers d'années. Il s'agit des actinides mineurs (américium, curium, neptunium) et de certains produits de fission comme l'iode 129, le technétium 99 ou le césium 135. Ils proviennent essentiellement du retraitement des combustibles usés issus des centrales nucléaires. Ce retraitement tel qu'il se pratique actuellement, permet d'une part d'extraire l'uranium et le plutonium qui sont recyclés et d'autre part de concentrer les déchets C. Trois axes ont été définis par la loi du 30 décembre 1991, pour rendre ces déchets moins toxiques.

Le premier objectif est la séparation poussée et la transmutation de certains de ces déchets C. La séparation poussée concerne quelques produits de fission et les actinides mineurs comme le neptunium, l'américium ou le curium qui présentent après le plutonium, la radiotoxicité la plus élevée. Cette séparation s'appuie sur le développement de molécules extractantes extrêmement sélectives. Certains actinides sont en effet, chimiquement très proches les uns des autres et donc difficilement séparables. Une fois les éléments les plus toxiques séparés, les radioéléments restants peuvent être incorporés dans des verres, dits « verres allégés », dont la radiotoxicité décroît plus rapidement que celles des verres nucléaires classiques. Mais que faire des éléments les plus toxiques ? Un scénario envisage la transmutation, c'est-à-dire leur transformation en d'autres isotopes moins toxiques ou lorsque la transmutation n'est pas viable, le conditionnement spécifique.

Le conditionnement constitue une alternative à la transmutation. Il s'agit d'incorporer les radioéléments dans des matrices adaptées pour résister aux éventuelles actions de l'eau conjuguées aux effets d'irradiation. On recherche des matériaux céramiques présentant des structures cristallines plus résistantes sous l'action de l'eau ou lixiviation que le verre "nucléaire" pendant toute la durée du stockage. Les effets d'irradiation, lors de la décroissance alpha peuvent altérer ses propriétés physiques et chimiques. En particulier, le

pouvoir de rétention vis-à-vis des radioéléments peut être fortement réduit. Pour parer à une éventuelle arrivée de l'eau au contact du colis radioactif, celui-ci est entouré de plusieurs barrières ouvragées afin aussi de limiter les risques de migration des radionucléides vers la biosphère.

L'amélioration des conditions d'entreposage constitue le troisième axe de la loi de 1991. L'entreposage dans les sites de surface, ou de subsurface pour une durée de quelques centaines d'années, ne peut pas être considéré comme une solution définitive. A la fin de cette période, les colis doivent pouvoir être repris soit pour les stocker définitivement soit pour les recycler si des solutions plus innovantes voient le jour. Ce scénario ne s'oppose pas au stockage en formation géologique profonde si on privilégie les concepts permettant la réversibilité. En effet les générations futures doivent avoir la possibilité de récupérer les déchets et peut être les valoriser.

Mon travail de thèse s'inscrit dans le cadre du conditionnement spécifique des actinides dans des céramiques. Ces matrices d'accueil doivent être fiables sur des périodes de temps géologiques vis à vis de la lixiviation malgré les effets de l'irradiation interne occasionnée par les actinides. La majeure partie des dégâts créés dans une céramique cristalline dopée avec des actinides est due aux noyaux de recul provenant de la désintégration alpha et conduit généralement à l'amorphisation à cause d'un nombre élevé d'atomes déplacés. Lors du changement de phase cristal-amorphe, les propriétés physiques et chimiques du solide sont modifiées. Généralement, l'amorphisation s'accompagne d'un gonflement en volume de la matrice qui peut induire des fissures et donc augmenter fortement la surface spécifique d'attaque de celle-ci. Dans certains cas, la vitesse de lixiviation de la matrice est alors augmentée lors de l'amorphisation. Ces deux phénomènes se conjuguent pour augmenter le taux de relâchement des radioéléments dans la biosphère. Il est donc indispensable de sélectionner des matrices hôtes résistant aux dégâts d'irradiation ou qui présentent une durabilité chimique élevée sous auto-irradiation. Pour cela, il faut que la matrice dédiée au stockage des actinides possède des mécanismes efficaces de guérison des défauts engendrés par les noyaux de recul. Ces mécanismes de recuit peuvent être d'origine thermique ou opérer plus spécifiquement par dépôt d'énergie électronique comme cela a été montré pour certaines compositions d'apatites comme la fluoroapatite [1] et la britholite [2-5].

Certains analogues naturels qui ont contenu pendant des périodes de temps géologique de l'uranium et du thorium, sont trouvés dans un état cristallin. Il a donc fallu

que des mécanismes de guérison opèrent sur des durées allant jusqu'à quelques millions d'années. Cependant, le débit de dose dans des conditions de stockage sera de 5 à 10 ordres de grandeur supérieur à celui subi par les analogues naturels. Donc l'étude des analogues naturels ne permet pas de prédire le comportement des céramiques dans le cas d'un conditionnement des éléments actinides. Il est donc essentiel de compléter les données sur le comportement des matrices potentielles avec des débits de dose plus élevés. Ces études ne peuvent être entreprises qu'à une échelle de temps plus courte qui est celle du laboratoire. Les données obtenues décriront plus précisément les conditions de stockage.

La littérature est riche d'études réalisées avec des faisceaux d'ions afin de simuler l'irradiation interne due à la décroissance alpha dans différentes matrices potentielles envisagées pour le stockage des actinides. Ces études ont été réalisées pour estimer la dose critique d'amorphisation en fonction de la température et pour tester le comportement de quelques matrices vis-à-vis de l'irradiation. Cependant, les flux d'ions utilisés sont souvent trop élevés, ce qui peut induire des artefacts comme un échauffement du matériau, masquant le vrai comportement de la céramique. En ce qui concerne les mécanismes de recuit, les études sont assez pauvres.

Mon travail de thèse centré sur le titanate de strontium entre dans le cadre de ces problématiques. Il identifie et évalue les cinétiques de création du désordre ainsi que les cinétiques de guérison des défauts afin de pouvoir modéliser l'évolution du désordre dans le titanate de strontium dopé avec des actinides, en fonction du temps et de la température du stockage. Dans mon travail, je n'ai pas abordé les effets dus aux particules alpha, tout en ayant conscience d'une possible accumulation des atomes d'hélium, provenant de la thermalisation de ces particules alpha dans la céramique. J'ai développé au cours de ce travail une approche originale de la mesure systématique de l'effet des différents paramètres, débit de dose et température. Cette approche a aussi été utilisée par S. Soulet lors de sa thèse [6].

Après avoir discuté, dans le chapitre I, du choix du titanate de strontium comme matrice potentielle pour le conditionnement des actinides, de sa structure et de ses capacités à les incorporer, nous ferons une revue des différentes études réalisées sur le titanate de strontium dans le cadre des effets d'irradiation.

Dans le chapitre II, nous traiterons des principales interactions ion-matière considérées dans la gamme d'énergie utilisée au cours de nos expériences.

Le chapitre III présentera les différents dispositifs et techniques utilisés avec des faisceaux d'ions pour réaliser nos expériences suivant le type d'échantillon : monocristal ou polycristal.

Dans le chapitre IV, nous présenterons mes résultats expérimentaux sur le comportement du titanate de strontium en fonction de l'irradiation, de la température et du flux d'ions utilisé pour endommager la matrice.

Dans le chapitre V, nous donnerons les résultats expérimentaux sur les différents stades de recuit du titanate de strontium, ainsi que l'identification des défauts par différentes techniques d'analyse (Spectrométrie par Rétrodiffusion Rutherford en Canalisation, Spectroscopie des Rayons X et Microscopie Electronique en Transmission).

La modélisation du comportement du titanate de strontium dans le cas d'un conditionnement des actinides sera réalisée dans le chapitre VI, et l'évolution du désordre du titanate de strontium au cours du stockage sera prédite et discutée.

En complément de ce travail, j'ai réalisé des études sur la britholite afin d'élargir les études effectuées par S. Soulet, et surtout sur le phosphate diphosphate de thorium (PDT) qui est une matrice synthétique sans analogue naturel et pour laquelle il n'y a aucune donnée dans la littérature sur les effets de l'irradiation (Annexe A).

REFERENCES

- [1] Ouchani S., J.-C. Dran and Chaumont J. ; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 132 (1997) 447-451, "Evidence of ionization annealing upon helium ion irradiation of pre-damaged fluoroapatite"
- [2] Soulet S., Chaumont J., Krupa J. C. , Carpena J. and Ruault M. O, J. Nucl. Mat. 289 (2001) 194-198, "Determination of the defect creation mechanism in fluoroapatite."
- [3] Soulet S., Carpena J., Chaumont J., Krupa J. C. and Ruault M. O, J. Nucl. Mat. 299 (2001) 227-234, "Determination of the defect creation mechanism in the mono-silicated fluoroapatite. Disorder modeling under repository conditions."
- [4] Chaumont J., Soulet S., Krupa J. C. and Carpena J., J. Nucl. Mat. 301 (2002) 122-128, "Competition between disorder creation and annealing in fluoroapatite nuclear waste forms"
- [5] Soulet S., Carpena J., Chaumont J., Kaitasov O., Ruault M. O. and Krupa J. C., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 184 (2001) 383-390, "Simulation of the α annealing effect in apatitic structures by He-ion irradiation: influence of the silicate/phosphate ratio and the OH/F⁻ substitution."

**Chapitre I - Matrices potentielles pour le
conditionnement des Actinides :les
Perovskites.**

Une démarche scientifique possible pour sélectionner une céramique à haute durabilité chimique malgré les effets de l'irradiation α , est d'observer l'état cristallin d'analogues naturels qui ont contenu de l'uranium et du thorium en quantité suffisante sur des périodes de temps géologiques.

A - Choix des perovskites comme matrice de conditionnement des actinides.

I - Les Perovskites Naturelles

Il existe très peu d'études sur les perovskites naturelles dont le nom perovskite regroupe les composés chimiques de formule ABO_3 . En géologie ce nom est réservé au titanate de calcium naturel, le titanate de strontium à l'état naturel étant quant à lui dénommé tausonite. Les résultats obtenus sur les perovskites naturelles montrent que la dose critique d'amorphisation se situe dans une plage de 0,3 à $2,6 \times 10^{19}$ événements α/g [1]. D'autres perovskites provenant de Russie et ayant reçu une dose cumulée de $0,5 \times 10^{19}$ α/g sont parfaitement cristallines [2]. Des perovskites provenant de Bratthagen en Norvège, ayant subi une dose cumulée allant de 0,8 à $1,2 \times 10^{19}$ α/g , sont partiellement endommagées, comme le montre le faible anneau diffus observé sur les clichés de diffraction [3]. Une autre perovskite, également de Bratthagen, a été très endommagée avec une dose reçue de $1,7 \times 10^{19}$ α/g . La disparité des résultats obtenus sur les perovskites naturelles provenant de différents lieux géographiques est corrélée à leur composition chimique et aux mécanismes de guérison dont l'importance est liée à l'histoire géologique du site où elles sont trouvées. De plus, certaines perovskites sont cristallines, car elles n'ont incorporé que très peu d'uranium et de thorium. Il est alors difficile de conclure simplement sur le comportement des perovskites vis à vis de l'irradiation. Cependant à partir de ces résultats, Lumpkin a estimé une dose critique d'amorphisation entre 3 et $6 \cdot 10^{19}$ α/g pour les perovskites naturelles, ce qui correspond à une dose d'amorphisation 2 à 4 fois plus importante que pour la zirconolite, autre matrice d'accueil potentielle des déchets radioactifs [3].

II - Céramique multiphasée : le SYNROC

Le SYNROC (SYNthetic ROCK) est une roche synthétique constituée de plusieurs phases minérales essentiellement constituées de zirconolite, perovskite et hollandite, qui ont montré une aptitude à confiner des éléments radioactifs, elle a été étudiée à la fin des années soixante dix. [4, 5]. Les premiers résultats de dissolution aqueuse du SYNROC ont montré un

bon comportement de ce matériau [6]. Au cours des travaux de développement, la composition du SYNROC a évolué avec le souci de réduire sa vitesse de dissolution mais tout en gardant ses 2 principaux constituants à savoir : la perovskite et la zirconolite. Plus récemment, pour encore améliorer les performances du SYNROC, les efforts ont porté sur la production d'un matériau complètement cristallin [1]. Dans le SYNROC, les actinides tétravalents se concentrent préférentiellement dans la phase zirconolite, alors que les actinides trivalents ainsi que les terres rares et le strontium se trouvent dans la phase perovskite. De nombreuses études ont été réalisées sur la zirconolite, et relativement peu sur les perovskites.

Le point de départ de nos recherches sur le comportement sous irradiation de matrices pouvant accueillir des actinides trouve son origine dans les diverses études portant sur le SYNROC. Les premières expériences ont été réalisées sur des monocristaux de titanate de calcium préparés par L. A. Boatner. Les faibles dimensions d'échantillons mis à notre disposition, nous ont conduit à orienter notre étude sur des monocristaux de titanate de strontium qu'on peut se procurer aisément dans le commerce. En effet, le titanate de strontium est utilisé comme substrat pour l'épitaxie des supraconducteurs.

B - Le Titanate de Strontium

I - Structure

Le titanate de strontium fait parti de la famille des perovskites de type ABO_3 , où les cations peuvent occuper les sites *A* et *B*. La structure perovskite idéale ABO_3 est de symétrie cubique (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$).

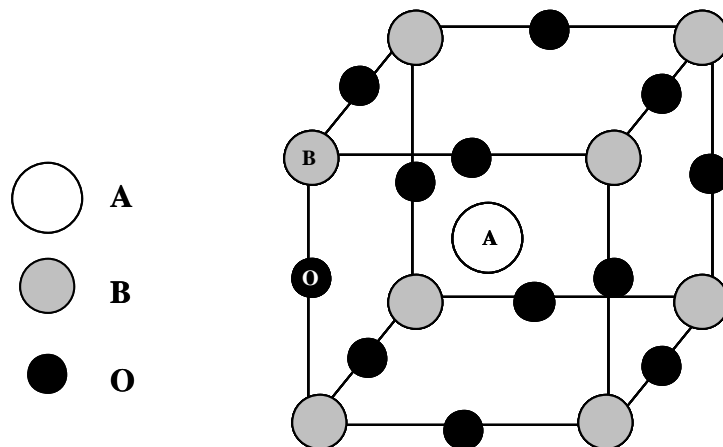


Figure I-1 : Maille élémentaire de la structure perovskite ABO_3 .

La maille élémentaire (figure I-1) peut être décrite par un cube dont les huit sommets sont occupés par un cation B (0,0,0). Ces cations sont en coordination octaédrique, les ions

oxygènes occupent les milieux des arêtes (1/2,0,0), et le gros cation A (1/2,1/2,1/2), se situe au centre du cube en coordination 12. Ceci implique un réseau tridimensionnel d'octaèdres mettant en commun tous leur sommets (figure I-2).

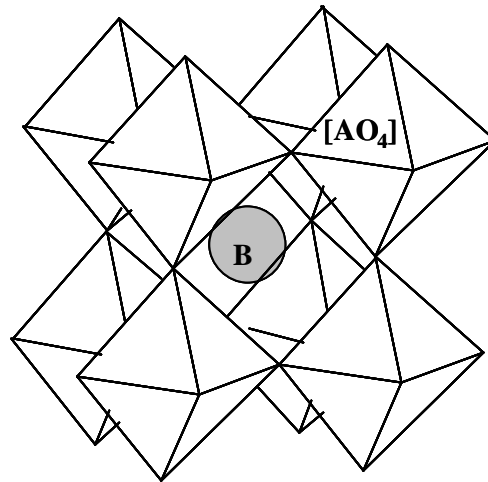


Figure I-2 : Réseau tridimensionnel d'octaèdres dans la perovskite

Idéalement, les ions A, B et O sont en contact les uns avec les autres et les longueurs des liaisons sont directement reliées au paramètre a de la maille cubique par les relations suivantes :

$$d_{A-O} = a/\sqrt{2} \text{ et } d_{B-O} = a/2$$

$$\text{d'où la relation suivante : } r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)$$

où r_A , r_B sont les rayons ioniques des cations des sites A et B et r_O celui de l'oxygène.

Cependant, ces relations ne sont pas toujours respectées et pour mesurer l'écart à l'idéalité, Goldschmidt a défini un facteur de tolérance t , tel que $t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O)$,

Le facteur de tolérance t , est compris entre 0,8 et 1 [7], et la charge associée aux cations des sites A et B doit être égale à + 6. Plus de 35 compositions connues satisfont ces deux conditions [8].

SrTiO_3 cristallise dans une maille cubique avec un paramètre de maille $a = 0,3905$ nm à température ambiante, et une densité théorique de $\rho = 5,12 \text{ g/cm}^3$. Le titane se situe au centre du cube formé par les ions Sr et de l'octaèdre formé des 6 oxygènes placés au centre des faces du cube (figure I-3, il suffit de faire une translation de $a/2$ suivant les 3 directions pour retrouver la figure I-1). A température inférieure à 108 K, SrTiO_3 subit une transition de phase cubique à tétragonale ($a = b \neq c$) avec une très faible variation de ($c_{\text{max}} = 0,39$ nm). Le point de fusion de SrTiO_3 est à 2350 K.

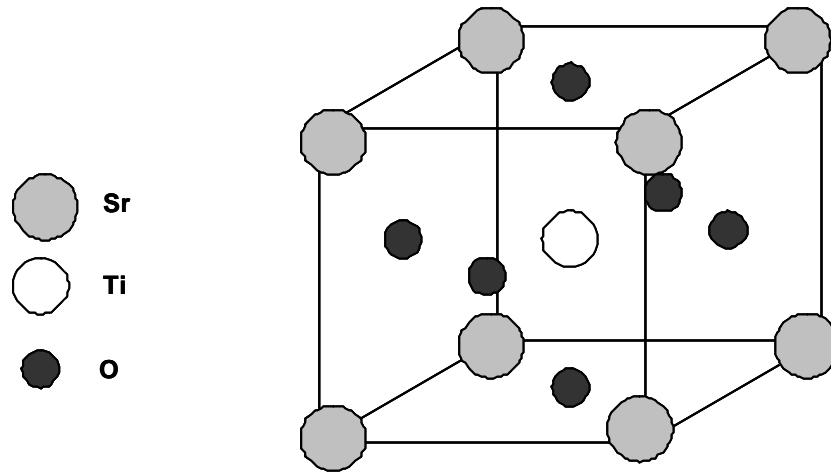


Figure I-3 : Structure du titanate de strontium

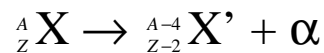
I.1 - Incorporation des actinides

Les matrices perovskites peuvent incorporer des actinides tétravalents uniquement dans le site du Sr, donc la formule chimique va être de la forme $\text{Sr}_{(1-2x)}\text{An}_x\text{TiO}_3$ pour prendre en compte la compensation de charges. En effet, le rayon ionique moyen des actinides est d'environ 95 pm et le rayon ionique du Ti^{4+} est seulement de 68 pm. En revanche, celui du Sr^{2+} est de 112 pm, il sera donc aisé d'accommoder un actinide dans son site. Dans le cas du CaTiO_3 , le plutonium est soluble jusqu'à 20% en moles dans le titanate de calcium [9].

Dans la structure perovskite, un actinide trivalent va pouvoir se substituer à un atome de strontium à condition que la variation de charge soit compensée en remplaçant un atome de titane par un atome trivalent tel que l'aluminium, soit $\text{Sr}_{(1-x)}\text{An}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{O}_3$ [10].

I.2 - Effets de la désintégration α dans une matrice perovskite

Si on incorpore des actinides dans une matrice de conditionnement, elle est soumise à la décroissance alpha qui produit une particule alpha et un noyau de recul.



Particule alpha (${}^4_2\text{He}^{2+}$) : son énergie peut s'étendre entre 4 et 6MeV selon l'actinide considéré et son parcours peut atteindre environ 20 μm dans les céramiques. La particule alpha se thermalise par chocs successifs et cède plus de 99 % de son énergie par chocs inélastiques sur les électrons de la matrice. Le reste de l'énergie est dissipée en fin de parcours par chocs élastiques avec les atomes de la matrice en produisant une centaine de déplacements atomiques. Les particules alpha sont alors sous forme d'atomes d'hélium qui peuvent s'accumuler dans le réseau en le contraignant ou même en formant des bulles. Dans les deux cas, il y a de fortes chances pour que l'accumulation d'He conduise à la fissuration de la

matrice. Plusieurs phénomènes d'exfoliation ont déjà été observés, notamment sur la fluoroapatite monocristalline [11] où ce phénomène se produit pour 5 % d'atome d'hélium dans la matrice. L'implantation de 5.10^{16} He/cm² dans un monocristal de CaTiO₃ conduit à un profil gaussien de la répartition d'He d'énergie 1,6MeV calculé par TRIM03 [12] avec un parcours de 3,56 μm, une largeur à mi-hauteur de 270 nm et une concentration donnée par la

formule : $C = \frac{f}{\Delta Rp \sqrt{2p}}$, dans laquelle ϕ est le nombre d'atomes d'hélium implantés par unité

de surface et ΔRp l'écart type de la distribution des atomes d'hélium dans la matière. Si on applique cette formule, la concentration d'He est égale à :

$$C = \frac{5.10^{16}}{135.10^{-7} \sqrt{2p}} = 1,47.10^{21} \text{ He/cm}^3 \text{ ce qui correspond à 1,64 \% d'hélium dans le}$$

CaTiO₃ sachant que le nombre d'atomes par maille est de: $\frac{n.N_A.d}{M} = \frac{5x6,02.10^{23} x4,05}{136} = 8,96.10^{22}$ atomes/cm³, où n représente le nombre d'atomes par maille, N_A le nombre d'Avogadro, d la densité et M la masse molaire.

Pour une dose de $1,75.10^{17}$ He/cm², le SrTiO₃ ne s'exfolie pas. Ceci représente une concentration d'hélium dans le réseau de 5,2 % sans qu'aucune exfoliation ne soit observée. Il semble donc, que le SrTiO₃ accommode l'hélium ou que la diffusion de celui-ci dans le réseau soit rapide.

Rappelons qu'il a été mis en évidence dans certaines compositions d'apatites que la particule α peut guérir les défauts créés par les noyaux de reculs alpha [13-17].

Noyau de recul (${}_{Z-2}^{A-4}\mathbf{X}'$) : pour respecter la conservation de quantité de mouvement, le noyau résultant de la désintégration alpha recule avec une énergie cinétique de l'ordre de 100keV et son parcours dans la matrice est d'environ 20 nm. Cette énergie, bien moins élevée que celle de la particule alpha, crée cependant la majorité des défauts dans la matrice puisqu'elle est dissipée essentiellement par une cascade de chocs élastiques induisant le déplacement de 1000 à 2000 atomes. Après stabilisation de la cascade de déplacements, il reste un volume désordonné caractéristique dépendant de la capacité du matériau à se réorganiser.

Mon travail s'est donc attaché à étudier les divers phénomènes induits par les noyaux de recul et reproduire à l'échelle du laboratoire les effets de la décroissance alpha sur les matrices de stockage, à savoir :

- **création du désordre par les noyaux de recul**

- **recherche d'un éventuel recuit par les particules alpha**
- **étude du recuit thermique des défauts**
- **modélisation du désordre au cours du stockage**

Cette démarche s'est poursuivie au long des expériences réalisées sur les diverses matrices: le SrTiO_3 , et une partie sur le phosphate diphosphate de thorium PDT et la Britholite.

C - Revue de la littérature : utilisation des faisceaux d'ions pour l'étude de SrTiO_3

I - Effets de la création de défauts par les noyaux de recul a

La plupart des céramiques retenues pour le confinement des radioéléments à vie longue résistent mal au nombre élevé de déplacements atomiques générés par les noyaux de recul lors de la désintégration alpha. Leur accumulation conduit en général à un état amorphe. Cette transition de phase cristal-amorphe induit des changements dans les propriétés physiques et chimiques de la matrice, entraînant des risques plus importants de relâchement des radioéléments vers la biosphère. Les propriétés principales mises en cause sont la diffusion, la densité et la résistance chimique.

1.1 - Augmentation de la diffusion

Les mécanismes de diffusion sont sensibles à l'état structural du matériau. Des études de diffusion ionique dans des verres donnent des coefficients de diffusion plus élevés de quelques ordres de grandeur que dans des matériaux cristallins [18]. On peut donc s'attendre à une cinétique de diffusion de l'hélium, par exemple, beaucoup plus rapide lorsque l'état amorphe est atteint.

1.2 - Gonflement en volume

L'irradiation induit dans les phases cristallines des changements de volume qui peuvent provenir de l'accumulation de défauts ponctuels, de la transformation de phase cristal-amorphe et de l'évolution microstructurale des défauts (bulles de gaz, lacunes, dislocations, microfissures). Le gonflement macroscopique prend en compte la somme de tous ces effets [19].

La préoccupation majeure concerne les changements de volume différentiels suivant des directions privilégiées qui conduisent à des contraintes internes pouvant occasionner des microfissures et accroître ainsi les vitesses de dissolution. L'augmentation macroscopique de

volume affecte significativement les liaisons atomiques et la coordinence locale, autant de facteurs qui peuvent conduire à l'augmentation du relâchement des actinides dans l'environnement. L'augmentation de volume induite au cours de l'irradiation s'accompagne corrélativement de changement de densité pouvant entraîner la fissuration du colis voire même sa désagrégation. Dans le cas d'une matrice à phases multiples, la concentration en actinides peut varier d'une phase à une autre, entraînant des gonflements en volume différents selon les phases. Les contraintes internes peuvent alors conduire à l'apparition de microfissures augmentant la surface d'attaque spécifique. L'étude du SYNROC illustre bien ce phénomène qui comprend la perovskite, la zirconolite comme phases hôtes des actinides. La densité du SYNROC, dopé avec du ^{244}Cm , décroît linéairement avec la dose α reçue et présente un gonflement maximal en volume de 4 % pour une dose de $1,8 \cdot 10^{18}$ α/g , sans aucune indication de saturation. Ce phénomène est attribué à la formation de microfissures. Dans le cas d'une phase unique, l'apparition de fissures est rare comme le montre l'étude de l'oxyapatite totalement silicatée ($\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) dopée en ^{244}Cm . [20].

1.3 - Effet de l'amorphisation sur la vitesse de dissolution

L'amorphisation dans des céramiques cristallines augmente généralement la vitesse de lixiviation comme le démontre la révélation des traces de fission dans des apatites naturelles, avec une solution légèrement acidifiée [21,22]. La vitesse de dissolution de la fluoroapatite vierge est environ 100 fois plus faible que celle de la fluoroapatite amorphe. Il est très important de considérer ce phénomène d'amorphisation de la matrice pour le stockage des actinides mais, il est difficile de trouver dans la littérature des résultats comparatifs pour les différentes céramiques. Par ailleurs, plusieurs paramètres influencent les vitesses de lixiviation: température, pH, potentiel d'oxydation et débit de la solution par exemple. En général, les mesures de lixiviation sont réalisées à des pH très acides et à une température avoisinant les 90°C , afin de faire passer des quantités d'ions mesurables en solution. Les travaux de Glinn et al (1995) [23] montrent une dépendance du pH sur les taux de dissolution des perovskites et des zirconolites, de formule générale CaZrT_2O_7 , à 90°C : lorsque le pH augmente, la quantité de calcium relâchée diminue. Il est à noter que le relâchement du calcium provenant de la zirconolite est au moins 3 fois plus faible que celui de la perovskite pour des pH acides, alors que le relâchement est pratiquement identique dans les conditions alcalines. Une des difficultés est l'extrapolation de ces vitesses de dissolution sur toute la gamme de pH.. Les vitesses de lixiviation obtenues pour des pH acides donnent lieu à des lois

cinétiques empiriques. Ces lois autorisent des interpolations et non pas des extrapolations bien qu'il soit difficile de procéder autrement.

1.4 - Comportement sous irradiation du titanate de strontium

Différents travaux, mettant en oeuvre des irradiations externes de perovskites naturelles ou synthétiques, ont été réalisés avec des ions comme le krypton ou l'or, afin de simuler l'irradiation interne due aux noyaux de recul issus de désintégrations alpha. SrTiO_3 a été soumis, par exemple, à une irradiation avec des ions Kr d'énergie de 800keV [8], jusqu'à une dose de 10^{14} ions/cm², en utilisant un flux de $1,7 \cdot 10^{12}$ ions/cm²/s. Son comportement a été observé à l'aide d'un microscope électronique à transmission (MET), en suivant l'évolution de l'anneau diffus causé par des zones amorphes, sur des clichés de diffraction. Les doses d'amorphisation qui ont servi à déterminer les températures critiques correspondent à la disparition des tâches de diffraction. Meldrum et al ont montré que pour une température supérieure à 425 K, le matériau ne s'amorphise plus [8]. Par ailleurs, des courbes de création du désordre dans SrTiO_3 avec des irradiations à 170 K et 300K par des ions Au de 1MeV et un flux de $3 \cdot 10^{11}$ ions/cm²/s, ont aussi été établies en mesurant le désordre par Rétrodiffusion-Rutherford en Canalisation (RBS-C) [24]. Les courbes montrent que le désordre croît de manière sigmoïde en fonction de la dose. Une légère différence, d'environ 10%, dans le niveau de désordre a été constatée en comparant pour une même dose, le désordre causé dans le sous réseau strontium et celui du titane. A 170 K, le nombre moyen de déplacements par atome (dpa) nécessaire pour amorphiser la structure de SrTiO_3 est de 0,4 dpa, ce qui correspond à $3 \cdot 10^{13}$ ions/cm², (calcul de dpa voir à l'annexe B). Ce calcul du nombre de dpa a été révisé dans l'article suivant [25]. A 300 K, une dose de $4 \cdot 10^{13}$ ions/cm² soit 0,55 dpa, est nécessaire pour amorphiser le SrTiO_3 . La température d'irradiation joue donc un effet important dans la création du désordre de SrTiO_3 . Comme on pouvait s'y attendre, la dose d'amorphisation augmente avec la température [25]. Pour des échantillons irradiés avec 2 et $2,5 \cdot 10^{13}$ Au/cm², le désordre créé est attribué à des atomes interstitiels et des agrégats amorphes dans la direction <100> sondée en RBS-C [24]. De plus, il apparaît que la composition chimique des perovskites est un paramètre important vis-à-vis de la résistance à l'irradiation. En effet, Smith et al montrent qu'en présence de sodium, la perovskite est beaucoup moins résistante [2]. Les températures critiques d'amorphisation annoncées par Meldrum et al pour le SrTiO_3 ($T_c = 425$ K) et CaTiO_3 ($T_c = 440$ K) sont peu différentes l'une de l'autre [8]. Sachant que les irradiations ont été réalisées avec des ions krypton de 800keV,

les doses d'amorphisation utilisées sont de 0,75 dpa pour le CaTiO_3 et de 0,93 dpa pour le SrTiO_3 , avec un flux de $1,7 \cdot 10^{12}$ ions/cm²/s et à température ambiante.

I.4.1 - Différents modèles d'amorphisation

Lors de l'irradiation d'une céramique, l'amorphisation peut se produire selon deux mécanismes principaux qui sont le modèle d'amorphisation directe et celui des recouvrements de cascades. Des modèles empiriques ont été proposés à partir des résultats obtenus sur le zircon et l'apatite [19]. L'amorphisation se produit de manière hétérogène dans la plupart des céramiques. La création du désordre dépend de l'énergie seuil de déplacement des atomes du réseau ainsi que du recuit intra ou post cascade qui est thermiquement activé. Au-dessus d'une certaine température dite, température critique d'amorphisation, le matériau ne s'amorphise plus totalement [20, 26].

I.4.1.1 - Modèle d'amorphisation directe ou impact direct

Dans ce modèle, on suppose que chaque recul alpha crée une zone amorphe dont les dimensions dépendent de la température d'irradiation. L'évolution de la fraction désordonnée, y , en fonction de l'incrément de dose dD , peut s'écrire selon l'équation différentielle suivante [20, 27]:

$$dy_{\text{création}} = V_0(T)[1-y]dD \quad (\text{I-1})$$

où $V_0(T)$ à la température T est soit la section efficace d'endommagement lorsqu'on considère une dose d'irradiation externe D , soit le volume moyen désordonné créé par un noyau de recul dans le cas d'une irradiation interne. $(1-y)$ est la fraction cristalline dans laquelle on peut encore créer du désordre. La résolution de l'équation (I-1), en prenant comme conditions initiales, $y = 0$ pour $D = 0$, conduit à:

$$y = 1 - \exp[-V_0(T)D] \quad (\text{I-2})$$

L'équation I-2 modélise la fraction de désordre en fonction de la dose d'irradiation envoyée dans le matériau.

Il est possible de rendre compte des données sur l'amorphisation de l'apatite complètement silicatée de composition $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, [20], de la fluoroapatite et de la britholite [14,15] à l'aide de ce modèle.

On accède à la section efficace d'endommagement en mesurant la pente à l'origine de la courbe d'amorphisation, en effet $\frac{dy}{dD(D=0)} = V_0(T)D$.

1.4.1.2 - Modèle d'amorphisation par recouvrement de cascades

Dans ce modèle, après stabilisation de la cascade, il reste une zone partiellement désordonnée dont l'amorphisation complète nécessite le recouvrement d'un certain nombre de cascades. La fraction désordonnée y en fonction de la dose dans le modèle de recouvrement de cascade est donnée par [26, 28, 29]:

$$y_{\text{création}} = 1 - \exp(-V_0(T) \cdot D) \sum_{k=0}^{m-1} \frac{V_0(T)^k \cdot D^k}{k!} \quad (\text{I-3})$$

où $V_0(T)$ à la température T , est soit la section efficace d'endommagement pour chaque ion envoyé lors de l'irradiation externe, soit le volume moyen partiellement désordonné créé par un noyau de recul. Dans ce cas, D représente la dose cumulée d'événements alpha par unité de volume. Le nombre d'impacts d'ions ou d'événements alpha nécessaires pour atteindre l'amorphisation totale du matériau est représenté par m , et $(m-1)$ est le nombre de recouvrements correspondant. Si $m = 1$, il suffit d'un seul impact pour amorphiser complètement la matériau, et on retrouve dans ce cas l'équation du modèle d'impact direct. L'équation différentielle dont découle le résultat (I-3) est la suivante :

$$dy = \left\{ V_0^{m-1}(T) D^{m-1} / (m-1)! \sum_{k=0}^{m-1} \left[V_0^k(T) D^k / k! \right] \right\} (1-y) dD \quad (\text{I-4})$$

Dans cette équation, quand $m > 1$ avec des conditions initiales $D = 0$ et $y = 0$, la pente initiale dy/dD est égale à zéro. Cela signifie que, pour les premiers impacts, il n'y a pas de désordre créé. Ceci est impossible: les premiers impacts doivent créer un minimum de désordre pour déclencher le phénomène de recouvrement des cascades créées par chaque ion incident. Ceci est en accord avec la courbe d'évolution du désordre obtenue expérimentalement en fonction de la dose pour le titanate de strontium [25]. Pour prendre en compte cette création initiale de désordre, un terme $V_1(T) dD$ est ajouté au taux de création du désordre (eq. I-4). Avec ce nouveau terme, le modèle de recouvrement des cascades devient le modèle de l'impact direct / recouvrement de cascade (ID/RC) ou en anglais direct impact / cascade overlap (DI/CO) [25] et l'équation différentielle (I-4) peut s'écrire :

$$dy = \left\{ V_1(T) + V_0^m(T) D^{m-1} / (m-1)! \sum_{k=0}^{m-1} \left[V_0^k(T) D^k / k! \right] \right\} (1-y) dD \quad (\text{I-5})$$

La forme intégrée de l'équation I-5 est la suivante :

$$y = 1 - \sum_{k=0}^{m-1} \left[V_0^k(T) D^k / k! \right] \exp \left\{ - \left[V_1(T) + V_0(T) \right] D \right\} \quad (\text{I-6})$$

V_1 représente le volume qu'occuperait l'ensemble des atomes restant déplacés après stabilisation de la cascade. En revanche, V_0 représente le volume dans lequel le désordre résiduel est dispersé après une cascade. V_0 et le nombre de recouvrement de cascades sont déterminés en ajustant ces paramètres pour reproduire la forme de la courbe expérimentale. Au cours des doses d'irradiation, la probabilité que ces zones partiellement désordonnées et non amorphes, se recouvrent va augmenter jusqu'à l'obtention d'une concentration critique de défauts qui va faire basculer le cristal en amorphe. Ceci explique le comportement sigmoïde de la courbe.

Le zircon, la monazite et le titanate de strontium s'amorphisent suivant la prédiction de ce modèle [26]. Il sera exploité lors de l'analyse des résultats expérimentaux obtenus pour la création du désordre dans SrTiO_3 en fonction de la dose d'ions plomb.

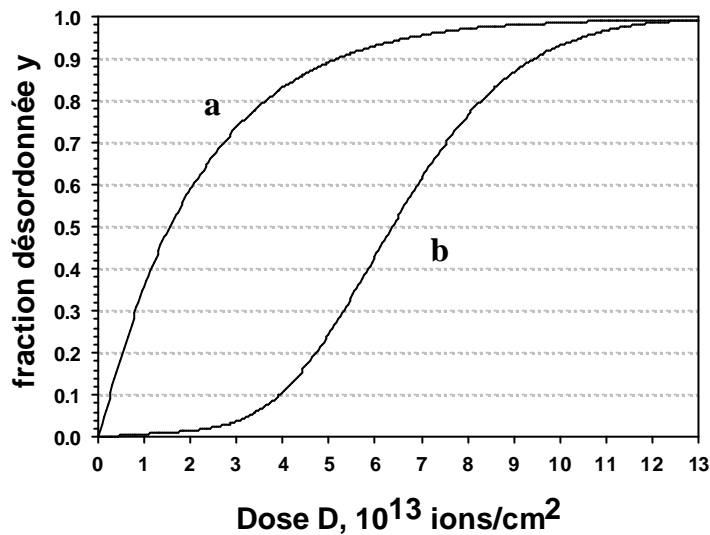


Figure I-4 : Courbes d'évolution du désordre, a) modèle de l'impact direct, b) modèle de recouvrement de cascades

1.4.1.3 - Autres modèles d'amorphisation

Des modèles complémentaires sont proposés, se basant toujours sur la création initiale d'un volume désordonné créé par l'impact d'un ion.

1.4.1.3.a - Impact direct/ modèle de défaut stimulé

Dans ce modèle, une zone amorphe se produit directement à partir de l'impact d'un ion incident. Son volume croît par accumulation de défauts ponctuels. L'équation

différentielle gouvernant l'évolution du désordre y en fonction de la dose D est donnée par [30]:

$$dy = [V_1(T) + V_0(T)y](1 - y)dD \quad (I-7)$$

où V_1 est le volume désordonné produit par un ion dans un matériau vierge et V_0 le volume amorphe qui croît à partir de la zone complètement désordonnée. V_1 et V_0 correspondent soit à des sections efficaces d'endommagement, lorsque D est une dose d'ions par unité de surface, soit à un volume endommagé, quand D est un nombre d'événements alpha par unité de volume.

En absence de mécanisme de recuit, la fraction de désordre en fonction de la dose est donnée par l'intégration de l'équation I-7 [27, 31]:

$$y = 1 - [V_1(T) + V_0(T)] / (V_0(T) + V_1(T) \exp\{[V_1(T) + V_0(T)]D\}) \quad (I-8)$$

1.4.1.3.b - La cascade «quenching»/ modèle de recouvrement par épitaxie

Un modèle empirique basé sur le gel de la cascade et une recristallisation par épitaxie a été développé pour décrire l'accumulation du désordre. La fraction désordonnée y en fonction de la dose D dans ce modèle est donné par [32, 33] :

$$y = 1 - 1 / \left\{ A + (1 - A) \exp \left[\frac{mV}{h} 2(1 - A)D \right] \right\}^{1/2} \quad (I-9)$$

où A est la fraction de volume recristallisé dans une cascade individuelle, m est le nombre de sous cascades individuelles créées par un ion incident, h est l'épaisseur de l'interface recristallisée et V le volume d'une sous cascade.

Ces deux derniers modèles sont utilisés pour simuler le comportement d'un matériau dont l'évolution du désordre avec la dose d'irradiation présente un profil sigmoïde. Ces modèles sous-estiment l'endommagement du matériau pour de faibles doses [25].

II - Recuits thermiques des défauts d'irradiation du titanate de strontium

Il existe dans la littérature des études sur le recuit du désordre dans les perovskites, mais il s'agit, dans la plupart des cas, de recuit de couche amorphe. Le recuit à l'air d'une couche amorphe d'épaisseur d'environ 200 nm, créée dans du titanate de strontium par implantation d'ions plomb d'énergie de 540keV à une dose de 10^{15} ions/cm², se produit selon deux étapes avec une vitesse lente d'induction suivie d'une vitesse rapide de croissance. La vitesse rapide correspond à une énergie d'activation de $E_a = 0,77\text{eV}$ et une fréquence de saut de $F_0 = 5.10^{-2}$ cm/s. Ces résultats ont été obtenus par la technique de Spectrométrie de

Rétrodiffusion Rutherford, qui sera développée dans le chapitre III [34]. A partir de ces résultats, d'autres expériences de recuit sous différentes atmosphères ont été menées en utilisant la réflexion optique en temps résolu (TRR). Selon que le recuit se déroule sous air ou pas, les mécanismes sont différents. En effet, un recuit sous vide se fait avec une vitesse constante correspondant à l'étape d'induction alors que les recuits sous air ou avec une pression partielle d'eau dans un flux d'azote gazeux, présentent toujours deux étapes. L'énergie d'activation du premier stade de recuit est de l'ordre de 1,3eV, quelque soit le mode de recuit. En revanche, les énergies d'activation de la deuxième étape de recuit, sous des pressions partielles d'eau de 2,8 % et 7,2 % sont de 0,96eV et 0,94eV, respectivement [8, 36, 37]. Des expériences réalisées en utilisant la molécule $D_2^{18}O$ et la technique d'analyse de Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS), montrent que l'oxygène ne diffuse pas jusqu'à l'interface cristal / amorphe comme le fait l'hydrogène. L'hydrogène est donc considéré comme un catalyseur dans la cinétique d'épitaxie de $SrTiO_3$.

REFERENCES

- [1] Van Konynenburg R. A. and Guinan M. W., Nucl. Techn. 60 (1983)206-217, "Radiation effects in SYNROC-D"
- [2] Smith K. L., Lumpkin G. R., Blackford M. G. and Vance E. R., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 556 (1999) 1185-1191, "Amorphization of Perovskite: the effect of composition and pre-existing cation vacancies."
- [3] Lumpkin G.R., Smith K.L., and Blackord M.G., J. Nucl. Mat. 224 (1995) 31-42, "Partitioning of uranium and rare earth elements in Synroc: effect of impurities, metal additive, and waste loading."
- [4] Ringwood A. E., « Safe Disposal of High-Level Nuclear Reactor Waste : A New Strategy, » Australian National University Press, Canberra (1978)
- [5] Ringwood A. E., Kesson S. E., Ware N. G., Hibberson W., and Major A., « The SYNROC Process : A Geochemical Approach to Nuclear Waste Immobilization, » Geochem. J., 13 (1979) 141
- [6] Ringwood A. E., Kesson S. E., Ware N. G., Hibberson W., and Major A (Australian National Univ., Canberra. Inst. of Advanced Studies) in Nature-London-UK, 278 (1979) p0219-223, "Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC."
- [7] Bloss F.D., Crystallography and Crystal Chemistry, Mineralogical Society of America, Washington DC, (1994) 253-254
- [8] Meldrum A., Boatner L.A., Weber W. J. and Ewing R.C., J; Nucl. Mat. 300 (2002) 224-254, "Amorphization and recrystallization of the ABO_3 ."
- [9] Sato T., Yamazaki S., Yamashita T., Matsui T. and Nagasaki T. ; J. Nucl. Mat. 294 (2001) 135-140, "Enthalpy and heat capacity of $(Ca_{1-x}Pu_x)TiO_3$ ($x=0$ and $0,2$)."
- [10] Mitamura H., Matsumoto S., Tsuboi T., Vance E. R., Begg B. D. and Hart K. P., Mat. Res. Soc. Symp, 2 (1995) 1405-1412, "Alpha-decay damage of Cm-doped perovskite."
- [11] Ouchani S., J.-C. Dran and Chaumont J., Applied Geochemistry, 13 (1997) 707-714, "Exfoliation and diffusion following helium ion implantation in fluoroapatite : implications for radiochronology and radioactive waste disposal."
- [12] Ziegler J. F., Biersack J. P., Stopping and Range of Ions in Matter, SRIM 2003.10
- [13] Ouchani S., J.-C. Dran and Chaumont J. ; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 132 (1997) 447-451, "Evidence of ionization annealing upon helium ion irradiation of pre-damaged fluoroapatite"

- [14] Soulet S., Chaumont J., Krupa J. C. , Carpena J. and Ruault M. O, J. Nucl. Mat. 289 (2001) 194-198, "Determination of the defect creation mechanism in fluoroapatite."
- [15] Soulet S., Carpena J., Chaumont J., Krupa J. C. and Ruault M. O, J. Nucl. Mat. 299 (2001) 227-234, "Determination of the defect creation mechanism in the mono-silicated fluoroapatite. Disorder modeling under repository conditions."
- [16] Chaumont J., Soulet S., Krupa J. C. and Carpena J., J. Nucl. Mat. 301 (2002) 122-128, "Competition between disorder creation and annealing in fluoroapatite nuclear waste forms"
- [17] Soulet S., Carpena J., Chaumont J., Kaitasov O., Ruault M. O. and Krupa J. C., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 184 (2001) 383-390, "Simulation of the α annealing effect in apatitic structures by He-ion irradiation: influence of the silicate/phosphate ratio and the OH⁻/F⁻ substitution."
- [18] Freer R., Contrib. Mineral. Petrol., 76 (1981), 440
- [19] Weber W. J., Ewing R. C., Catlow C.R.A., Diaz de la Rubia T., Hobbs L. W., Kinoshita C., Matzke HJ., Motta A. T., Nastasi M. A., Salje E. H. K., Vance E. R. and Zinkle S. J., J. Mater. Res. 13 (1998) 1434, "Radiation effects in crystalline ceramics for the immobilization of high level nuclear waste and plutonium."
- [20] Weber W. J., J. Amer. Ceram. Soc. 76 (1993) 1729-1738, "Alpha-decay induced amorphization in complex silicate structures."
- [21] Chaumont J., Soulet. S, Krupa J. C. and Carpena J., J. Nucl. Mat. 301 (2002) 122-128
- [22] Dran J. C., Solid state Phenomena, 30-31, (1993)367-368, "Radiation effects in radioactive waste storage materials."
- [23] McGlenn P. J., Hart K. P., Loi E. H and Vance E. R., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 353 (1995) 847, "pH dependence of the aqueous dissolution rates of perovskite and zirconolite at 90°C."
- [24] Thevuthasan. S., Jiang W., Shutthanandan V., Weber W. J., J. Nucl. Mat. 289 (2001) 204-209, "Accumulation and thermal recovery of disorder in Au²⁺ irradiated SrTiO₃."
- [25] Soulet S., Chaumont J, Sabathier C. and Krupa J.C., J. Mater. Res., 17 (2002) 9-13, "Irradiation disorder creation in SrTiO₃."
- [26] Carter G. and Webb R. P., Rad. Eff. Lett., 43 (1979),19-24, "The accumulation of amorphousness as a function of irradiation fluence in a composite model of disorder production."
- [27] Weber W. J, Nucl. Instrum. Meth. B 166-167 (2000), 98-106, "Models and mechanisms of irradiation induced amorphization in ceramics."

- [28] Gibbons J. F., Proc. IEEE, 60 (1972), 1062-1096, "Ion implantation in semiconductors.II. Damage production and annealing."
- [29] Dennis J. R. and Hale E. B., J. Appl. Phys., 49 (1978), 1119-1127, "Crystalline to amorphous transformation in ion implanted silicon: a composite model."
- [30] Hecking N., Heidemann K. F. and Te Kaat E., Nucl. Instrum. Meth. Phys. B 15, (1986), 760-764, "Model of temperature dependent defect interaction and amorphization in crystalline silicon during ion irradiation."
- [31] Weber W. J, Jiang W., Thevuthasan S., Williford R. E., Meldrum A. and Boatner L. A., in *Defects and Surface-Induced Effects in Advanced Perovskites*, edited by G. Borstel and A. Krumins (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1999).
- [32] Wang S. X., Wang L. M. and Ewing R. C., Phys. Rev. B 63, (2000),1, "Irradiation induced amorphization: effects of temperature, ion mass, cascade size and dose rate."
- [33] Weber W. J, J. Mater. Res., 5, (1990), 2687-2697, "Radiation induced defects and amorphization in zircon."
- [34] White C. W., Boatner L. A., Sklad P. S., McHargue C. J., Rankin J., Farlow G. C. and Aziz M. J., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 32 (1988) 11-22, "Ion implantation and annealing of crystalline oxides and ceramics materials."
- [35] Rankin J., McCallum J. C. and Boatner L. A., J. Mater. Res. 7 (1992) 717-724, "The effect of annealing environments on the epitaxial recrystallisation of ion beam amorphised SrTiO₃."
- [36] Simpson T. W., Mitchell I. V., McCallum J. C. and Boatner L. A., J. Appl. Phys. 76 (1994) 2711-2718, "Hydrogen catalysed crystallisation of strontium titanate."

Chapitre II - Généralités sur l'interaction ion-matière.

A - Principaux processus d'interaction

Le passage des particules chargées dans la matière fait intervenir différents types d'interaction avec les atomes du milieu traversé. Selon que la particule subit une collision élastique ou inélastique sur un électron ou un noyau, on peut imaginer quatre types principaux d'interaction :

1- Collisions inélastiques avec les électrons atomiques. C'est le mécanisme prépondérant qui conduit à l'ionisation ou l'excitation du milieu traversé. Elles sont prédominantes pour des ions ayant une énergie supérieure à quelques dizaines de keV par unité de masse atomique (uma).

2- Collisions inélastiques avec un noyau. La particule est déviée par les forces coulombiennes et son ralentissement se manifeste par l'émission d'un rayonnement de freinage (bremsstrahlung). Elle peut aussi céder de l'énergie au noyau et amener celui-ci dans un état excité. C'est l'excitation coulombienne du noyau. Ces processus sont négligeables dans l'estimation de la perte d'énergie des particules légères (p, d, t, α) aux énergies utilisées dans ce travail.

3- Collisions élastiques avec les électrons. Ces interactions ne sont observées que pour des particules de très faible énergie (<100eV).

4- Collisions élastiques avec les noyaux. La particule incidente est diffusée sans rayonner ni exciter les noyaux, mais en revanche, les noyaux subissent des déplacements. Ce processus est majoritaire pour des énergies de quelques keV/uma.

I - Pouvoir d'arrêt

Une particule se déplaçant dans un milieu va perdre son énergie jusqu'à être thermalisée par une combinaison de chocs élastiques et inélastiques avec les noyaux et électrons du milieu. En première approximation, le pouvoir d'arrêt des ions est la somme des pertes d'énergies nucléaire et électronique, lors de collisions élastiques et inélastiques, considérées comme indépendantes. On peut écrire [1]:

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{nuc} + \left(\frac{dE}{dx} \right)_{elec} \quad (\text{II-1})$$

Le pouvoir d'arrêt nucléaire $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nuc}$ est prépondérant aux basses énergies. C'est le domaine de l'implantation ionique. Il crée la majeure partie des dégâts d'irradiation (figure II-1).

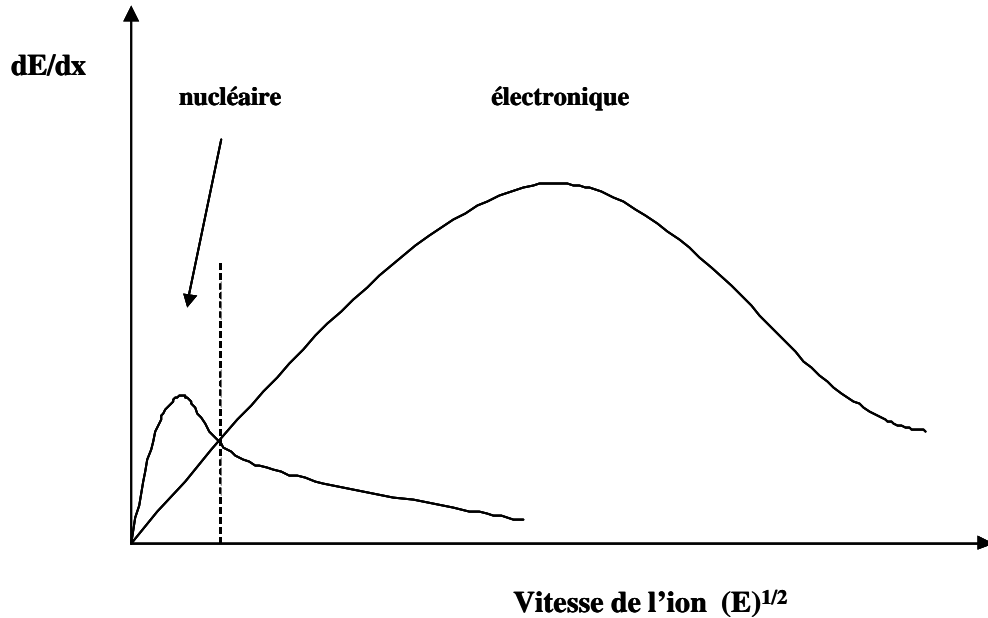


Figure II-1 : schéma de la variation des pertes d'énergie nucléaire et électronique en fonction de la vitesse de l'ion incident.

II - Expression de la perte d'énergie

L'expression analytique de la perte d'énergie rend compte du type d'interaction mise en jeu entre la particule incidente et l'atome cible. Il est presque toujours supposé que ces interactions se produisent par collisions binaires, indépendantes et nous négligerons les effets collectifs impliquant plusieurs atomes cibles à la fois. Si on considère une particule incidente de charge Z_1 , d'énergie E et de masse M_1 qui traverse une épaisseur dx composée de N centres diffuseurs, le nombre d'interactions qui se produiront avec une énergie de transfert T est donnée par : $N \cdot d\sigma(E,T)dx$ (II-2) où $d\sigma$ représente la probabilité de transfert d'une énergie T par une particule d'énergie E . L'énergie qui est transférée au cours de chaque collision s'écrit en fonction du nombre d'interactions :

$$-dE(T) = NT \cdot dS(E,T)dx \quad (\text{II-3})$$

L'intégration de cette équation permet d'obtenir la perte d'énergie totale sur toutes les valeurs possibles de T comprises entre T_{\min} et T_{\max} :

$$-\frac{dE}{dx} = N \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T \cdot dS(E,T) \quad (\text{II-4})$$

La perte d'énergie est une fonction de la section efficace de transfert $dS(E, T)$. Il est alors nécessaire de connaître la nature exacte de l'interaction entre la particule incidente et l'atome cible afin de définir un potentiel d'interaction. Deux modèles rendent compte des mécanismes de perte d'énergie, valables à grande et faible vitesse. La frontière entre ces deux régimes est régie par le rapport de la vitesse du projectile à la vitesse moyenne de ses électrons. Cette dernière est donnée d'après le modèle de Thomas-Fermi, par la relation

$$v_e = v_0 Z_1^{2/3} \quad (\text{II-5})$$

où v_0 est la vitesse de l'électron dans l'atome de Bohr,

$$v_0 = \frac{e^2}{h} z_1 \quad (\text{II-6})$$

Selon la valeur de ce rapport, les contributions du pouvoir d'arrêt électronique ou nucléaire seront prépondérantes.

II.1 - Grande vitesse : domaine de la perte d'énergie électronique.

Dans le cas de collisions rapides, la vitesse de la particule incidente est supérieure à la vitesse de ses électrons orbitaux. On peut considérer que l'interaction s'établit entre deux charges ponctuelles et utiliser un potentiel purement coulombien.

II.1.1 - Perte d'énergie nucléaire

Soit une particule incidente de masse M_1 , de charge Z_1e et d'énergie cinétique E_1 se dirigeant avec un paramètre d'impact b vers un atome cible au repos de masse M_2 , de charge Z_2e . La particule 1 subit une répulsion coulombienne qui la dévie d'un angle θ ($F = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2}$ dans le système CGS). D'après la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, la relation qui lie le paramètre d'impact à l'angle de diffusion est (cf figure II-2) :

$$b = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{II-7})$$

La distance minimale d'approche, d , s'écrit :

$$d = 2b \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{II-8})$$

L'énergie transférée au cours de la collision avec l'atome cible est :

$$T = T_{\max} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{II-9})$$

où T_{\max} est l'énergie maximale transférée lors d'un choc frontal ($b=0$, $\theta = 180^\circ$) :

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (\text{II-10})$$

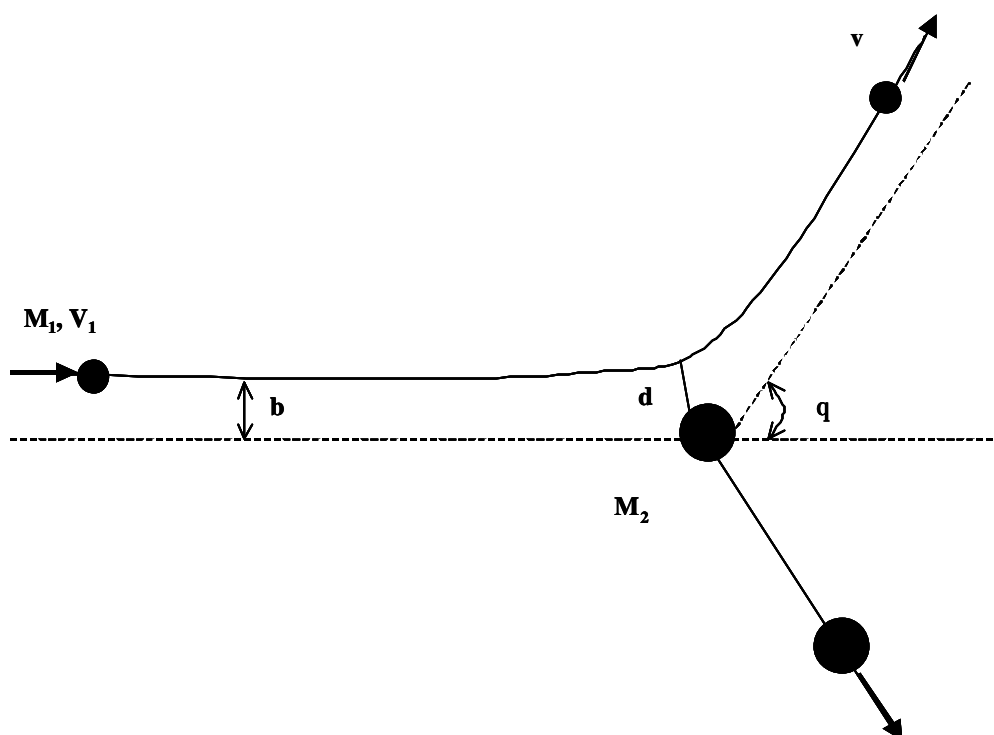


Figure II-2 : Interaction entre deux corps en fonction du paramètre d'impact

L'énergie transférée peut être exprimée en fonction du paramètre d'impact b et de la distance minimale d'approche d par la relation :

$$T = \frac{T_{\max}}{1 + \left(\frac{2b}{d}\right)^2} \quad (\text{II-11})$$

La section efficace différentielle est

$$dS = 2p \cdot b \cdot db \quad (\text{II-12})$$

La perte d'énergie par choc nucléaire s'écrit comme l'équation n°II-4, et en intégrant entre les valeurs minimale et maximale de l'énergie transférée, nous obtenons la relation suivante :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = 2pN \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{M_2 v^2} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) \quad (\text{II-13})$$

II.1.2 - Perte d'énergie électronique

Cette fois, l'interaction a lieu entre la particule incidente et les électrons de l'atome cible. Les approximations précédentes restent valables dans ce cas, à savoir une collision entre

charges ponctuelles. L'équation II-13 est modifiée, la masse M_2 est remplacée par celle de l'électron ainsi que la charge qui devient e au lieu de Z_2e .

La perte d'énergie électronique pour Z_2 électrons devient :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = 2\mathbf{p}N \frac{Z_2 Z_1^2 e^4}{m_e v^2} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) \quad (\text{II-14})$$

L'énergie maximale transférée aux électrons est d'après l'équation II-10 :

$$T_{\max} \cong 2m_e v^2 \quad (\text{II-15})$$

car le rapport des masses entre un ion et un électron, M_1/m_e , est $\gg 1$. Pour avoir l'expression complète de la perte d'énergie électronique, il faut évaluer le transfert d'énergie minimale. T_{\min} peut être considérée comme une énergie moyenne d'ionisation I qui tiendrait compte de la possibilité d'ioniser l'atome cible considéré.

Si le projectile est un ion lourd, la charge Z_1 varie le long de son parcours. En effet, lorsque celui-ci est ralenti lors de sa pénétration dans la matière, il tend à devenir neutre par capture électronique. Il faut donc considérer sa charge effective notée Z_1^* dans l'équation II-12. Cette charge est estimée par la relation de Barkas [2] par :

$$Z_1^* = Z_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{130\mathbf{b}}{Z_1^{2/3}}\right) \right] ? \quad (\text{II-16})$$

où $\beta = v/c$.

L'équation II-14 montre que la perte d'énergie électronique varie en $1/v^2$, soit en $1/E$. Cette perte d'énergie est aussi proportionnelle au carré de la charge effective Z_1^{*2} de l'ion projectile. Enfin, on peut remarquer que, du fait de la faible masse des électrons, les collisions avec les électrons dévient faiblement la trajectoire de l'ion incident et que les transferts d'énergie sont très petits devant l'énergie de la particule incidente.

L'évolution de la charge effective Z_1^* des ions lourds incidents est responsable du maximum de la courbe de perte d'énergie électronique en fonction de la vitesse de l'ion incident (pic de Bragg). Tant que la vitesse V de l'ion incident est supérieure à celle V_e de ses électrons, la perte d'énergie varie en $(\ln E)/E$, alors qu'à des énergies plus faibles elle varie en $\ln E$. Comparaison entre les pertes d'énergie nucléaire et électronique à grande vitesse.

Le rapport entre les pertes d'énergie nucléaire et électronique (en négligeant les variations logarithmiques puisque on considère des vitesses élevées du projectile) s'exprime par :

$$\frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_n}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_e} = \frac{Z_2 m_e}{M_2} \approx \frac{1}{3600} \quad (\text{II-17})$$

et par conséquent : $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \gg \left(\frac{dE}{dx}\right)_n$

La perte d'énergie nucléaire est négligeable devant la perte d'énergie électronique aux grandes vitesses. Les collisions inélastiques sont majoritaires et la perte d'énergie totale est inversement proportionnelle à l'énergie de la particule incidente.

II.2 - Faible vitesse : domaine de la perte d'énergie nucléaire

A faible vitesse, la vitesse de l'ion est inférieure à celle de ses électrons. Dans ces conditions, la probabilité qu'a l'ion de se neutraliser est importante et les collisions entre le projectile et les électrons périphériques sont quasi élastiques. Ceci conduit à utiliser un potentiel coulombien écranté de type Thomas-Fermi :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \mathbf{j}\left(\frac{r}{a}\right) \quad (\text{II-18})$$

où $\mathbf{j}\left(\frac{r}{a}\right)$ est la fonction de Fermi, a est le rayon d'écrantage de Thomas-Fermi que

l'on exprime sous la forme :

$$a = 0.8853 \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \quad (\text{II-19})$$

avec $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ (rayon de Bohr)

II.2.1 - Perte d'énergie électronique

A partir de ce potentiel écranté, Lindhard, Scharff et Schiott ont élaboré une théorie (dite théorie LSS) [3] qui permet de donner une expression analytique de la perte d'énergie électronique :

$$\frac{dE}{dx} = \frac{8Npe^2 a_0 Z_1^{7/6} Z_2 v_1}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2} v_0} \quad (\text{II-20})$$

Cette formule montre que la perte d'énergie varie comme la vitesse du projectile v_1 et donc comme $E^{1/2}$.

II.2.2 - Perte d'énergie nucléaire

Au fur et à mesure que la vitesse de l'ion diminue, la distance minimale d'approche du noyau cible augmente. Nous venons de voir que lorsque la vitesse de l'ion est de l'ordre de celle de ses électrons périphériques, il a tendance à devenir neutre. Dans ces conditions, le potentiel décrivant l'interaction entre la particule projectile et l'atome cible peut être considéré comme un potentiel de Coulomb écranté de type Thomas-Fermi (éq II-7), dont la fonction d'écrantage est égale à :

$$j\left(\frac{r}{a}\right) = \frac{a}{2r} \quad (\text{II-21})$$

d'où le potentiel d'interaction :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2 a}{2r^2} \quad (\text{II-22})$$

On sait que l'énergie maximale transférée est :

$$T_{\max} = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (\text{II-23})$$

La perte d'énergie par choc nucléaire s'écrit donc :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = \frac{\mathbf{p}^2 N Z_1 Z_2 e^2 a M_1}{2(M_1 + M_2)} \quad (\text{II-24})$$

Lindhard et al ont exprimé la perte d'énergie par choc nucléaire en utilisant une énergie réduite ϵ (sans dimension) :

$$\mathbf{e} = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E \frac{4\mathbf{p}e_0 a}{Z_1 Z_2 e^2} \quad (\text{II-25})$$

et une longueur réduite ρ :

$$\rho = x N M_2 4\mathbf{p}a^2 \frac{M_1}{(M_1 + M_2)^2} \quad (\text{II-26})$$

La perte d'énergie avec ces variables devient :

$$\frac{dE}{dx} = a N Z_1 Z_2 e^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{d\mathbf{e}}{d\mathbf{r}} \quad (\text{II-27})$$

où $\frac{d\mathbf{e}}{d\mathbf{r}}$ dépend de la forme du potentiel $V(r)$ utilisé et donc de la forme de la fonction

de Fermi. Selon l'approximation de Kalbitzer et al. [4], cette perte d'énergie peut s'écrire:

$$\left(\frac{d\mathbf{e}}{d\mathbf{r}}\right)_n = \frac{1.7\mathbf{e}^{1/2} \log(\mathbf{e} + e)}{1 + 6.8\mathbf{e} + 3.4\mathbf{e}^{3/2}} \quad (\text{II-28})$$

Cette relation reste la même quel que soit le couple projectile-atome cible. C'est une fonction universelle de la perte d'énergie nucléaire.

II.2.3 - Comparaison entre pertes d'énergie nucléaire et électronique à faible vitesse.

En utilisant les coordonnées réduites, on obtient l'expression de la perte d'énergie électronique suivante :

$$\frac{de}{dr} = Ke^{1/2} \quad (\text{II-29})$$

où le facteur de proportionnalité K dépend du projectile et de la cible considérés. Cette relation n'est valable que pour $\epsilon < 20$.

D'après la figure n°II-3, on remarque que dans le domaine des faibles vitesses, les collisions élastiques entre particule incidente et atome cible sont prédominantes. Le principal mode de ralentissement est la perte d'énergie nucléaire.

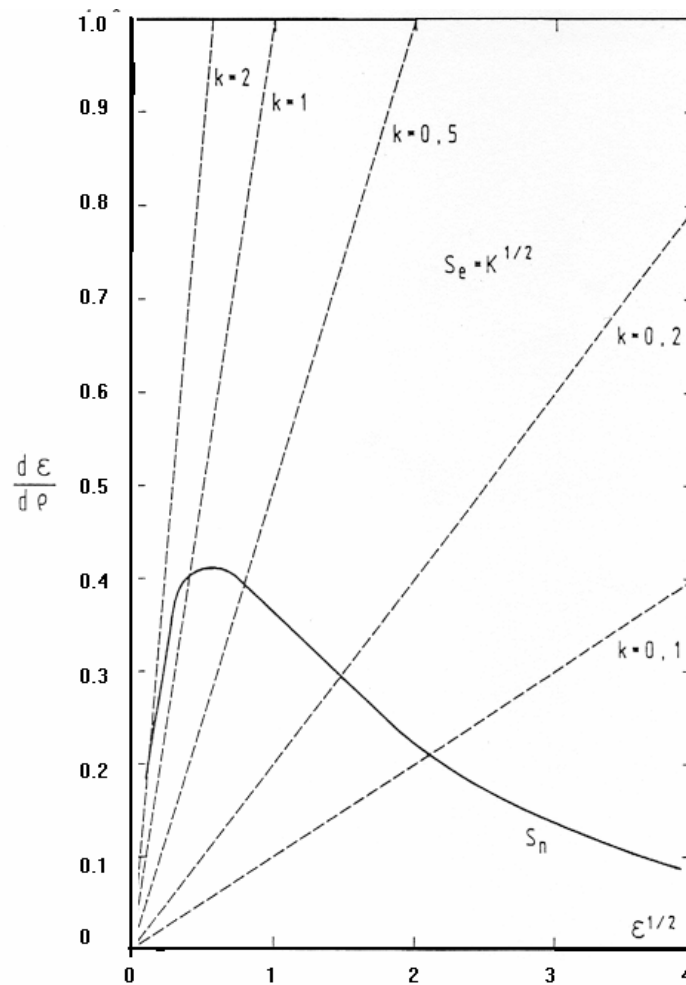


Figure II-3 : Pouvoir d'arrêt nucléaire (courbe pleine) et pouvoir d'arrêt électronique (en pointillé) [5].

Ces différentes considérations nous amènent à mieux comprendre la nature des dégâts d'irradiation dans les céramiques retenues pour le conditionnement des actinides. En effet, lors de la désintégration alpha, l'interaction de la particule alpha, d'énergie environ de 4 à 6MeV, avec le solide peut être traitée selon le modèle à grande vitesse, qui privilégie les collisions inélastiques, alors que l'interaction du noyau de recul, avec une énergie cinétique de l'ordre de 100keV et une masse voisine de celle de l'uranium, suit le modèle à faible vitesse, où les collisions sont majoritairement élastiques. Dans ce cas, la perte d'énergie totale est assimilable à la perte d'énergie nucléaire.

Ainsi, dans la désintégration alpha, les effets du noyau de recul et la particule alpha peuvent être étudiés séparément, puisqu'ils ne se déroulent pas dans le même domaine d'énergie.

Les déplacements atomiques induits par les collisions élastiques du noyau de recul causent la majorité de dégâts d'irradiation dans un cristal, alors que la particule alpha perd son énergie essentiellement par chocs inélastiques et n'augmente le nombre total moyen de déplacements atomiques que de 10 %. Pour ces raisons, nous avons négligé la contribution des déplacements atomiques due à la particule alpha, tout en ayant conscience des problèmes tels que l'accumulation d'hélium dans le réseau.

III - Dégâts créés par le dépôt d'énergie nucléaire

Lorsque les collisions élastiques ont lieu près de la surface du matériau, l'énergie communiquée aux atomes des couches superficielles peut être suffisante pour qu'ils atteignent la surface. Si leur énergie est supérieure à E_s , l'énergie de sublimation d'une cible mono élémentaire, ils vont quitter la surface. On parle alors de pulvérisation. Ce seuil d'énergie est de l'ordre de 2eV pour une cible mono élémentaire comme le silicium, par exemple. Cependant, pour les doses d'irradiation utilisées dans ce travail, le phénomène de pulvérisation est négligeable.

Lorsque les interactions se produisent à l'intérieur du matériau, des déplacements atomiques ont lieu lorsque l'énergie transférée aux atomes cibles est au moins égale à une énergie seuil de déplacement appelée E_d . Cette énergie seuil qui varie avec la nature des éléments dans une même matrice est la somme de deux termes : le premier est l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons de l'atome à déplacer, le second est l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel existant entre son site stable dans le réseau et la position interstitielle ou substitutionnelle dans laquelle il aura été déplacé. Ce dernier terme constitue

la majeure partie de l'énergie seuil de déplacement. En moyenne, la valeur de E_d est de l'ordre de quelques dizaines d'eV. Dans le cas des céramiques envisagées pour le stockage des déchets nucléaires, elle est mal connue, et on prendra, pour simuler les cascades, $E_d=25\text{eV}$ pour tous les atomes constituant la matrice.

Un premier atome choqué par l'ion incident ne pourra être déplacé que si l'énergie T_1 qui lui est transférée est supérieure ou égale à E_d . Si T_1 est supérieure à $2E_d$, l'atome choqué, peut à son tour constituer un projectile et déplacer un autre atome auquel il transfèrera une énergie T_2 . Si cette énergie est supérieure à $2E_d$ le même phénomène peut se poursuivre et une cascade de déplacement se développe tant que des atomes posséderont une énergie supérieure à $2E_d$. (cf. figure II-4). Le temps de thermalisation d'une cascade est de l'ordre de 10^{-11} secondes [5].

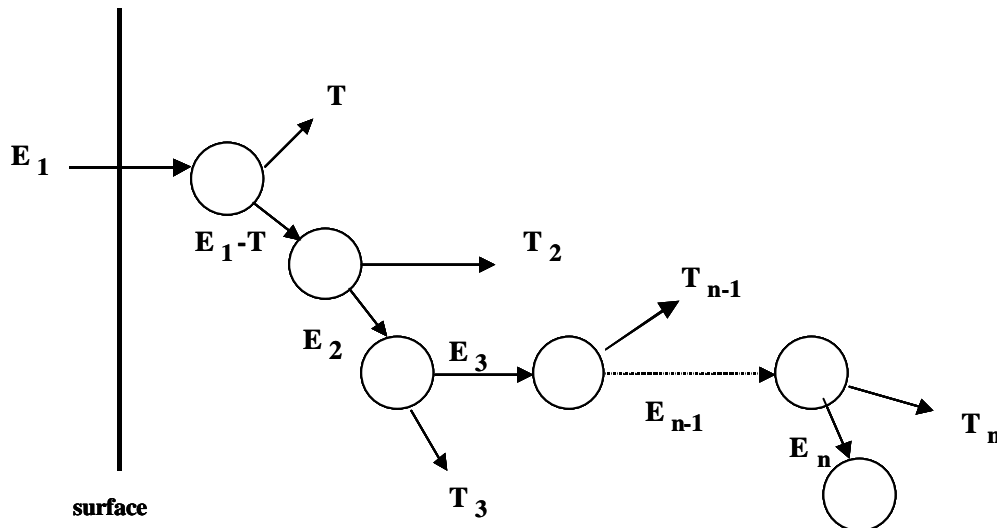


Figure II-4 : Formation d'une cascade de déplacement

Le projectile crée donc un volume désordonné autour de sa trajectoire et la distribution du nombre de défauts à l'intérieur de ce volume est fonction de la perte d'énergie nucléaire de chaque projectile. Comme cette dernière est aléatoire, la distribution des défauts peut être approximativement assimilée (pour des ions d'énergie de quelques keV/uma) à une gaussienne.

III.1 - Dispersion en énergie du faisceau incident : le « straggling »

Au cours des collisions élastiques et inélastiques le transfert d'énergie est différent pour chaque particule du faisceau et induit une dispersion en énergie ΔE du faisceau. La loi statistique décrivant la dispersion en énergie, ou «straggling », peut être représentée par une

gaussienne lorsque la perte d'énergie est faible devant l'énergie initiale de la particule (inférieure à une valeur comprise entre 10% et 20%). [3]

Soit σ^2 la variance autour d'une perte d'énergie moyenne pour une particule traversant une épaisseur x de matière avec une densité atomique N , on a:

$$\sigma^2 = 4\pi (Z_1 e^2) N Z x \quad (\text{II-30})$$

La dispersion en énergie s'écrit alors $\Delta E = 2.35\sigma$

III.2 - Parcours des ions

Pour des particules chargées ayant une énergie supérieure à quelques dizaines de keV/uma, la perte d'énergie par ionisation ou excitation intervient essentiellement en début du parcours. Il n'y a quasiment pas de chocs atomiques; les chocs inélastiques à petit transfert sont majoritaires et les trajectoires de ces ions sont pratiquement rectilignes.

Pour des ions ayant une énergie inférieure à une dizaine de keV/uma, la perte d'énergie dans le milieu traversé provient majoritairement des chocs élastiques.

Le parcours des ions dans la matière peut être exprimé par l'intégrale suivante :

$$R = \int_{E_0}^0 \frac{1}{dE/dx} dE \quad (\text{II-31})$$

Les chocs atomiques étant prépondérants et aléatoires, il y a plusieurs changements de direction lors du parcours de l'ion incident. On définit le parcours projeté, R_p qui est la projection de R dans la direction de l'ion incident.

Les collisions vont induire autour de R_p une distribution statistique du parcours des ions thermalisés. En première approximation, on peut considérer que cette distribution est une gaussienne, centrée autour de la valeur R_p avec un écart type ΔR_p correspondant à une largeur à mi-hauteur égale à $\Delta X_p = 2.35\Delta R_p$. La concentration d'ions implantés à une profondeur x est donnée par l'expression suivante :

$$n(x) = N \exp - \left[\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \quad (\text{II-32})$$

$$\text{avec } N = \frac{f}{\sqrt{2p}\Delta R_p} \quad (\text{II-33})$$

N : concentration en atomes au maximum de la distribution en atome par cm^3 .

f : nombre total d'atomes implantés (en atome par cm^2)

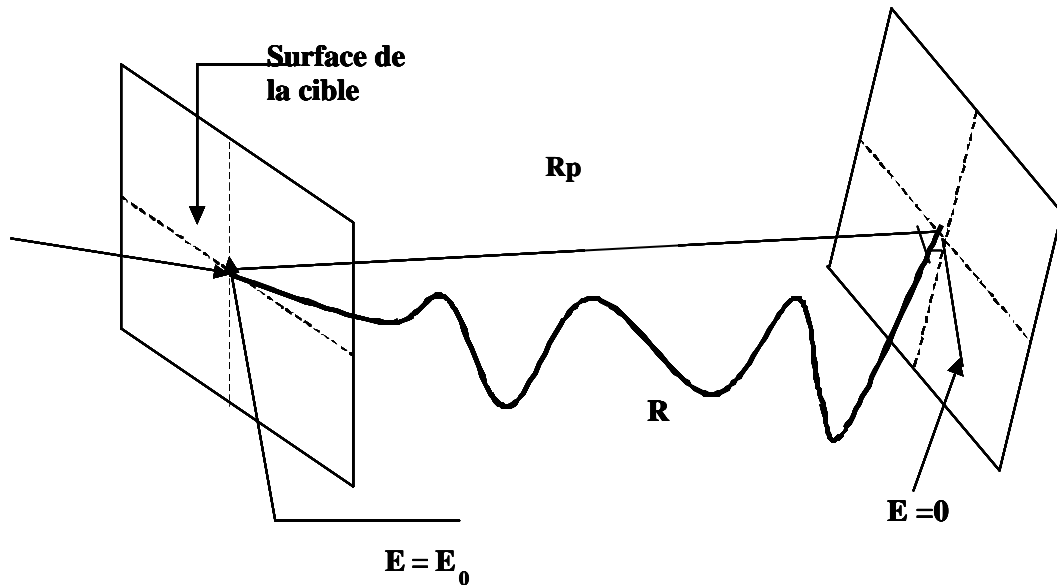


Figure II-5 : parcours projeté R_p et parcours total R d'un ion pénétrant dans la matière

III.3 - Simulation de la pénétration des ions dans la matière par le logiciel TRIM.

A l'aide du logiciel TRIM (Transport of Ions in Matter) [6], on peut simuler le parcours des ions dans la matière et donc adapter l'énergie des ions incidents à l'épaisseur endommagée désirée dans une cible. Ce logiciel simule la pénétration d'un projectile dans un matériau cible dans lequel les atomes sont disposés de manière complètement aléatoire. Le principe de calcul est basé sur la méthode de Monte Carlo dans laquelle les variables aléatoires sont la profondeur du premier choc et le paramètre d'impact. A l'aide d'une table de pouvoirs d'arrêt semi empiriques, le programme permet de calculer les distributions en fonction de la profondeur :

- des ions incidents implantés,
- des déplacements atomiques induits dans la cible,
- de l'énergie déposée par ionisation dans la cible.

A partir de la distribution en profondeur des déplacements atomiques générés par les particules chargées incidentes, on peut calculer le nombre moyen de déplacements subis par atome de la cible (dpa), pour une dose d'ions définie.

Ce code de calcul ne prend pas en compte tous les effets de recombinaison qui dépendent essentiellement des propriétés de la cible. Ce code de calcul n'est utilisable que pour des énergies incidentes comprises entre 0.1keV et quelques MeV. Il permet de comparer la création du désordre induit dans différentes matrices en fonction de l'énergie et de la masse des ions incidents.

REFERENCES

- [1] Balanzat E., Bouffard S., Solid State Phenomena, 31-32 (1993) 7
- [2] Barkas H., Academic Press, New-York, chapter 9, 1 (1963), 371.
- [3] Lindhard J., Scharff M. and Shiott H. E., Mat. Phys. Medd., 33 (1963), 14, Range concepts and heavy ion ranges.
- [4] Kalbitzer S., Oetzman H., Grahmann H., Feuerstein A., Z. Phys., A 278, (1976), 3,223, A simple universal fit formula to experimental nuclear stopping power data.
- [5] Favennec P., « L'implantation ionique pour la microélectronique et l'optique », Ed Masson, (1993).
- [6] Ziegler J. F., Biersack J. P., Stopping and Range of Ions in Matter, SRIM 2003.10

Chapitre III - Techniques expérimentales

Pour simuler les effets de la décroissance alpha dans des matrices potentielles de confinement des actinides, il faut simuler les deux partenaires de la désintégration : la particule α et le noyau de recul résiduel.

Pour simuler les noyaux de recul, il est nécessaire de prendre un ion qui aura les mêmes caractéristiques sur le plan cinématique. Il faut donc un élément dont la masse est voisine de 235 u auquel on communique une énergie cinétique d'environ 100 keV. Nous avons choisi le plomb de masse 207, l'isotope le plus facile à extraire de la source d'ions de notre accélérateur sous la forme d'un ion deux fois chargé sans impureté. Avec une tension accélératrice de 160 kV, on obtient une énergie de 320 keV. Cette énergie, supérieure à l'énergie cinétique moyenne des noyaux de recul permet d'améliorer la précision de la mesure de la fraction désordonnée ainsi que de diminuer les effets de surface. Dans cette plage d'énergie, les défauts créés dans le matériau par les ions plomb restent de même nature que ceux créés par les noyaux de recul. En effet pour ces deux types d'ions, l'énergie est perdue essentiellement par chocs élastiques sur les atomes du réseau cristallin. Pour réaliser ces irradiations, nous disposons au laboratoire de l'implanteur IRMA (Implanteur pour la Recherche en Métallurgie et en Astrophysique). Par ailleurs, nous pouvons simuler les effets des particules alpha et analyser le désordre créé dans des échantillons monocristallins en utilisant les faisceaux d'He de l'accélérateur ARAMIS (Accélérateur pour la Recherche en Astrophysique, Microanalyse et Implantation dans les Solides). La technique d'analyse par faisceaux d'ions utilisée dans ce travail est la spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS), elle sera présentée dans ce chapitre. Si on dispose d'échantillons polycristallins, le désordre peut être quantifié par analyse de l'intensité de l'anneau diffus observé en diffraction électronique, grâce à un microscope électronique à transmission (MET) directement couplé à l'implanteur IRMA. Les différentes étapes, telles que la préparation des échantillons et la technique d'analyse seront décrites dans ce chapitre.

Je vais décrire les différents éléments de l'ensemble expérimental présenté sur la figure III-1.

A - L'implanteur IRMA

Cet implanteur (figure III-1) a été mis en service en 1978 et il est capable d'accélérer 80 éléments différents sous une tension comprise entre 5 et 180 kV avec des températures d'implantation allant de 2 K à 1100 K. Suivant ses propriétés physico-chimiques, l'élément à planter est introduit dans la source d'ions sous forme de gaz, de vapeur ou de composé

volatil. Dans la source, une cathode en tungstène chauffée émet des électrons qui créent un plasma d'où sont extraits les ions. Ils subissent une première accélération sous une différence de potentiel comprise entre 5 et 30kV puis sont triés en masse par un aimant. Les ions sélectionnés subissent ensuite une deuxième accélération sous une différence de potentiel comprise entre 0-150kV. Selon l'état de charge de l'ion (1 à 3) l'énergie atteinte varie entre 5 et 540keV. Le faisceau ainsi extrait est focalisé à l'aide d'un triplet quadripolaire électrostatique et, afin de réaliser une implantation homogène, le faisceau est balayé en X et Y sur la cible grâce à un système de plaques électrostatiques. Enfin, le faisceau est dévié d'un angle fixe de 5,3° afin d'éliminer les particules neutres qui fausseraient la dose implantée dans l'échantillon. La cible est directement reliée à un intégrateur de courant [1-2].

B - L'accélérateur d'ions ARAMIS

I - Présentation

L'accélérateur d'ions ARAMIS est utilisé pour des irradiations et des implantations de plus haute énergie (de quelques centaines de keV à quelques MeV) et pour la caractérisation de matériaux par différentes méthodes d'analyses comme la RBS, l'Analyse par Détection de Reculs Elastiques (ERDA) et l'Analyse par Réaction Nucléaire (NRA). C'est un accélérateur électrostatique d'une tension maximale de 1,8MV mis en service en 1989 au CSNSM à Orsay [3] (figure III-1). La production des ions peut se faire suivant deux modes :

- **Le mode Van de Graaff**

Une source de type Penning située dans la partie centrale de l'accélérateur fournit des ions positifs par ionisation d'un gaz. Le faisceau d'ions est alors directement injecté dans le tube accélérateur de haute énergie. Ce mode est essentiellement utilisé pour produire des ions hélium ou hydrogène pour des irradiations ou des expériences de caractérisation en RBS.

- **Le mode Tandem**

Une source de type Middleton fournit des ions négatifs par pulvérisation sous bombardement d'ions césium d'une cathode contenant l'élément à accélérer. Les ions négatifs obtenus sont extraits de la source et accélérés sous une tension de 20 à 50kV. Ils sont ensuite triés en masse par un aimant haute résolution capable de sélectionner une seule masse. Ils sont alors injectés dans l'accélérateur après avoir subi une deuxième accélération sous une tension variable de 0 à 100kV. L'ajustement de cette tension permet, après la traversée du tube accélérateur basse énergie, de focaliser les ions au centre de l'accélérateur dans un tube épilucheur où on maintient une faible pression d'azote. Les ions négatifs, par collisions

atomiques avec le gaz perdent plusieurs électrons et sortent chargés positivement. Ils peuvent être accélérés sous une tension maximale de 1,8MV dans le tube haute énergie. Quel que soit le mode utilisé, le faisceau est à nouveau focalisé par un triplet quadripolaire puis centré à l'aide de plaques électrostatiques. Les ions subissent ensuite une déflexion magnétique qui permet de les aiguiller vers les différentes lignes d'analyse, tout en les triant selon leur état de charge. La gamme d'énergies disponibles s'étend de quelques centaines de keV à plus de 10MeV. Ce mode est surtout utilisé pour les implantations ou irradiations haute énergie ainsi que pour l'ERDA avec des ions lourds.

De plus, une ligne partant à 40° par rapport à l'axe de l'accélérateur est utilisée pour relier l'implanteur IRMA à l'accélérateur ARAMIS pour suivre *in situ*, par RBS l'effet de l'implantation (figure III-1). A l'aide d'un aimant le faisceau d'analyse est injecté dans le caisson d'implantation d'IRMA pour tomber au centre de la cible sous une incidence de 11°.

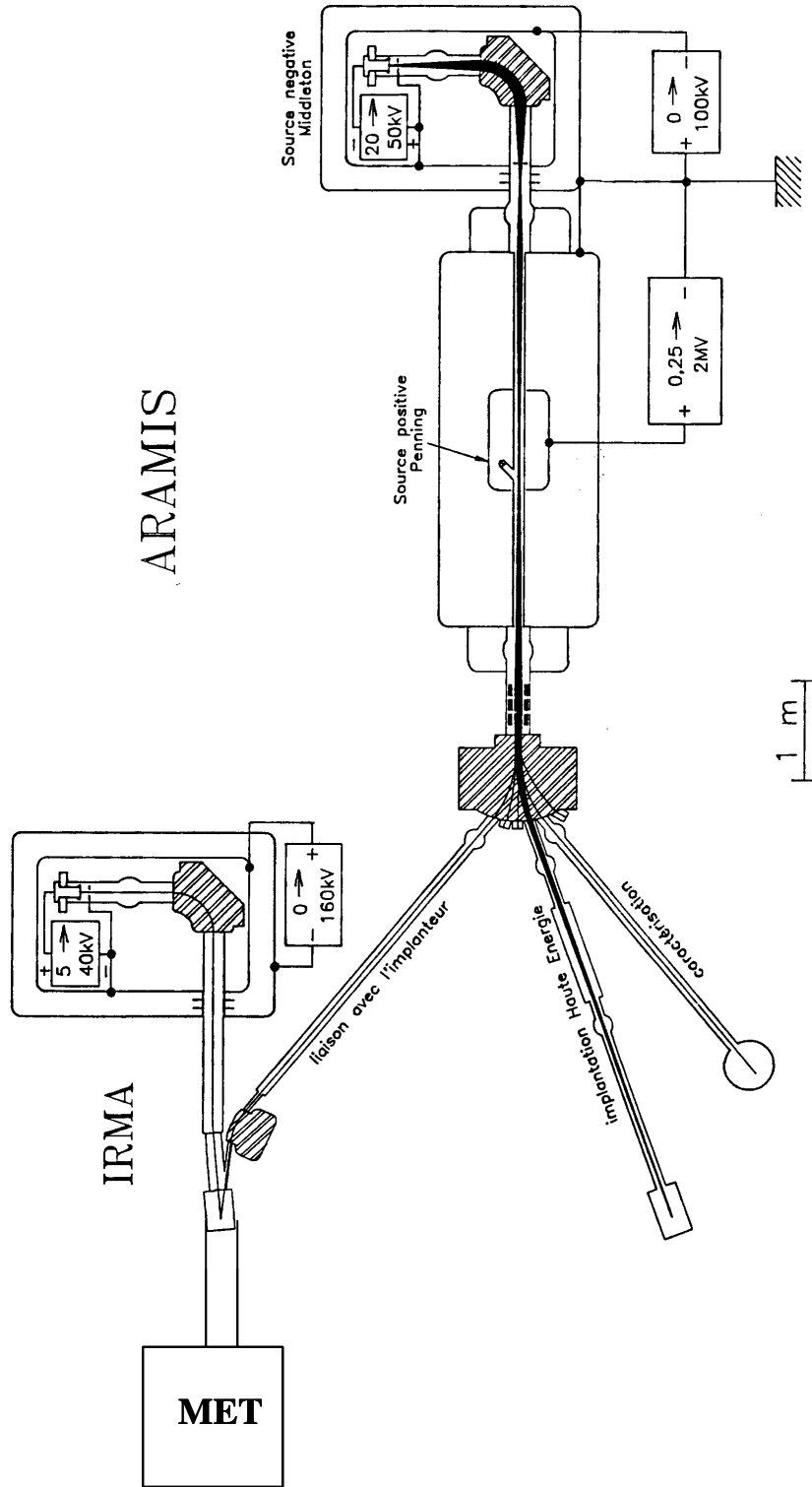


Figure III-1 : Dispositif expérimental au laboratoire d'Orsay, schéma de l'implanteur IRMA, de l'accélérateur ARAMIS et du microscope électronique à transmission MET en ligne avec IRMA.

II - Technique d'analyse du désordre : la Rétrodiffusion Rutherford (RBS)

II.1 - Principe

Lorsqu'on envoie un faisceau de particules légères avec une énergie de 1 à quelques MeV sur une cible, certaines d'entre elles s'approchent suffisamment des noyaux des atomes pour subir une déflexion à grand angle. C'est la rétrodiffusion Rutherford qui est schématisée sur la figure III-2, où un ion incident de masse M_1 et de vitesse V_0 s'approche d'un atome cible de masse M_2 au repos avec un paramètre d'impact b . Après le choc élastique, l'ion incident est rétrodiffusé avec un angle θ et une vitesse V_1 et l'atome cible est diffusé d'un angle φ avec une vitesse V_2 .

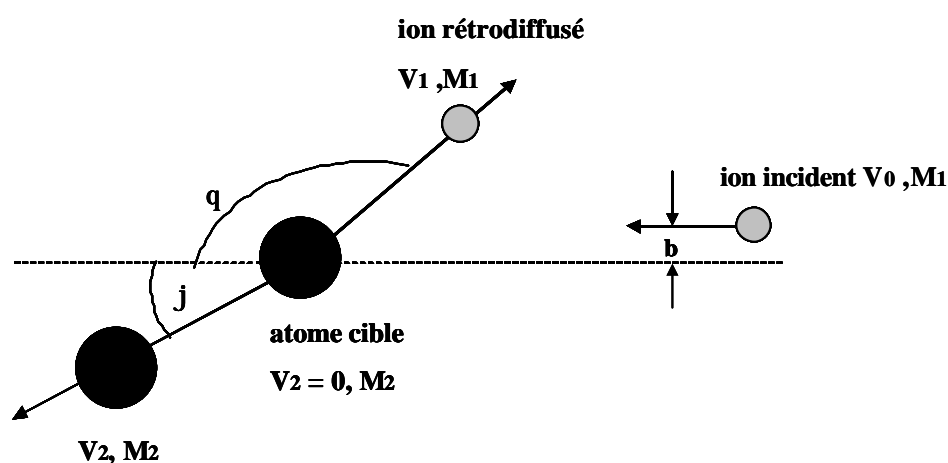


Figure III -2 :Schéma d'une collision élastique dans le système du laboratoire, entre un ion incident de masse M_1 et de vitesse V_0 arrivant avec un paramètre d'impact b sur un atome de la cible de masse M_2 au repos.

II.1.1 - Cinématique

En mesurant le nombre et la distribution en énergie des particules rétrodiffusées, on obtient un spectre reflétant la composition atomique ainsi que la distribution en profondeur des espèces présentes dans l'échantillon sur quelques micromètres d'épaisseur.

Le traitement analytique de la collision élastique entre l'ion d'analyse et la cible, conduit à définir le facteur cinématique K . On le détermine à partir des principes de conservation de l'énergie $E_0 = E_1 + E_2$ et de la quantité de mouvement lors d'une collision élastique. Nous pouvons alors écrire le système d'équations suivant, dans le référentiel du laboratoire :

$$M_1 V_0 = M_1 V_1 \cos\theta + M_2 V_2 \cos\varphi \quad (\text{III-1})$$

$$0 = M_1 V_1 \sin\theta + M_2 V_2 \sin\varphi \quad (\text{III-2})$$

En éliminant θ dans le système, on obtient l'énergie de recul E_2 de l'atome cible :

$$E_2 = E_0 \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \mathbf{j} \quad (\text{III-3})$$

L'expression analytique qui relie l'énergie de la particule rétrodiffusée E_1 et l'énergie de la particule incidente E_0 est donnée par :

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \mathbf{q})^{1/2} + M_1 \cos \mathbf{q}}{(M_1 + M_2)} \right]^2 = K \quad (\text{III-4})$$

K est appelé le facteur cinématique, il s'écrit comme le rapport des énergies avant la collision (E_0) et après la collision (E_1). Il dépend des masses M_1 et M_2 et de l'angle de rétrodiffusion θ . Il est compris entre 0 et 1, sa valeur est d'autant plus grande que la masse du noyau sondé est lourde et elle est d'autant plus petite que la particule incidente est lourde.

II.1.1.1 - Sélectivité

Si une cible contient deux éléments de masses voisines, la séparation de leurs signaux sur le spectre RBS reposera sur leur différence d'énergie de rétrodiffusion. Cette différence d'énergie doit être plus grande que la résolution en énergie du système de détection pour que les deux signaux soient bien séparés. D'après l'équation III-4 à θ fixé, la sélectivité s'exprime par la relation :

$$\Delta E_1 = E_0 \left(\frac{dK}{dM_2} \right) \Delta M_2 \quad (\text{III-5})$$

La différence d'énergie sera, d'après cette équation, proportionnelle à la différence entre les facteurs cinématiques et à l'énergie incidente de la particule.

La figure III-3 présente un spectre réalisé pour une direction aléatoire du monocristal de titanate de strontium, avec une énergie des ions incidents (hélium) de 1,6MeV. Elle montre les différents fronts correspondant à la rétrodiffusion des ions hélium sur les différents atomes composant SrTiO_3 .

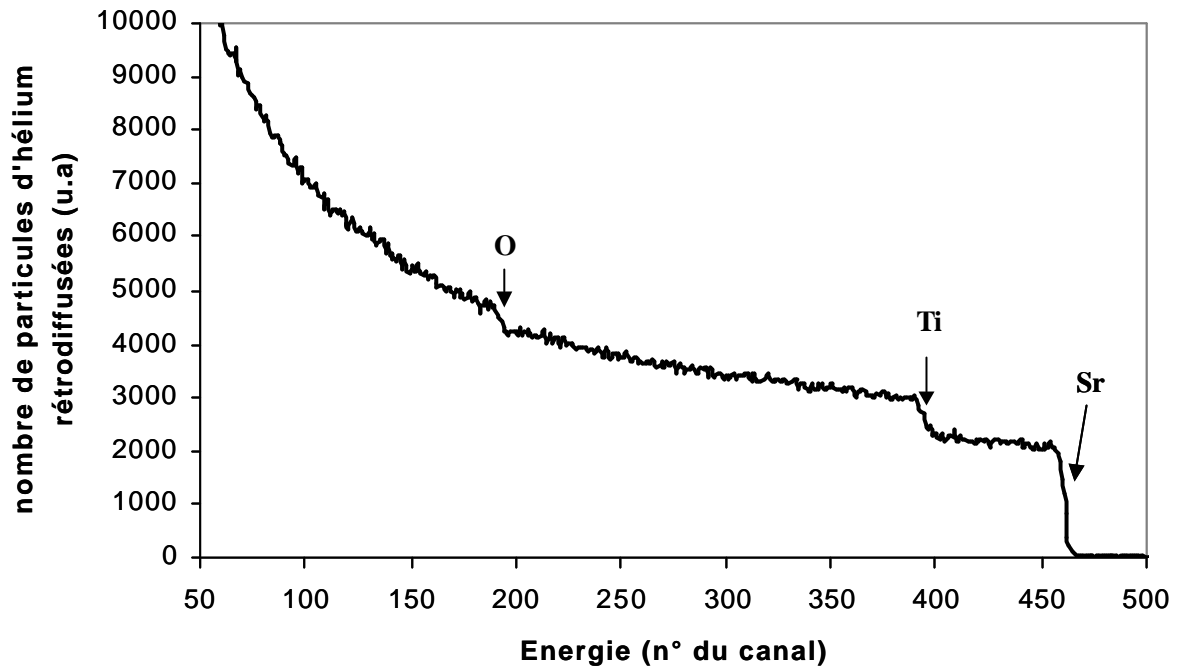


Figure III -3 : Spectre du titanate de strontium réalisé dans une direction aléatoire avec une énergie incidente des particules d'hélium de 1,6MeV.

II.1.2 - Section efficace de Rutherford

Le nombre de particules rétrodiffusées pour une espèce donnée d'atomes de la cible est déterminé par la probabilité d'interaction entre les ions incidents et les atomes de la matrice cristalline. Cette probabilité correspond à la section efficace de diffusion σ . Etant données les énergies utilisées (1 à 4MeV), on peut traiter le calcul de la section efficace de Rutherford en considérant une interaction Coulombienne entre les deux charges positives de l'ion incident et du noyau de l'atome cible, schématisés sur la figure III-4. Nous pouvons alors exprimer une section efficace différentielle $d\sigma(\theta) = 2\pi b db$. Les ions dont la trajectoire est comprise entre b et $b+db$ vont subir une déflexion dans une direction comprise entre θ et $\theta+d\theta$. L'expression de $d\sigma$ en fonction de l'angle solide $d\Omega$ pour un angle au sommet compris entre θ et $\theta+d\theta$ est donc :

$$d\Omega = 2\pi \cdot \sin\theta \cdot d\theta \quad (\text{III-6})$$

$$\text{d'où, } \sigma = \frac{dS}{dq} = \frac{b \cdot db}{\sin q \cdot dq} \quad (\text{III-7})$$

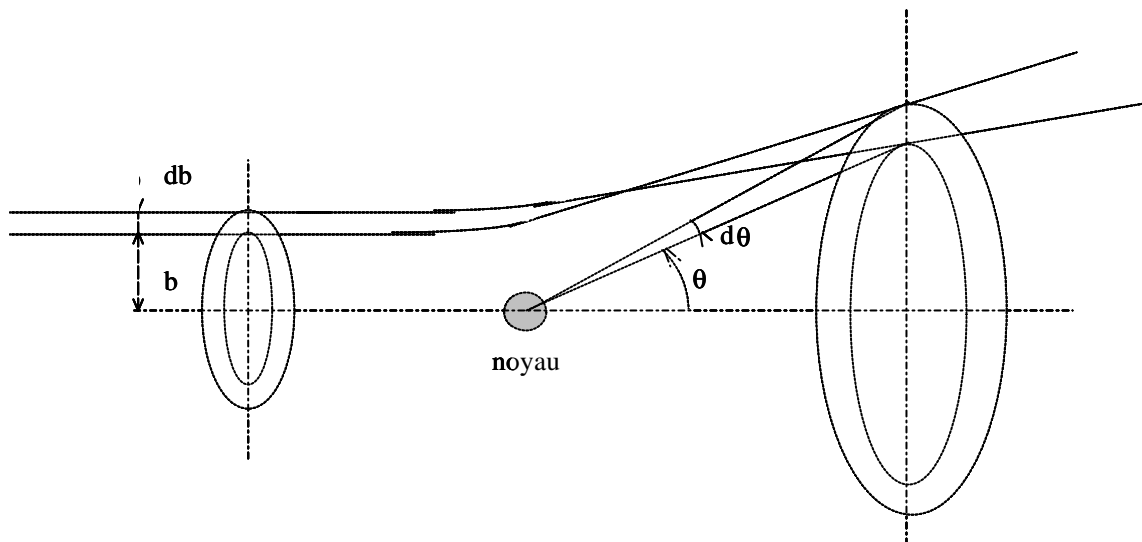


Figure III-4 : Diffusion d'un ion sur un atome, b est le paramètre d'impact, qui correspond à la distance entre la trajectoire initiale de l'ion et l'axe de même direction passant par le centre du noyau cible. θ est l'angle de diffusion

L'expression de la section différentielle de diffusion de Rutherford $\sigma(\theta) = \frac{dS}{d\mathbf{q}}$ dans

le référentiel du laboratoire s'écrit :

$$\frac{dS}{d\mathbf{q}} = \left[\frac{Z_2 Z_1 e^2}{2E_0 \sin^2 \mathbf{q}} \right]^2 \frac{\left[\cos \mathbf{q} + \left(1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \mathbf{q} \right)^{1/2} \right]^2}{\left[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \mathbf{q} \right]^{1/2}} \quad (\text{III-8})$$

II.1.2.1 - Sensibilité

La sensibilité de la RBS est directement reliée à la probabilité ou section efficace de rétrodiffusion. La section efficace de Rutherford d'après l'équation III-8, est proportionnelle à Z_1^2, Z_2^2 et inversement proportionnelle au carré de l'énergie incidente.

On peut donc montrer que la sensibilité de la RBS est d'autant plus grande que :

la charge Z_1 du projectile est grande

la charge Z_2 de la cible est élevée

l'angle θ de diffusion est petit

l'énergie incidente E_0 est faible

L'effet de ces paramètres est à relativiser.

Par l'intermédiaire de l'équation n°III.8, on peut déduire que le nombre de particules rétrodiffusées et analysées par le détecteur à l'énergie E (H = hauteur du spectre à l'énergie E) s'exprime par :

$$H(E) = N_p \cdot \frac{dS}{dq}(E) dq \cdot N_c \cdot \tau \quad (\text{III.9})$$

avec:

$H(E)$: nombre de particules rétrodiffusées et recueillies par le détecteur à l'énergie E

N_p : nombre total de particules-projectiles

$\frac{dS}{dq}(E)$: section efficace différentielle à l'énergie E

N_c : nombre d'atomes par cm^3 dans l'échantillon

τ : épaisseur de matériau correspondant à la largeur en énergie d'un canal δE

II.1.3 - Conditions expérimentales d'une analyse par RBS

Pour réaliser une analyse par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) on envoie un faisceau monocinétique d'ions légers comme l'hélium sur l'échantillon à caractériser. Ces ions pénétrant dans la matière, subissent pour la plupart des ralentissements induits par les électrons du milieu tout en suivant une trajectoire quasi rectiligne. Cependant, un petit nombre d'entre eux (1 sur 10000) pourront être rétrodiffusés par interaction élastique avec un angle d'observation θ compris en général entre 150° et 180° (figure III-5), avec les noyaux des atomes composant la cible si $M_{\text{ion incident}} < M_{\text{cible}}$.

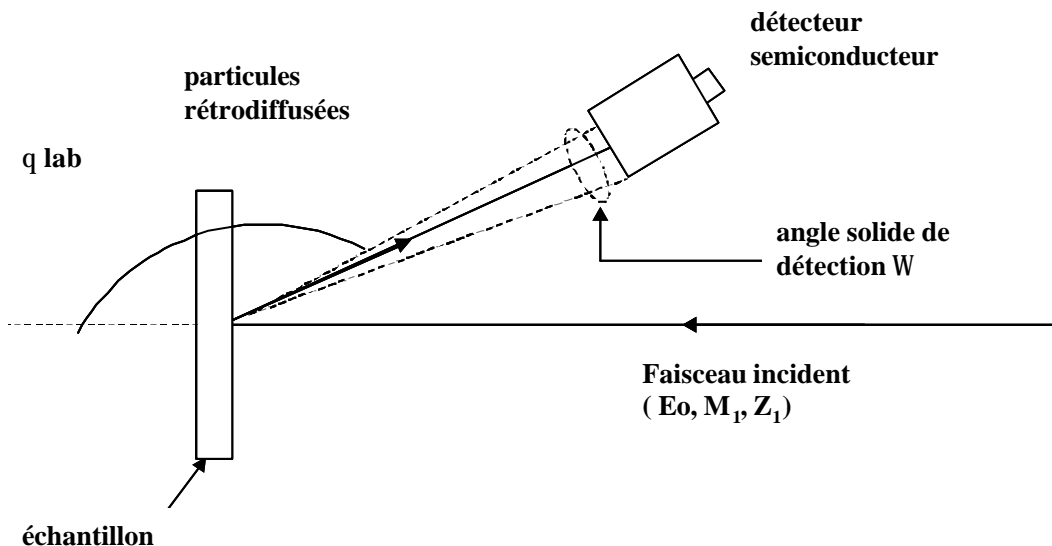


Figure III-5 : Schéma d'une expérience de rétrodiffusion élastique

II.2 - Analyse en profondeur

Sur la figure III-6 est schématisée la trajectoire d'une particule incidente d'énergie E_0 rétrodiffusée avec une énergie KE_0 sur un atome de surface. En pénétrant dans la cible, l'ion incident perd de l'énergie, essentiellement par ralentissement électronique. Avant d'être rétrodiffusé, son énergie est fonction du trajet qu'il parcourt, soit $E_0 - \Delta E_{ent}$. De même, après la collision, la particule rétrodiffusée perd une partie ΔE_{sort} de son énergie sur le trajet du retour.

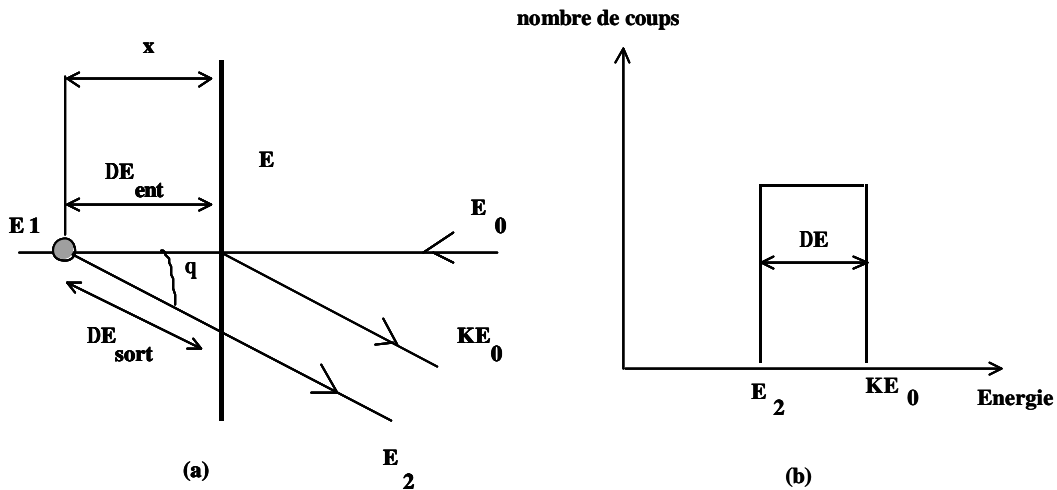


Figure III-6 : a) Perte d'énergie du faisceau incident dans un film d'épaisseur x .

b) Allure du spectre RBS correspondant.

Si x est petit, inférieur à 100 nm, on peut considérer que le pouvoir d'arrêt dE/dx reste constant sur cette épaisseur et la perte d'énergie s'écrit :

$$\Delta E_{entrée} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} \cdot x \quad (\text{III-8})$$

A la profondeur x , les ions sont rétrodiffusés avec une énergie $E_0 - \Delta E_{ent}$:

$$E_1 = K (E_0 - \Delta E_{entrée}) \quad (\text{III-9})$$

Après la collision, les ions subissent une nouvelle perte d'énergie de sortie :

$$\Delta E_{sortie} = \frac{1}{\cos q} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \quad (\text{III-10})$$

On a alors l'énergie des particules rétrodiffusées arrivant dans le détecteur qui s'écrit :

$$E_2 = E_1 - \Delta E_{sortie} = KE_0 - \left(K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} - \frac{1}{\cos q} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right) x \quad (\text{III-11})$$

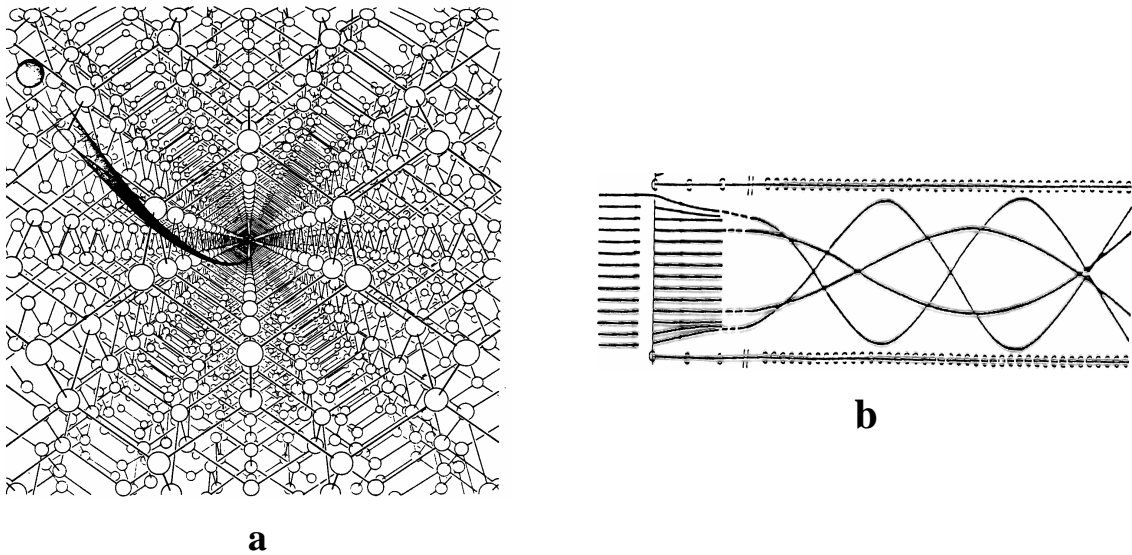
La perte d'énergie des ions incidents traversant une épaisseur x s'écrit :

$$\Delta E = \left(K \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \mathbf{q}} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \right) x \quad (\text{III-12})$$

II.3 - La canalisation couplée à la RBS

Lorsque le faisceau incident est aligné avec un axe ou un plan du cristal, il est guidé par les potentiels générés par les rangées atomiques présentées sur la figure III-7 a, et la probabilité de rétrodiffusion diminue. C'est la canalisation axiale ou planaire. Lorsque les ions incidents pénètrent dans la cible, ils peuvent être rétrodiffusés par la première couche atomique, mais aussi par quelques couches suivantes à cause des vibrations thermiques des atomes. Cela se traduit sur le spectre RBS par un pic de surface. Les premières couches atomiques masquent les atomes des couches plus profondes en créant un cône d'ombre (figure III-7-b). L'utilisation de cette condition en RBS permet de vérifier la qualité cristalline de l'échantillon et de mesurer la quantité d'atomes déplacés dans le réseau.

Les ions incidents se présentent avec un certain angle Ψ par rapport à une direction privilégiée du cristal (figure III-8). Quand cet angle est nul, on est dans le cas d'une canalisation parfaite qui est peu probable. Lorsqu'il augmente, la probabilité pour les ions incidents de poursuivre leur parcours dans le canal de la structure cristalline diminue. On définit un angle $\Psi_{1/2}$ pour lequel la moitié des ions incidents vont être guidés par les rangées des plans atomiques (Figure III-8). L'angle critique $\Psi_{1/2}$ dépend de la densité atomique, de la masse des atomes du cristal ainsi que de l'énergie des ions incidents. Au-delà d'un certain angle, les ions ont une énergie transverse trop élevée pour qu'ils restent guidés par les potentiels des rangées atomiques et par conséquent ils sortent du canal. On parle alors de décanalisation. $\Psi_{1/2}$ est en général de l'ordre de 1° . Les ions canalisés oscillent entre les rangées ou plans atomiques sans être rétrodiffusés.



Figures III- 7 :

(a) Canalisation d'un ion incident dans une direction privilégiée d'un monocristal à l'échelle microscopique. [« Channeling in Crystals » par W. Brandt]

(b) Schématisation de la trajectoire de particules subissant une diffusion sur les premières couches d'un cristal, puis pénétrant dans un canal à l'intérieur du cristal. L'échelle en profondeur a été dilatée pour montrer les trajectoires des ions [4]

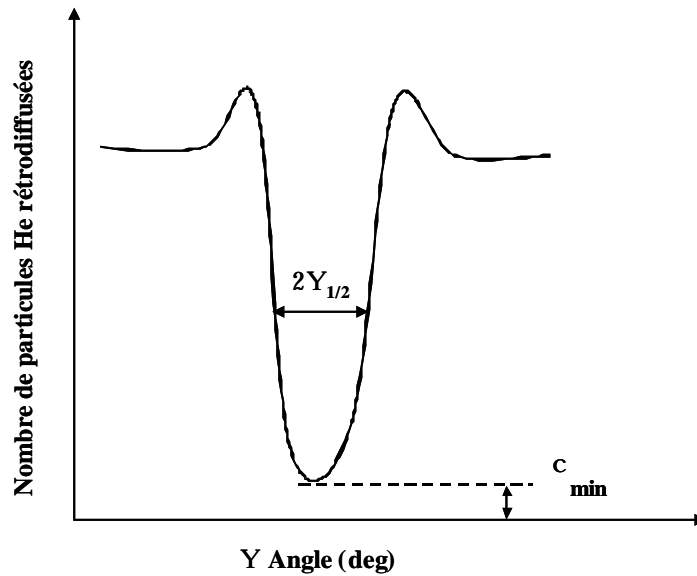


Figure III-8 : Allure du nombre de particules He rétrodiffusées en fonction de l'angle d'incidence γ par rapport à une direction privilégiée du cristal.

La figure III-9 présente des spectres RBS enregistrés sur le titanate de strontium dans la direction $\langle 100 \rangle$ (spectre b) et dans une direction aléatoire (spectre a).

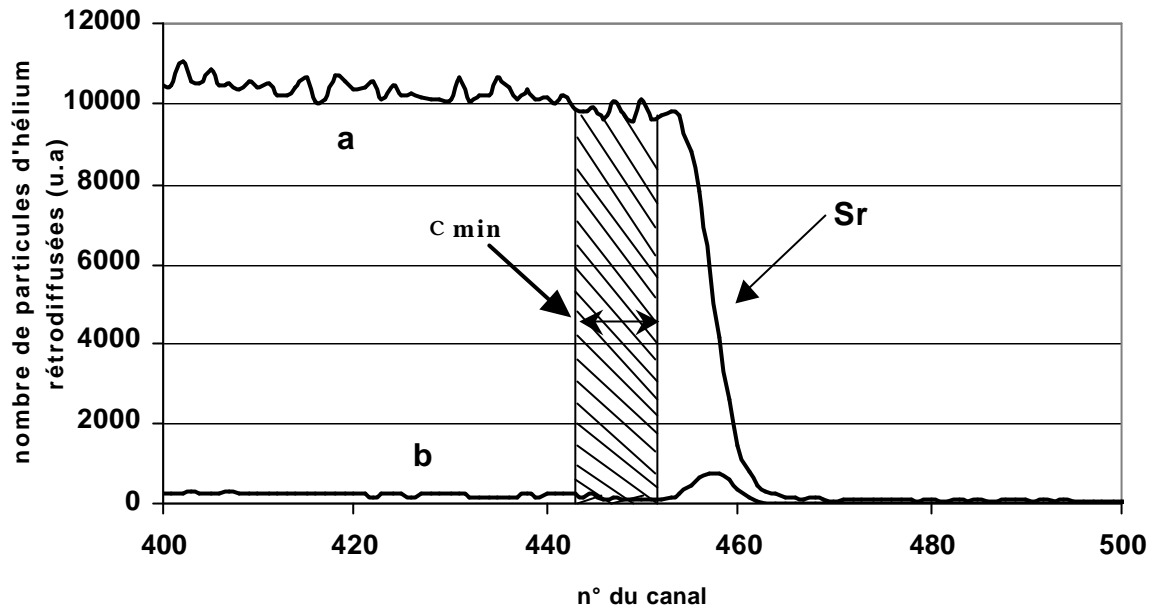


Figure III-9 : Spectres en RBS de SrTiO_3 , hors canalisation (a) et canalisé (b)

A l'aide de ces deux spectres (Figure III-9), on peut mesurer la qualité cristalline de l'échantillon monocristallin, en considérant le contenu d'un intervalle de canaux situé derrière le pic surface du strontium sur le spectre vierge (b) divisé par le contenu du même intervalle pris sur le spectre aléatoire (a). Le contenu est défini comme la somme du nombre de particules d'hélium rétrodiffusées dans cet intervalle. La qualité cristalline d'un échantillon est mesurée par le c_{\min} , qui représente la fraction d'ions incidents qui ne sont pas canalisés dans le cristal. La présence de désordre à une profondeur donnée augmente le taux de rétrodiffusion et induit dans le spectre aligné, un pic dont la surface est proportionnelle au nombre d'atomes déplacés.

Dans le cadre de ce travail, le but d'une expérience RBS est de mesurer la fraction désordonnée produite après chaque irradiation par les ions plomb, qui simulent les noyaux de recul de la décroissance alpha.

II.4 - Description des échantillons

Les échantillons de titanate de strontium ont été achetés à la société «Crystal». Les échantillons de dimensions $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ sont orientés suivant une direction $\langle 100 \rangle$ et polis sur une face. De plus, ils sont livrés avec une rugosité inférieure à 0,5 nm. Ces monocristaux servent généralement comme substrat d'épitaxie, ce qui explique la qualité de leur l'état de surface.

Si l'échantillon est un matériau isolant, il faut évaporer sur sa surface une couche conductrice afin d'écouler les charges du faisceau d'analyse de la RBS. Une couche de carbone de 10 nm suffit à écouler ces charges. Cette étape est toujours réalisée avant celle de l'endommagement par les ions plomb, car lors de l'évaporation de carbone, l'échantillon reçoit par rayonnement une quantité de chaleur importante pouvant induire un recuit thermique non contrôlé qui perturberait les expériences.

II.5 - Dépouillement des spectres RBS pour quantifier le désordre

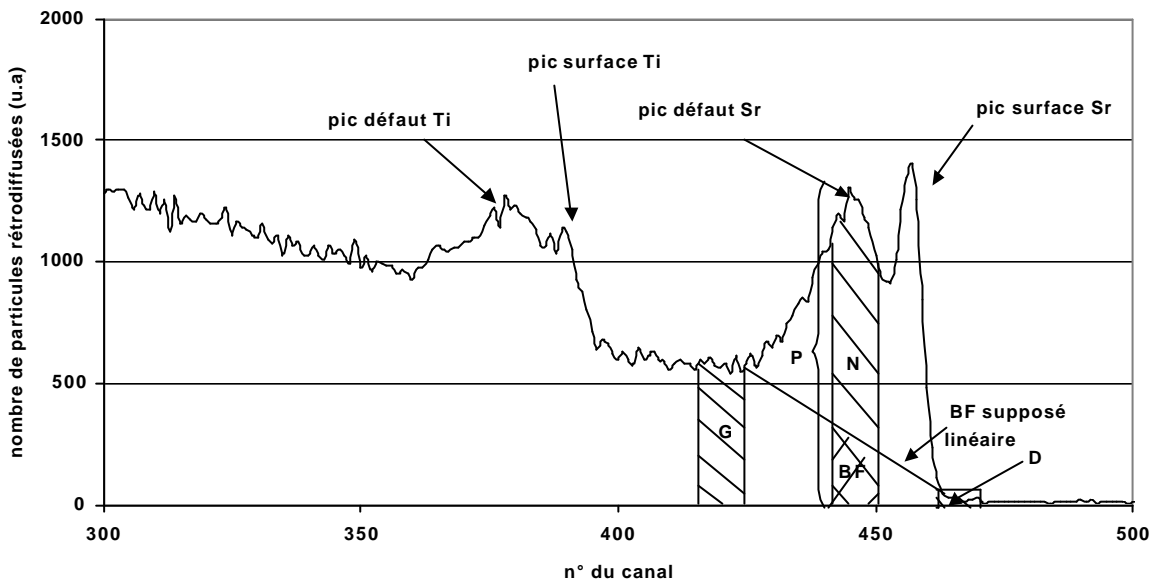


Figure III-10 : Exemple de dépouillement d'un spectre de SrTiO_3 irradié en RBS-C dans une direction $\langle 100 \rangle$.

Dans le sous réseau du Sr (l'atome le plus lourd constituant l'échantillon), le pic défaut représentant les atomes de Sr déplacés dans le matériau, engendré par les ions plomb de 320keV n'est pas bien séparé du pic surface. Pour résoudre ces deux pics, il faudrait travailler à une énergie bien supérieure à 320keV pour les ions plomb. Une énergie de l'ordre de 900keV serait nécessaire, mais dans ce cas la proportion de perte d'énergie électronique et nucléaire serait trop différente de celle des noyaux de recul. La simulation pourrait en être affectée en changeant par exemple, la nature des défauts créés.

La fraction désordonnée est mesurée à partir d'un intervalle de 10 canaux, centré sur le sommet du pic défaut du sous réseau Sr. Son contenu donne la somme du nombre de particules d'hélium rétrodiffusées. La soustraction du bruit de fond (BF) est basée sur l'approximation d'une décanalisation linéaire. Pour cela, on définit de part et d'autre du pic

défaut et du pic surface du sous réseau Sr, des intervalles G et D représentés sur la figure III-10 grâce auxquels, nous déterminons l'équation linéaire de la variation du bruit de fond. Pour connaître le nombre d'atomes déplacés (N) dans l'intervalle du pic défaut, il faut soustraire au nombre de coups brut (P) dans cet intervalle le bruit de fond corrigé du facteur $(1-P/A)$, où A est le nombre de coups obtenus dans le même intervalle en direction aléatoire. Grâce à cette correction, le nombre réel d'atomes déplacés est normalisé par rapport à un niveau aléatoire.

Les résultats sont obtenus avec de faibles incertitudes relatives si on utilise une dose d'analyse suffisante pour avoir un nombre de particules incidentes satisfaisant.

Lorsque les échantillons sont polycristallins, la technique par RBS-C n'est plus adaptée, et l'analyse de l'évolution du désordre dans ce type d'échantillon peut être réalisée grâce à un microscope électronique à transmission [6].

C - Le microscope électronique en transmission (MET)

I - Présentation

Le laboratoire dispose d'un microscope Philips de type CM 12 avec une tension maximale d'accélération des électrons de 120kV (figure III-1). La longueur d'onde associée aux électrons de 120kV est de 0,0035 nm. Il est doté d'une caméra numérique, permettant d'obtenir directement des photos instantanées et digitalisées alors que les plaques photos nécessitent un développement et un traitement densitométrique des clichés. Ce microscope couplé avec l'implanteur IRMA constitue un ensemble unique en France. En général, on réalise les implantations ou les irradiations en orientant l'échantillon de façon que sa face soit perpendiculaire au faisceau d'ions incidents et l'observation s'effectue dans le plan horizontal après chaque irradiation. Cependant, il est possible de suivre *in situ* l'évolution de l'échantillon sous irradiation en inclinant le porte objet du MET à 45° afin d'observer et d'implanter ou irradier simultanément [2]. Le microscope étant situé dans une pièce jouxtant l'implanteur IRMA, le couplage de ces deux dispositifs s'effectue par une ligne transportant le faisceau d'implantation. Cette ligne est munie d'un triplet quadripolaire afin de focaliser le faisceau ainsi que de plaques électrostatiques assurant un balayage X-Y pour homogénéiser la dose déposée sur la cible. Un système de mesure de courant disposé devant le porte objet de l'échantillon MET permet de mesurer des courants d'ions allant de quelques picoampères à quelques microampères. Le couplage du microscope à l'implanteur induit des vibrations dans le MET qui diminuent sa résolution d'un facteur 2. Pour remédier à ce problème, un soufflet

en bout de ligne (côté MET), permet de découpler rapidement le dispositif afin de s'affranchir des vibrations si l'observation est réalisée à un fort grandissement.

II - Préparation d'échantillon

Le but de la préparation d'échantillon pour la microscopie électronique en transmission, est d'obtenir un échantillon suffisamment mince pour être transparent aux électrons. Dans le cas du microscope décrit ci-dessus, l'épaisseur doit être inférieure à 100 nm.

Différentes méthodes de polissage peuvent être utilisées, en fonction des caractéristiques du matériau (densité, dureté, etc...) et de ce que l'on veut observer. Pour quantifier le désordre induit par les ions plomb, il faut que l'échantillon vierge préparé n'ait pas trop de défauts intrinsèques qui risqueraient d'introduire des erreurs de mesure dans différentes expériences d'évaluation du désordre créé par irradiation. Différentes techniques de polissage mécanique ont été utilisées pour des échantillons de nature différente.

II.1 - Préparation d'une surface plane

Avant de commencer à amincir l'échantillon, il faut tout d'abord rendre une de ses faces plane et la moins rugueuse possible tout en créant le minimum de défauts dans l'échantillon durant les opérations. La technique de polissage mécanique utilisée fait appel à des suspensions diamantées avec des tailles de grains décroissantes (15 ; 6 ; 3 ; 1 ; 0,25 μm). A chaque étape de polissage, il est nécessaire d'enlever une épaisseur égale à 2 à 3 fois la taille des grains utilisés pendant l'étape précédente, car une zone écrouie peut se former jusqu'à cette profondeur. L'épaisseur de matière enlevée est vérifiée à l'aide d'un comparateur mécanique précis au micromètre et l'état de la surface est apprécié grâce à un microscope optique. Le polissage effectué, on découpe, à l'aide d'une carotteuse à ultrasons, des disques de 3 mm de diamètre, celui des porte-objets d'un MET. Les échantillons, ainsi débités, sont plongés dans un bain à ultrason pour enlever toutes les impuretés de surface.

II.2 - Techniques de préparation des échantillons pour l'analyse de la fraction désordonnée induite par les ions plomb.

II.2.1 - Technique de polissage utilisant le DIMPLER

Le DIMPLER schématisé sur la figure III-11 est un appareil qui creuse une cuvette sphérique de 1 mm environ de diamètre, dans un échantillon dont la face aplanie est collée sur un support de quartz. A l'aide de suspensions diamantées de taille de grains décroissante, une roue érode l'échantillon. En mesurant la pression exercée par la roue sur l'échantillon,

l'appareil indique l'épaisseur de matière enlevée. L'amincissement de l'échantillon est arrêté quand l'épaisseur atteint une valeur située entre 5 et 10 μm . L'échantillon est alors décollé par chauffage puis immergé toute une nuit dans de l'acétone pour éliminer les reliquats de colle. Cette opération terminée, l'échantillon est encore aminci pour être observable au MET, en mettant en œuvre une technique plus douce pour ne pas le casser. Cette technique utilise des faisceaux d'ions, généralement un faisceau d'argon de quelques keV avec un angle d'incidence de 7° par rapport à l'échantillon. Cette opération est menée jusqu'à l'obtention d'un trou dans l'échantillon, afin de disposer à sa périphérie de zones suffisamment minces pour être transparentes aux électrons. L'avantage de cette technique est d'offrir une certaine résistance mécanique à l'échantillon puisque seul le centre est aminci alors que l'épaisseur des bords de l'échantillon atteint les 100 μm . Cette technique de polissage a été utilisée pour la britholite ($\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$) et la zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$).

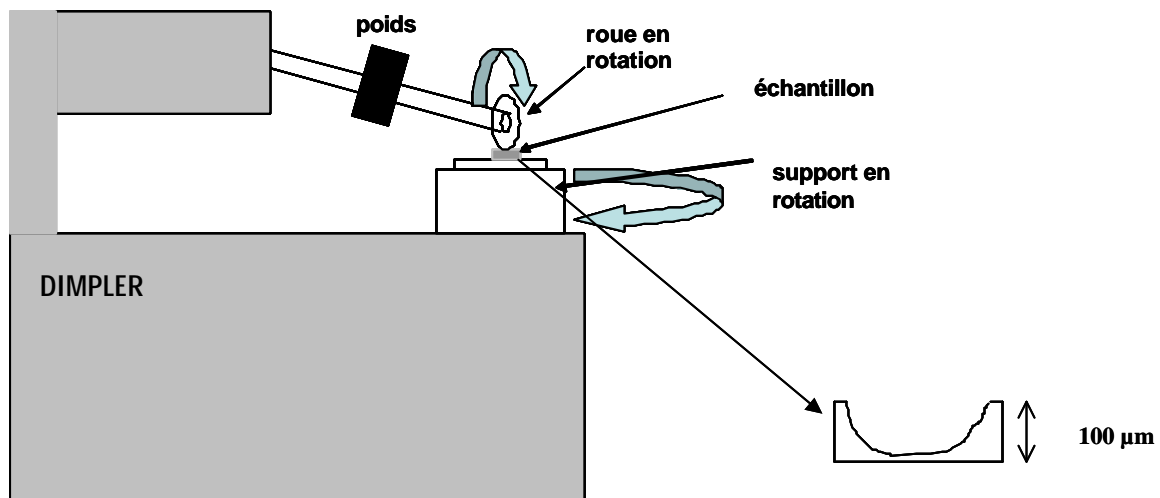


Figure III-11 : Appareillage pour le polissage des échantillons pour le MET : DIMPLER

II.3 - Technique de préparation de SrTiO_3 pour l'imagerie au MET : le tripode.

Cette technique a été utilisée sur le titanate de strontium, en vue d'identifier par imagerie électronique en transmission, les défauts générés aux faibles doses d'ions plomb. Elle est préférable à l'utilisation du dimpler qui donne un échantillon avec une concentration trop élevée de dislocations originelles pour poursuivre cette expérience.

Le tripode permet de former par polissage mécanique un biseau dont l'extrémité est transparente aux électrons, sans utiliser le bombardement ionique [5]. Le tripode est composé de trois pieds réglables (A), par vis micrométriques, qui définissent un plan de polissage schématisé sur la figure III-12. L'extrémité du tripode est muni d'un support en verre (B)

qu'il faut préalablement rendre plan. L'échantillon (C) est collé sur ce support du côté de sa face aplaniée par polissage mécanique (B).

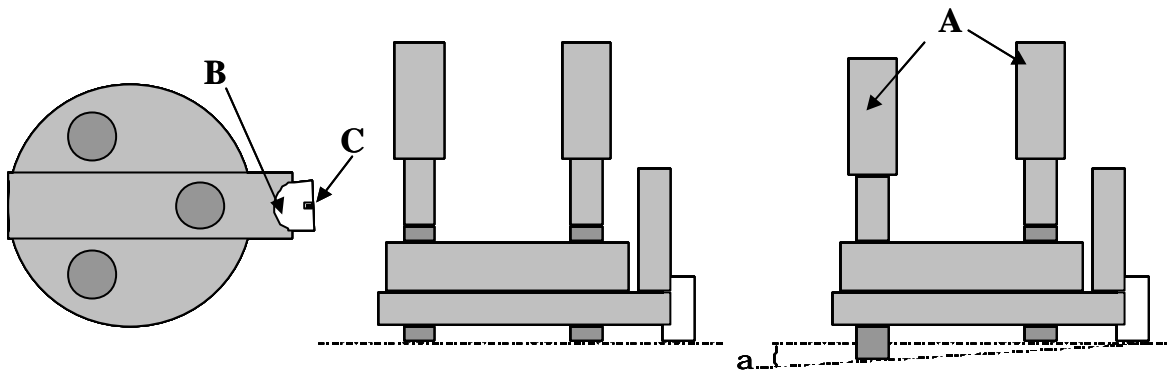


Figure III-12 : Schéma d'un tripode et formation d'un biseau d'un angle α .

Puis pour donner un angle d'inclinaison α à l'échantillon, les pieds du tripode sont tournés de $600 \mu\text{m}$ afin de réaliser un échantillon en biseau. La distance séparant les pieds arrières du tripode de l'échantillon étant de 56 mm , l'angle d'inclinaison α est de $0,6^\circ$ (figure III-12). Des disques diamantés de granulométrie décroissante ($15 \mu\text{m}$ à $0,5 \mu\text{m}$), sont utilisés pour l'amincissement de l'échantillon qui s'effectue en enlevant à chaque fois une épaisseur égale à 2 à 3 fois la taille des grains utilisés lors de l'étape précédente. L'épaisseur de l'échantillon est contrôlée grâce à un microscope optique. La dernière étape consiste à polir l'échantillon avec un disque en feutre recouvert de Syton, une suspension de silice colloïdale de granulométrie $0,03\mu\text{m}$. Sur la figure III-13 est schématisée la dernière étape qui permet d'éliminer les dislocations induites par le polissage des grains de $0,5 \mu\text{m}$. Pour plus de sûreté, on enlève une épaisseur de matière de $3 \mu\text{m}$ au lieu de $0,5 \times 3 = 1,5 \mu\text{m}$, ce qui nécessite d'user l'échantillon sur une profondeur de l'ordre de $300 \mu\text{m}$ à partir de l'extrémité du biseau. Cette technique du biseau permet de s'affranchir du bombardement ionique qui crée généralement une couche de surface amorphe qu'il faut ensuite recuire. De plus, les zones observables au MET ont une longueur de quelques dizaines de micromètres, car l'amincissement se fait uniformément tout le long d'un bord de l'échantillon, contrairement au bombardement ionique qui forme un petit trou au milieu de l'échantillon dont seul les bords sont transparents aux électrons.

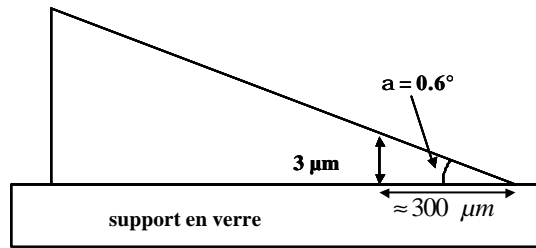


Figure III-13 : Schéma d'un échantillon usiné par tripode avec un angle d'inclinaison de 0,6°.

III - Technique d'analyse de la création de désordre au MET

Pour étudier l'évolution du désordre en fonction de la dose d'ions plomb, la RBS est dans notre cas bien adaptée et plus facile à mettre en oeuvre que la microscopie électronique en transmission (MET) *in-situ*. Cependant, la RBS ne peut suivre l'évolution du désordre que dans un matériau monocristallin. L'étude de polycristaux tels que la britholite, le PDT ou la zirconolite peut être réalisée grâce à la MET, qui permet d'observer, à plus petite échelle, les évolutions du désordre au cours de l'irradiation. De plus, cette technique offre la possibilité d'identifier par imagerie les défauts créés après chaque irradiation, contrairement à la RBS qui ne donne d'information que sur la quantité du désordre mais pas sur sa nature.

Il existe deux modes d'observation en MET: soit la technique de diffraction soit la technique d'imagerie. Ces modes d'observation sont décrits en détail dans des livres de base de MET tel que Hirsh et al [6].

III.1 - Mode diffraction

Quand un faisceau d'électrons pénètre dans un réseau cristallin, il est diffusé par les atomes du réseau. On peut décrire les électrons en interaction avec les atomes du matériau comme des ondes planes. Les contributions individuelles des ondes diffusées par chaque atome s'ajoutent. La somme des amplitudes diffusées, pour un cristal infini, n'est différente de zéro que pour des directions discrètes de l'espace : c'est la figure de diffraction qui s'observe dans le plan focal image de la lentille objectif du microscope.

Ce phénomène de diffraction est régi par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (\text{III-13})$$

où $d_{(hkl)}$ représente la distance inter-réticulaire des indices de Miller considérés, et θ l'angle de Bragg (figure III-14).

Pour les études menées dans cette thèse, la technique de diffraction en faisceau parallèle a été utilisée.

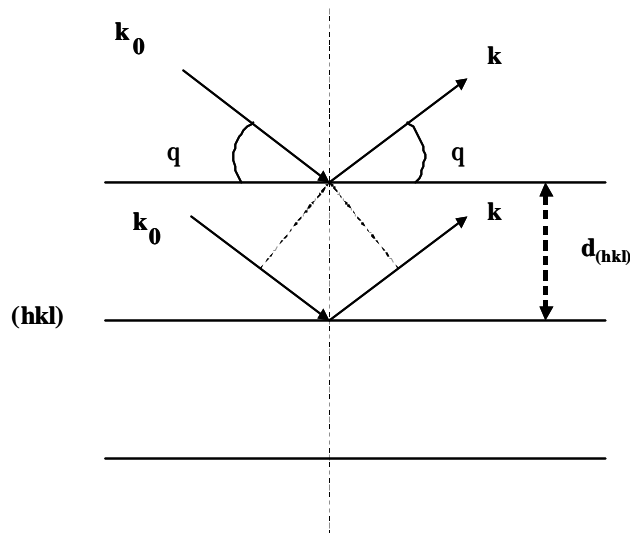


Figure III-14 : Réflexion de Bragg pour une famille de plans réticulaires.

III.2 - Mode imagerie

En sortie de l'échantillon, les faisceaux diffractés et transmis se superposent pour donner un faisceau non uniforme dans le plan image. Il est alors difficile d'interpréter l'image obtenue à cause de son faible contraste. Pour améliorer le contraste, il faut sélectionner un seul faisceau en sortie de lame, et en première approximation on pourra négliger les interactions entre les faisceaux diffractés et transmis.

La sélection du faisceau transmis dans le plan focal image grâce à un diaphragme de contraste permet d'obtenir une image en champ clair dans le plan image. En revanche, la sélection d'un faisceau diffracté permet d'obtenir une image en champ sombre. Le contraste de l'image dépend de la variation de l'intensité diffractée lorsque le faisceau d'électrons incidents traverse un cristal. Les différents paramètres qui peuvent modifier le contraste sont :

- l'épaisseur de l'échantillon
- l'orientation de l'échantillon
- l'introduction de défauts dans un cristal parfait

En champ sombre 2 ondes dynamiques ($s = 0$ i.e quand il n'y a pas d'écart à l'angle de Bragg), grâce au contraste de l'image, on pourra mesurer l'épaisseur de la zone d'échantillon observée. L'intensité du faisceau diffracté varie en fonction de l'épaisseur de l'échantillon de la manière suivante (figure III-15) :

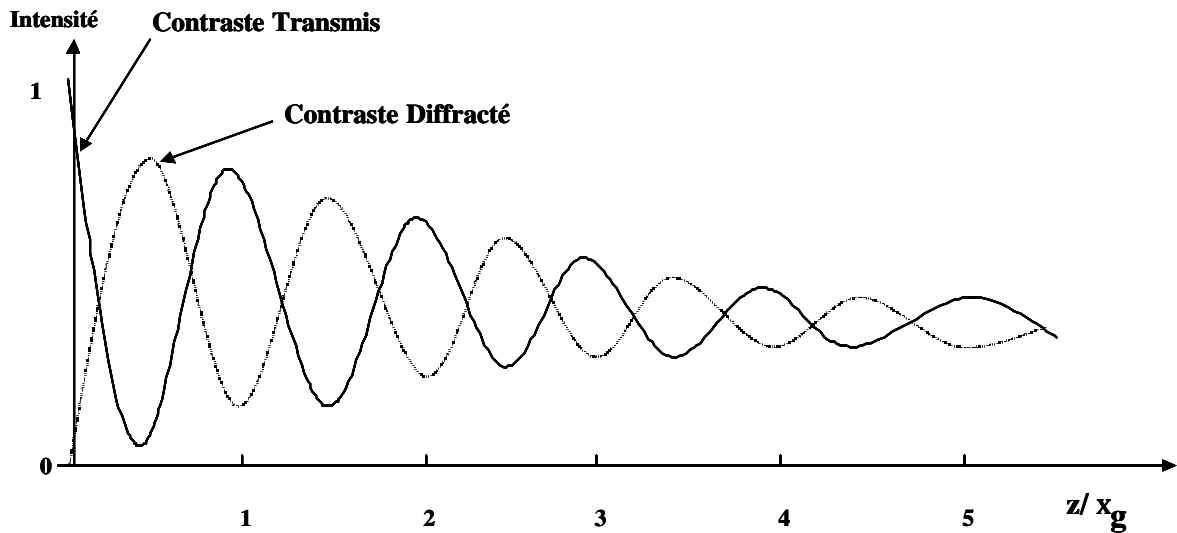


Figure III-15 : Evolution du contraste en fonction de l'épaisseur z de la lame d'après P. Hirsch p 204[6]

où ξ_g représente la distance d'extinction dans l'échantillon, qui peut être calculée en considérant la théorie dynamique, c'est-à-dire qu'il faut considérer l'interaction entre le faisceau diffracté et transmis, il vient alors :

$$x_g = \frac{p \cdot V_m \cdot \cos q}{l \cdot F_g} \quad (\text{III-14})$$

où V_m , représente le volume de la maille du cristal, θ l'angle de Bragg, λ la longueur d'onde du faisceau d'électrons et F_g le facteur de structure qui dépend de la direction cristalline (Hirsch ch 4 p 102)[6].

L'analyse du contraste de l'image en champ sombre en condition à 2 ondes (i.e un seul faisceau diffracté prédominant) permet une meilleure compréhension des défauts structuraux qui peuvent être présents dans le matériau.

En condition de faisceau faible (i.e sur une rangée systématique le faisceau diffracté utilisé est faible par rapport à une des taches de cette rangée), le contraste étant plus faible, il permet de mettre en évidence les zones les plus contraintes dans un défaut étendu (par exemple les cœurs des dislocations).

III.3 - Mesure du désordre par la diffraction en aire sélectionnée (SAED) en faisceau parallèle.

Le cas de la diffraction pour un cristal infini étant décrit, on peut traiter le cas d'échantillons polycristallins, qui peuvent être définis comme un ensemble de grains monocristallins avec des orientations différentes. Si la taille des grains est plus petite que la

dimension de la zone sélectionnée pour réaliser le cliché de diffraction, le cliché représentera la contribution de plusieurs grains de différentes orientations dont la trace sera donnée par des anneaux pointés, dont le rayon correspond à une distance interréticulaire qui est donnée par la loi de Bragg (éq III-13).

On peut définir un matériau amorphe parfait, en supposant tous ses atomes en position aléatoire. Les électrons vont alors être diffusés dans toutes les directions. Le bruit de fond sur tout le cliché de diffraction sera homogène, compte tenu de la diffusion diffuse des électrons dans le matériau. En réalité, l'amorphe parfait n'existe pas puisqu'il y a une distance minimale interatomique due à la répulsion coulombienne entre deux atomes. Le cliché de diffraction présentera un anneau diffus dont le rayon correspond à une distance minimale interatomique, plus couramment appelée ordre local dans un matériau dit « amorphe ».

Un moyen de quantifier le désordre introduit dans un échantillon polycristallin est de réaliser un cliché de diffraction électronique à aire sélectionnée (SAED) afin de mesurer l'intensité de l'anneau diffus induit par l'amorphe [7]. Si les monocristaux sont trop petits, il sera très difficile de séparer l'anneau pointé, dû au polycristal, de l'anneau diffus, correspondant à la partie amorphe du matériau. En effet, le diaphragme de sélection d'aire le plus petit est de 5 μm , car, en-dessous de cette taille, la diffusion du faisceau incident sur les bords du diaphragme est trop importante et donne sur le cliché un halo qui brouille l'information obtenue pour le matériau.

Dans notre étude, nous souhaitons suivre l'évolution du désordre dans des échantillons monocristallins. Compte tenu de la taille minimum de 5 μm du diaphragme de sélection, pour être dans des conditions monocristallines, il faudra ajuster le grandissement suivant la taille des monocristaux mis à notre disposition.

Les échantillons de britholite fournis par le CEA ont des tailles de grains de l'ordre de 10 μm alors que pour le PDT les grains ont une taille maximale de 1 μm .

Quand l'échantillon n'a pas subi d'endommagement, l'intensité des taches de diffraction est maximale (figure III-16a). Au fur et à mesure que les doses d'irradiation croissent, un anneau diffus apparaît et devient plus intense aux dépens des taches de diffraction du grain (figure III-16b). L'évolution du désordre dans l'échantillon pourra être quantifiée après chaque dose d'irradiation en mesurant l'intensité de l'anneau diffus, qui est directement proportionnelle à la fraction amorphe [8]. Quand la couche amorphisée a une épaisseur inférieure à l'épaisseur du monocristal, les taches dues à la couche restant cristalline se superposent à l'anneau diffus (figure III-16c).

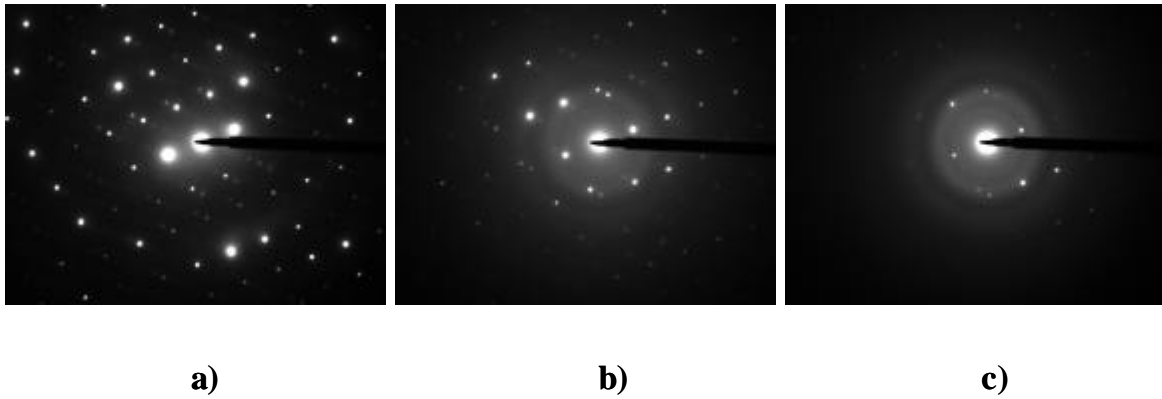


Figure III-16:Exemple de clichés de diffraction montrant l'évolution du désordre sous irradiation : cas du phosphate diphosphate de thorium(PDT) : $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$

(a) Avant irradiation

(b) Après une dose de $4.10^{13} \text{ Pb/cm}^2$

(c) après une dose de $7.10^{13} \text{ Pb/cm}^2$

III.4 - Mesure de l'intensité de l'anneau diffus

A partir des clichés de diffraction numérisés, nous mesurons des profils d'intensité sur 4 directions radiales pour moyenniser l'inhomogénéité de l'anneau diffus, en excluant les directions des taches de diffraction. Dans les résultats expérimentaux (ch VII), nous verrons le cas d'un système relativement simple où le matériau ne présente qu'un seul anneau diffus, et le cas d'un système plus complexe qui, au cours des irradiations, présente une évolution de l'ordre local de l'amorphe qui se traduit par plusieurs anneaux diffus.

III.5 - Conditions pour obtenir des résultats comparables par la technique SAED au MET.

Pour que la détermination de l'évolution du désordre dans l'échantillon soit quantitative, il faut effectuer des analyses de l'anneau diffus dans les mêmes conditions d'observation.

III.5.1 - Dose identique d'électrons

La comparaison des photos doit être réalisée avec la même densité d'électrons incidents et le même temps de pose. Pour un grandissement fixe, le courant d'électrons doit rester constant tout au long de l'expérience. Il est donc vérifié à l'aide d'une cage de Faraday située à l'intérieur du microscope. La référence de l'aire éclairée correspond à la surface de l'écran phosphorescent du MET (200 cm^2). Il est à noter que l'intensité des électrons incidents est approximativement $0,5 \text{ nA}$, soit $D_e = 10^{16} \text{ e}^-/\text{cm}^2/\text{s}$, ce qui est environ 20 fois plus faible

que le courant utilisé, classiquement, en sciences des matériaux. Ce faible courant électronique est utilisé afin de pouvoir négliger tout recuit des défauts par les électrons, qui se produit dans certaines céramiques [9-10], et en particulier sur certaines compositions d'apatites [11]. Ce recuit a été mis en évidence lors de la thèse de S. Soulet [12].

III.5.2 - Même aire sélectionnée et même orientation cristalline

Il est essentiel de conserver après chaque irradiation, la même aire sélectionnée de diffraction ainsi que la même orientation de l'échantillon pour ne pas changer la quantité d'électrons diffractés par la partie restant cristalline [11]. De plus, l'orientation cristalline doit être choisie le plus loin possible des plans de bas indices, afin d'augmenter la quantité d'électrons diffusés par l'amorphe comparativement à la quantité d'électrons diffractés par les plans réticulaires [8]. Avant chaque cliché de diffraction, l'orientation est contrôlée à l'aide de la caméra numérique. Si ces conditions sont réalisées, le bruit de fond du cliché de diffraction dû aux interactions inélastiques reste constant.

L'épaisseur des zones de l'échantillon considérées pour l'observation au MET est toujours supérieure au parcours des ions utilisés dans cette thèse (plomb de 320keV). En effet, car les zones minces (≤ 90 nm) cassent sous faisceau d'ions car le matériau ne possède aucune propriété de plasticité et donc les zones les plus minces ne peuvent pas relaxer les contraintes.

REFERENCES :

- [1] Chaumont J., Lalu F., Salomé M., Lamoise A. M. and Bernas H., Nucl. Instr. and Meth. B 9 (1981) 344, "A medium energy facility for variable temperature implantation and analysis."
- [2] Ruault M. O., Chaumont J. and Bernas H., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 209/210 (1983) 351-356, "Transmission electron microscopy study of ion implantation induced Si amorphization."
- [3] Cottureau E., Camplan J., Chaumont J. and Meunier R., Mat. Sci. Eng. B 2 (1989) 1119, "ARAMIS: an Accelerator for Research on Astrophysics, Microanalysis and Implantation in Solids."
- [4] Feldman L. C., Mayer J. W., "Fundamentals of surface and thin film analysis", Ed North Holland, (1986)
- [5] Ayache J., Albarède P. H., Ultramicroscopy 60, (1995), 195-206
- [6] Hirsh P., Howie A., Nicholson R. B., Pashley D. W. and Whelan M. J. in "Electron microscopy of thin crystals" (1977), Ed Krieger R. E.
- [7] Traverse A., Ruault M. O., Mendoza-Zelis L., Schack M., Bernas H. and Chaumont J., in *Metastable materials formation by ion implantation* édité par Picraux S. T. and Choyke, Elsevier Science Publishing Company, Inc (1984).
- [8] Schack M. « Etude in situ de l'amorphisation des métaux par implantation ionique » Thèse Univ Paris XI (1984)
- [9] Meldrum A., Boatner L. A. et Ewing R. C. , MRS Proceedings 439 (1996)
- [10] Meldrum A., Boatner L. A. et Ewing R. C., J. Mater. Res. 12, n°7, (1998), 1816-1827, "Electron irradiation induced nucleation and growth in amorphous LaPO₄, ScPO₄ and zircon."
- [11] Soulet S., Carpena J., Chaumont J., Kaitasov O., Ruault M. O. et Krupa J. C. , in Nucl. Instr. Meth. B 184 (2001) 383-390, "Simulation of the α annealing effect in apatitic structures by He-ion irradiation: influence of the silicate/phosphate ratio and the OH/F⁻ substitution."
- [12] thèse S. Soulet, Université Paris-Sud, n° d'ordre 6324, (2000), "Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique."

Chapitre IV - Création du désordre dans SrTiO₃.

Pour simuler l'évolution du désordre au cours du stockage, il faut appréhender deux facteurs : la création et le recuit des défauts. Ce chapitre est dédié à l'étude du terme de création de désordre dans le titanate de strontium en fonction de la température et du flux. La mesure du désordre est réalisée à l'aide de la technique d'analyse par rétrodiffusion Rutherford en condition de canalisation (RBS-C). Des expériences préalables ont été menées sur des échantillons de SrTiO_3 pré-endommagés pour mesurer un éventuel effet du faisceau d'hélium d'analyse sur le désordre dans le SrTiO_3 . Nous n'avons pas eu à tenir compte d'un éventuel recuit par dépôt d'énergie électronique des particules alpha, observé dans certaines compositions d'apatite [1,2,3,4].

Les études en RBS-C ont été réalisées sur des monocristaux de SrTiO_3 suivant la direction $\langle 100 \rangle$, en utilisant un faisceau d'analyse d'hélium d'énergie de 1,6 MeV dans deux buts : contrôler la cristallinité des échantillons vierges (la valeur de leur χ_{\min} se situe aux alentours de 2%), et mesurer l'évolution du désordre après des irradiations avec les ions plomb ou d'hélium.

A - Influence des ions He du faisceau d'analyse sur le désordre

Les analyses en RBS-C ont été réalisées avec un détecteur au silicium d'une surface de 25 mm^2 et une intensité du faisceau d'hélium de 30 nA focalisé sur une surface de 2 mm^2 . Les conditions de focalisation du faisceau sont ajustées pour obtenir un faisceau homogène sur la cible. La création du désordre en fonction de la dose d'ions d'hélium a été déterminée en mesurant la hauteur du pic défaut sur un intervalle de 10 canaux centrés sur le pic défaut du sous réseau des atomes de Sr. Le dépouillement a été décrit plus précisément dans le paragraphe II-B-5 du chapitre III.

I - Effet des He à température ambiante

L'étude a été réalisée, à température ambiante, sur un échantillon pré endommagé par une dose de $4.10^{13} \text{ Pb/cm}^2$ à fort flux soit un niveau de désordre de l'ordre de 45%. Des enregistrements de RBS-C successifs ont été relevés jusqu'à une dose cumulée d'ions hélium égale à $225 \mu\text{Cb}$ soit $7.10^{16} \text{ He/cm}^2$. Dans ces conditions, la réduction de la hauteur du pic de désordre du sous réseau strontium est inférieure à 1 %. Nous concluons donc que les ions hélium ont un effet négligeable sur le recuit des défauts dans SrTiO_3 , contrairement à la fluoroapatite où une dose de $3,2.10^{15} \text{ He/cm}^2$ recuit environ 50 % du désordre [1]. L'efficacité de recuit des ions hélium dans SrTiO_3 est environ 1100 fois plus faible que pour la fluoroapatite. En conséquence, la RBS-C réalisée avec un faisceau d'He incident peut être

utilisée pour mesurer l'accumulation du désordre dans SrTiO_3 en fonction de la dose d'ions plomb sans que les analyses par faisceau d'ions hélium introduisent d'artefact

II - Effet des He thermiquement activé (T=100°C)

Un échantillon de SrTiO_3 endommagé jusqu'à 50 % de désordre et maintenu à une température de 100°C subit cinq analyses successives de RBS-C avec 5 μCb d'ions He chacune, ce qui correspond à une dose totale de $7,8 \cdot 10^{15}$ He/cm^2 . La différence de niveau de désordre au cours des analyses n'excède pas 1%, compte tenu des incertitudes. Nous pouvons donc conclure qu'à 100°C aussi, le faisceau d'analyse d'hélium n'a aucun effet sur le niveau de désordre.

B - Création du désordre

Le comportement du titanate de strontium en fonction de la dose d'irradiation a été étudié à des températures comprises entre -180°C et 230°C pour deux valeurs du flux des ions plomb : $1,5 \cdot 10^{11}$ $\text{Pb}/\text{cm}^2/\text{s}$ appelé le fort flux (FF) et un flux 20 fois plus faible de $7,5 \cdot 10^9$ $\text{Pb}/\text{cm}^2/\text{s}$ appelé le bas flux (BF). Cette réduction du flux a été adoptée afin de se rapprocher des conditions de stockage. En fait le débit de dose auquel on peut s'attendre dans un conditionnement est des milliers de fois plus faible que celui qu'on utilise au laboratoire, mais nous nous sommes limités à un facteur 20 pour effectuer les expériences en un temps raisonnable à l'échelle de temps du laboratoire. Le temps d'irradiation pour accumuler une dose de 10^{13} Pb/cm^2 était de 67 s et 22 min respectivement. Pour chaque flux et pour conserver un flux moyen identique à l'échelle de quelques heures, un intervalle de temps constant de 30 minutes a été respecté entre chaque dose de 10^{13} Pb/cm^2 .

L'échantillon de SrTiO_3 est placé sur un goniomètre chauffant couvrant une gamme de températures comprise entre -180°C et 600°C . Une attention particulière a été donnée au contact thermique entre l'échantillon et le support en molybdène du goniomètre en pressant fortement l'échantillon à l'aide de ressorts en tungstène et d'une barrette en molybdène qui, en plus de la pression d'appui, réduit les pertes par rayonnement de l'échantillon en recouvrant la moitié de sa surface.

L'implanteur IRMA, qui peut accélérer les ions sous une tension maximale de 180 kV [5,6], a été utilisé pour délivrer des ions plomb Pb^{2+} de 320keV sur l'échantillon. Ces ions simulent les noyaux de recul pour créer du désordre dans le matériau.

Lors de l'implantation, une attention particulière a été apportée au balayage du faisceau afin d'obtenir le flux le plus homogène possible sur toute la surface de l'échantillon.

De plus l'implantation se fait dans une direction aléatoire pour éviter un effet de canalisation. Après chaque irradiation de 10^{13} Pb/cm², l'endommagement du cristal est mesuré à l'aide du faisceau d'analyse d'hélium. L'acquisition du spectre RBS-C a été réalisée à la température d'irradiation des différents échantillons pour les expériences à -180°C et 25 °C, et à 60°C pour les températures d'irradiation supérieures. La température de l'échantillon a été contrôlée par un thermocouple chromel-alumel.

Pour déterminer la fraction désordonnée, la valeur de la hauteur du pic défaut du sous réseau strontium, pour une dose d'ions plomb donnée, est normalisée à la valeur déterminée sur le même intervalle du spectre en direction aléatoire.

L'intensité du faisceau d'analyse a été limitée à 25 nA pour pouvoir négliger un éventuel recuit du désordre par effet thermique dû au faisceau d'He. Ces études ont été réalisées avec une dose d'hélium de 5 μ Cb.

I - Résultats

Les premières expériences sur l'endommagement de SrTiO₃ ont été réalisées avec un flux de $\phi = 1,5 \cdot 10^{11}$ Pb/cm²/s (Fort Flux), à 2 températures : 25°C et 60°C. L'accumulation du désordre correspondant est présentée sur la figure IV-1. On constate que pour un même niveau de désordre, la dose d'irradiation est au moins 20% plus élevée à 60°C qu'à 25°C.

L'effet du flux sur la création du désordre à température ambiante et à 60°C est présentée sur la figure IV-2.

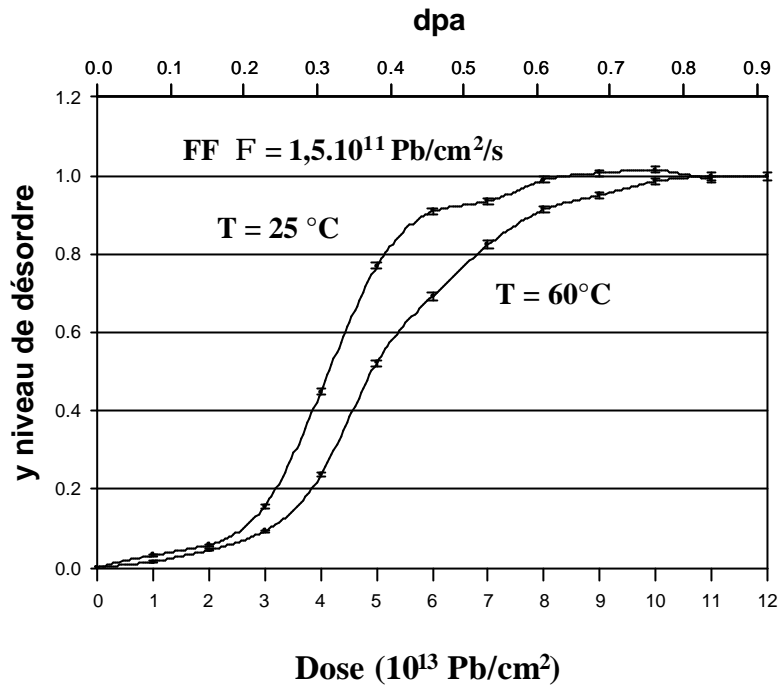


Figure IV-1 : Evolution de la fraction désordonnée y en fonction de la dose d'ions plomb et des dpa à des températures d'irradiation de 25°C et 60°C réalisées avec le Fort Flux.

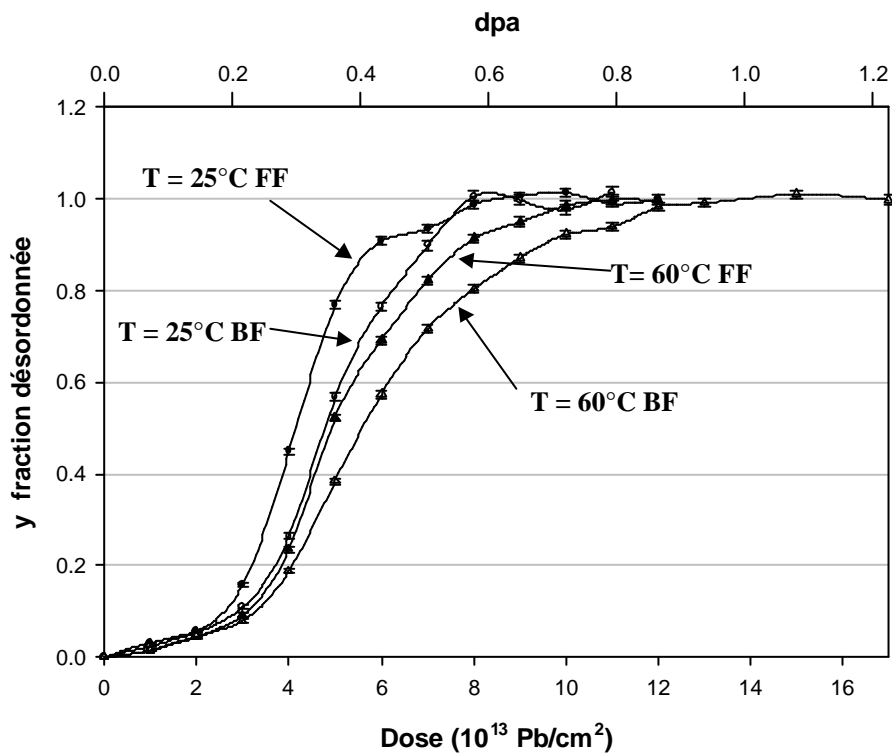


Figure IV-2 : Evolutions de la fraction désordonnée de SrTiO_3 en fonction de la dose d'ions plomb et du nombre de déplacements par atome (dpa) à température ambiante et à 60°C pour les deux flux utilisés.

A 25°C et 60°C, pour atteindre un niveau donné de désordre à bas flux, il faut une dose d'irradiation environ 20 % plus élevée que celle nécessaire avec le fort flux. En revanche, à 25°C et à 60°C, les pentes à l'origine semblent être indépendantes du flux dans la plage analysée. En effet, pour une même température d'irradiation, les valeurs de V_1 (pentes à l'origine) représentant le nombre d'atomes restant déplacés après une cascade, sont identiques pour les deux flux compte tenu des erreurs expérimentales. Donc V_1 ne dépend pas du flux. Ceci n'est pas surprenant puisque aux faibles doses, le recouvrement des cascades est négligeable. Les valeurs de σ_1 sont déterminées à partir des 2 premières doses d'irradiation et reportées dans le tableau 1.

Compte tenu de ce fort effet de flux, nous avons poursuivi les études sur la création du désordre dans le SrTiO_3 sur une plus grande plage de températures, en utilisant essentiellement le bas flux plus proche des conditions réelles de stockage.

Tableau 1 - σ_1 représente la section efficace d'endommagement du matériau déterminée à partir des pentes à l'origine des courbes d'évolution du désordre pour différentes températures ainsi que pour les deux flux utilisés.

T (°C)	25	60	-180	25	60	100	120	145	180	230
Niveau d'équilibre du désordre en %	100	100	100	100	100	53	24	20	14.5	11
$\sigma_1(10^{-15} \text{ cm}^2)$	2.9	2.2	3.3	2.6	2.1	1.8	1.5	1.6	1.8	2.1

Sur la figure IV-3, sont représentées les courbes d'évolution du désordre relevées avec le bas flux pour des températures d'échantillon comprises entre -180°C et 230°C. On constate qu'à des températures comprises entre -180°C et 60 °C, les doses d'amorphisation totale augmentent avec la température.

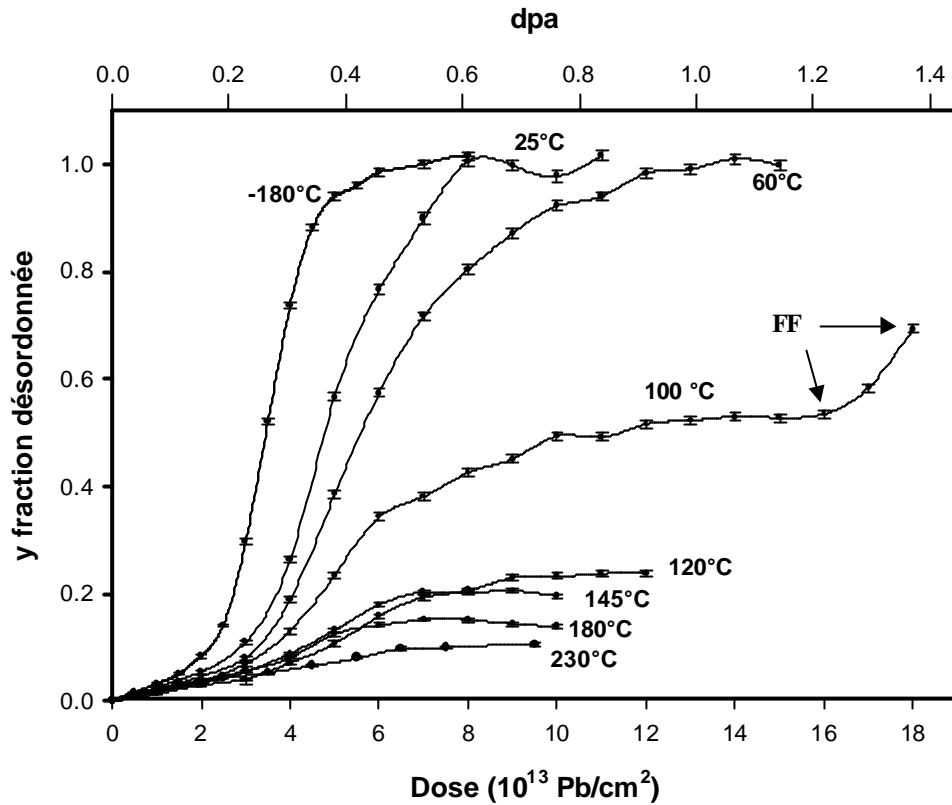


Figure IV-3 : Evolutions de la fraction désordonnée de SrTiO_3 en fonction de la dose d'ions plomb et des dpa pour différentes températures comprises entre -180°C et 230°C obtenues avec le bas flux.

En revanche, la courbe d'évolution du désordre créée à 100°C en fonction de la dose, présente un plateau à un niveau de désordre de 53% traduisant l'établissement d'un régime d'équilibre entre la création des défauts et leur recuit. Pour avoir plus d'information sur la nature des mécanismes de recuit conduisant à ce plateau, plusieurs expériences ont été menées : 1) la température de l'échantillon a été maintenue à 100°C pendant 1,5 h. La fraction de désordre est restée constante pendant ce temps, ce qui exclut un recuit thermique. 2) nous avons montré lors d'expériences préliminaires que le recuit par le faisceau d'analyse est négligeable à 100°C . 3) la température de l'échantillon étant maintenue à 100°C , les trois dernières doses ont été délivrées avec le fort flux. On constate que le niveau de désordre augmente rapidement, ce qui confirme l'effet du flux sur la création du désordre.

La figure IV-3, montre aussi que le niveau de désordre à l'équilibre diminue d'un facteur voisin de 2 entre 100°C et 120°C , et plus lentement entre 120°C et les températures d'irradiation plus élevées. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 1.

Pour des doses d'irradiation jusqu'à $1,5 \cdot 10^{13} \text{ Pb/cm}^2$ à -180°C et $2 \cdot 10^{13} \text{ Pb/cm}^2$ pour les températures plus élevées, il semble que la fraction désordonnée augmente linéairement

avec la dose d'ions plomb, bien que les barres d'erreurs soient relativement grandes compte tenu du faible niveau de désordre.

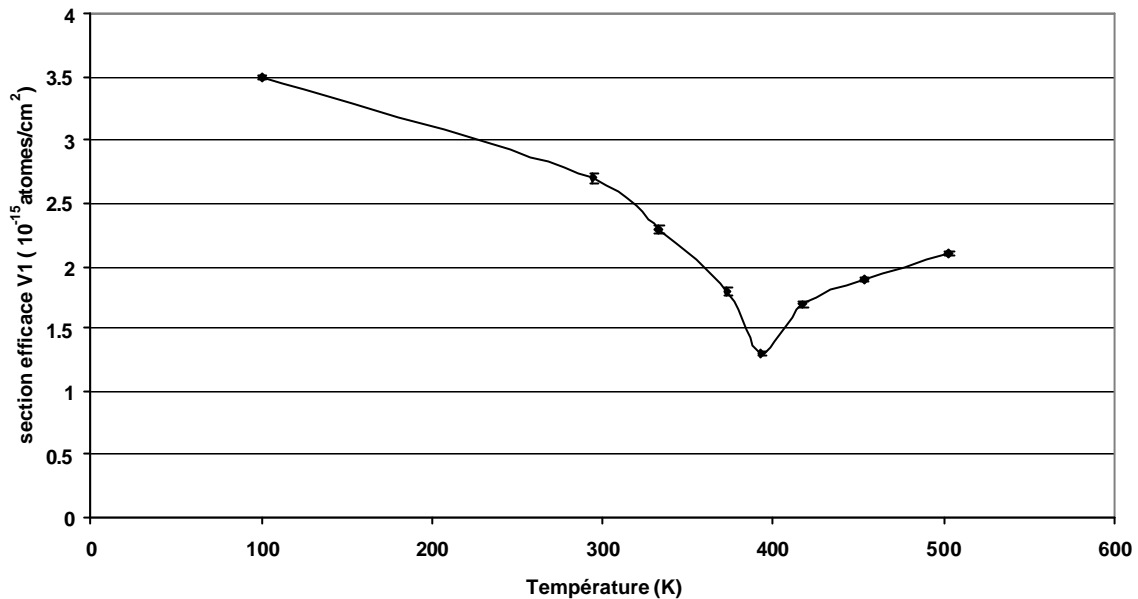


Figure IV-4 : Variation de la section efficace de création initiale du désordre S_1 , en fonction de la température déterminée à partir des courbes réalisées avec le bas flux.

Les pentes à l'origine représentant les sections efficaces d'endommagement du matériau, reportées dans le Tableau 1 et sur la figure IV-4, sont déterminées expérimentalement à partir des courbes de création de désordre obtenues avec le bas flux. On constate que ces pentes à l'origine diminuent quand les températures augmentent entre – 180°C et 120°C. Au delà de 120°C, cette tendance s'inverse.

C - Discussion

I - Mécanisme d'amorphisation

L'évolution du désordre en fonction de la dose d'ions plomb suit une courbe sigmoïde qui correspond à un mécanisme d'amorphisation par recouvrement de cascades [8]. Après stabilisation de la cascade de déplacements créée par l'impact d'un ion, un volume moyen V_0 reste partiellement désordonné. Dans un premier temps, ce désordre augmente lentement avec la dose, puis lorsque la concentration de désordre devient suffisante, les zones les plus désordonnées peuvent basculer en amorphe. La concentration critique de défauts est obtenue localement par la superposition d'un nombre minimum m de cascades, correspondant à $m-1$ recouvrements d'impacts. Sur la base de ce mécanisme, l'évolution de la fraction désordonnée

en fonction de la dose d'ions est régie par la loi de Poisson. La fraction de désordre en fonction de la dose d'ions plomb est donnée par l'expression :

$$y = 1 - \exp[-V_0(T)D] \sum_{k=0}^{m-1} [V_0^k(T)D^k / k!] \quad (\text{IV-1})$$

où y est la fraction désordonnée et $V_0(T)$ est, à la température T , le volume moyen d'endommagement produit par impact dans le cas d'une irradiation avec une dose D , ou le volume moyen désordonné créé par un noyau de recul alpha (dans ce cas, D est la dose cumulée d'événements alpha par unité de volume).

Si $m = 1$, seul un impact suffit pour induire l'amorphisation, et l'équation gouvernant le modèle de l'impact direct peut dans ce cas être appliquée (cf chap I C.1.4.1) [7,8].

L'équation différentielle de l'expression IV-1 s'écrit :

$$dy = \left\{ V_0^m(T)D^{m-1} / (m-1)! \sum_{k=0}^{m-1} [V_0^k(T)D^k / k!] \right\} (1-y)dD \quad (\text{IV-2})$$

Il est à noter que ce modèle ne tient pas compte du désordre créé par les premiers impacts dans le matériau. En effet, dans cette équation, quand $m > 1$ et les conditions initiales $D=0$ et $y=0$, la pente à l'origine dy/dD est égale à 0 ce qui est impossible puisque les premiers impacts doivent créer un certain désordre pour amorcer un processus de recouvrement. Ceci est en accord avec nos résultats expérimentaux qui montrent une pente à l'origine. Le modèle de recouvrement de cascade nécessite donc pour ajuster les points expérimentaux obtenus, la prise en compte d'un terme initial de création de désordre, $V_1(T)dD$, ajouté au taux de création dans l'équation IV-2. V_1 représente la section efficace moyenne ou le volume désordonné correspondant à tous les atomes restant déplacés après une cascade dans une zone vierge. Par conséquent il prend en compte les recombinaisons intra-cascade ainsi que celles qui peuvent se produire dans un intervalle de temps allant jusqu'à quelques minutes après l'irradiation c'est-à-dire dans notre cas, le temps nécessaire pour enregistrer un spectre RBS. Avec ce nouveau terme, on obtient le modèle de recouvrement de cascade modifié synthèse du modèle de l'impact direct et du recouvrement de cascade (DI / CO) et l'équation IV-2 devient [4] :

$$dy = \left\{ V_1(T) + V_0^m(T)D^{m-1} / (m-1)! \sum_{k=0}^{m-1} [V_0^k(T)D^k / k!] \right\} (1-y)dD \quad (\text{IV-3})$$

La forme intégrée de l'équation IV-3 est la suivante :

$$y = 1 - \sum_{k=0}^{m-1} [V_0^k(T)D^k / k!] \exp[-(V_1(T) + V_0(T))D] \quad (\text{IV-4})$$

Les points expérimentaux de l'évolution du désordre en fonction de la dose d'ions plomb, obtenus à des températures d'irradiation de 25°C, 60°C réalisés à fort et bas flux ainsi que ceux obtenus à -180°C à BF, sont présentés sur la figure IV-5. Les courbes obtenues avec le modèle DI / CO sont ajustées aux points expérimentaux par la méthode des moindres carrés. Les informations que nous pouvons en déduire sont le nombre nécessaire de recouvrements et la valeur de V_0 . Ces valeurs sont reportées dans le tableau 2.

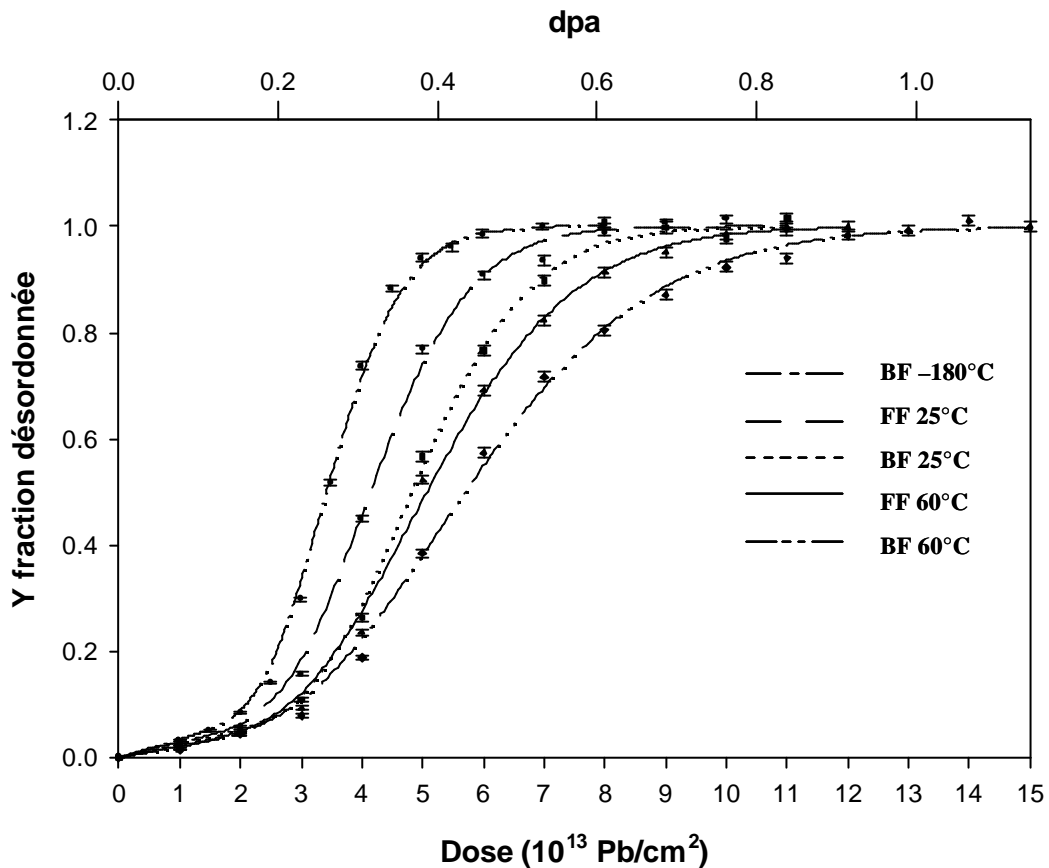


Figure IV-5 : Ajustement des courbes aux points expérimentaux par le modèle DI/CO.

II - Effet du flux d'ions Pb

La figure IV-2 montre que pour des températures d'irradiation de 25°C et 60°C, et pour une dose d'ions plomb identique, la création du désordre est plus faible quand on réduit le flux d'ions plomb. Cela signifie que, à bas flux, la reconstruction partielle du réseau cristallin induit par un impact s'opère sur une échelle de temps d'au moins quelques minutes avant que le recouvrement de cascades nécessaire pour basculer en amorphe intervienne. En d'autres termes, le recuit s'opère avant la superposition des cascades pour un faible débit de dose d'irradiation et en conséquence, l'amorphisation totale du réseau nécessite une dose d'ions plomb plus importante.

III - Effet de la température

L'effet de la température sur l'évolution du désordre induit dans SrTiO₃ avec le bas flux d'ions Pb est présenté sur la figure IV-3. L'amorphisation totale du matériau est atteinte pour des températures d'échantillons irradiés allant de -180°C à 60°C. Dans ce cas, le modèle DI / CO peut être utilisé pour simuler l'évolution du désordre en fonction de la dose d'ions plomb. En suivant ce modèle et à partir des valeurs de V₁ déterminées expérimentalement à partir des pentes initiales des courbes, les valeurs de V₀ correspondantes ainsi que le nombre de recouvrements de cascades nécessaires pour atteindre l'amorphisation peuvent être calculés. Ils sont reportés dans le Tableau 2 ainsi que les doses critiques d'amorphisation déterminées arbitrairement pour 97% de l'amorphisation totale, à partir des ajustements des courbes sigmoïdes.

A une température de 100°C, l'amorphisation totale de SrTiO₃ ne se produit plus. Un plateau correspondant à un niveau de désordre de 53% apparaît à partir d'une dose de l'ordre de 10¹⁴ Pb/cm². Ce plateau indique qu'un régime d'équilibre s'établit entre la création du désordre et des mécanismes de recuit. Comme nous l'avons mentionné dans l'exposé des résultats expérimentaux, il ne s'agit ni d'un recuit thermique, ni d'un recuit par le faisceau d'analyse. Nous sommes donc amenés à conclure que le recuit ne peut être induit que par les ions plomb.

Tableau 2 - s_0 représente la section efficace de création du désordre.

	Fort Flux		Bas Flux		
T (°C)	25	60	-180	25	60
Dose d'amorphisation (10 ¹³ Pb/cm ²) à 97% de l'amorphisation totale	6,9	9,3	5,5	8	12
dpa	0,50	0,67	0,40	0,58	0,86
Nombre de recouvrements de cascades	12	8	14	12	6
$\sigma_0(10^{-13} \text{ cm}^2)$	2,9	1,6	4,1	2,5	1,1

IV - Recuit par les ions Pb

Pour expliquer l'existence d'un régime d'équilibre à des températures d'irradiation supérieures ou égales à 100°C, il faut donc que les ions plomb puissent, non seulement créer du désordre, mais recuire les défauts créés. Lorsqu'un ion plomb, dans une partie vierge du

matériau, crée une cascade, il reste après sa stabilisation un volume désordonné $V_1(T)$ correspondant au volume de tous les atomes restant déplacés après la cascade. Il représente de l'ordre de 1% du volume V_0 de la cascade, estimé à partir de l'ajustement de la courbe sigmoïde. Cette situation implique une capacité très importante de réorganisation des atomes déplacés dans SrTiO_3 . En comparaison, à température ambiante, dans l'apatite, le volume V_1 est de l'ordre de 20000 atomes alors que pour SrTiO_3 il correspond seulement à environ 1400 atomes [1].

Si un ion plomb arrive dans une région partiellement désordonnée, les collisions induites par cette nouvelle cascade peuvent initier une recristallisation s'il reste assez de zones cristallines pour permettre une reconstruction épitaxiale du réseau et si la température est suffisante. C'est ce recuit thermiquement activé induit par les ions plomb qui peut expliquer l'existence de plateaux sur les courbes de création du désordre, à des températures à partir de 100°C (fig IV-3).

L'équilibre apparaît quand le terme de recuit, proportionnel à la fraction désordonnée y , devient égal au terme de création du désordre proportionnel à $(1-y)$.

Lorsque la température augmente jusqu'à 120°C, nous avons vu que le volume V_1 diminue, ce qui provoque une diminution du terme de production de désordre alors que simultanément l'efficacité du recuit par les ions plomb thermiquement activé augmente. Ces deux effets conjugués contribuent à l'abaissement du niveau d'équilibre quand la température augmente. Ainsi le niveau de désordre est abaissé d'un facteur voisin de 2 entre 100°C et 120°C.

En revanche, au dessus de 120°C, la réduction du niveau de désordre avec la température devient beaucoup plus faible et on assiste à une augmentation simultanée de V_1 (figure IV-4). Ces deux phénomènes peuvent être attribués à un changement de la nature des défauts créés et dans ce cas il devient difficile de quantifier l'efficacité du recuit par les ions plomb.

IV.1 - Influence du recuit des ions plomb sur les paramètres de l'amorphisation.

Le modèle d'amorphisation DI / CO permet de modéliser l'évolution du désordre en fonction de l'irradiation aux températures de -180°C et 25°C avec un nombre de recouvrement de cascades de 14 et 12 respectivement.

En revanche, si on cherche à modéliser l'évolution du désordre à 60°C, le nombre de recouvrement chute brutalement à 6. Cette chute pourrait être due à un artefact lié à un début de recuit par les ions plomb. En effet, proportionnel à la fraction désordonnée, y , il va

diminuer la pente de la croissance du désordre, et réduire artificiellement le nombre nécessaire de recouvrements. Pour avoir une simulation réaliste à 60°C, il faudrait pouvoir ajouter à l'équation différentielle IV-3, un terme de recuit par les ions plomb. Or ce terme ne peut être déterminé précisément en fonction de la température car comme nous venons de le mentionner dès 120°C, le niveau de désordre est probablement affecté par un changement de nature des défauts.

V - Conclusion

Nous avons montré que l'accumulation du désordre dans SrTiO₃ irradié par des ions lourds simulant les noyaux de recul alpha dépend du flux et que, dès 100°C, à bas flux, le désordre plafonne à 50%. Ce résultat est à comparer avec celui de Meldrum et al qui, avec un flux de krypton de $1,7 \cdot 10^{12}$ Kr/cm²/s ont pu amorphiser le SrTiO₃ jusqu'à une température de 150°C [9]. En revanche, pour des températures inférieures à 100°C l'amorphisation totale est obtenue dans des conditions de bas flux. Nos expériences montrent donc clairement et pour la première fois l'importance du flux d'ions plomb sur la création du désordre dans SrTiO₃ : une réduction du flux conduit à une diminution de la température critique d'amorphisation.

Par ailleurs, la différence de dose d'amorphisation avec la température est attribuée pour les températures les plus basses étudiées, c'est-à-dire entre -180°C et 60°C, à une réduction progressive du volume désordonné résiduel V_1 obtenu après stabilisation de la cascade quand la température augmente. Pour des températures supérieures, comprises entre 100°C et 230°C, un régime d'équilibre entre la création de désordre et le recuit a clairement été établi. Le recuit activé thermiquement a été attribué à l'énergie cédée par les ions plomb dans des zones désordonnées.

Actuellement, nous avons trouvé un effet de flux pour 2 valeurs et il serait souhaitable de connaître comment varie le désordre pour des flux encore plus faibles. On peut rechercher un effet de seuil pour le terme de création du désordre pour un très faible flux. Pour cela, il faudrait réaliser des courbes d'évolution du désordre avec un flux encore 20 fois plus faible que le bas flux utilisé lors de ces expériences. Ce niveau de flux et les temps d'irradiation nécessaires sont difficiles à obtenir à l'échelle du laboratoire.

REFERENCES :

- [1] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res B, 132, (1997), 447-451, "Evidence of ionization annealing upon helium ion irradiation of pre-damaged fluoroapatite".
- [2] Chaumont J., Soulet S., Krupa J. C., Carpena J., J. Nucl. Mat., 301 (2001) 122-128, "Competition between disorder creation and annealing in fluoroapatite nuclear waste forms".
- [3] Soulet S., Carpena J., Chaumont J., Kaitasov O., Ruault M. O., Krupa J. C., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res B184 (2001) 383-390, "Simulation of the α annealing effect in apatitic structures by He-ion irradiation: influence of the silicate/phosphate ratio and the OH/F⁻ substitution."
- [4] S. Soulet, J. Chaumont, C. Sabathier, J.C. Krupa, J. Mater. Res V17, N°1, (2002), 9, "Irradiation disorder creation in SrTiO₃."
- [5] Chaumont J., F. Lalu, M. Salomé, A.M. Lamoise, H. Bernas, Nucl.Instr. and Meth. B 9 (1981) 344.
- [6] M.O. Ruault, J. Chaumont, H. Bernas, Nucl. Instr. and Meth. B 209&210 (1983) 351. "Transmission electron microscopy study of ion implantation induced Si amorphization."
- [7] G.Carter, R.P. Webb, Radiat.Eff.Letters 43, 19-24 (1979), "The accumulation of amorphousness as a function of irradiation fluence in a composite model of disorder production".
- [8] J.R. Dennis and E.B. Hale, J.Appl.Phys.,49,1119-1127 (1978), "Crystalline to amorphous transformation in ion-implanted silicon: A composite model"
- [9] Meldrum A., Boatner L.A., Weber W. J. and Ewing R.C., J; Nucl. Mat. 300 (2002) 224-254, "Amorphization and recrystallization of the ABO₃."

Chapitre V - Recuit du désordre dans le SrTiO₃.

Dans les chapitres précédents nous avons étudié la création du désordre dans SrTiO₃. Pour modéliser l'évolution du désordre en fonction du temps, il faut aussi connaître le terme de guérison des défauts en fonction de l'évolution des températures au cours du stockage. Ce chapitre est donc dédié à l'obtention de diagrammes d'Arrhenius et, dans la mesure du possible, à l'identification de la nature des défauts.

A - Caractérisation des défauts

I - Techniques expérimentales

Les recuits thermiques ont été effectués sur des monocristaux de SrTiO₃ (10x10x1 mm³) orientés suivant la direction cristalline <100>. Seul une moitié de l'échantillon a été irradiée avec des ions plomb de 320keV afin de conserver une partie vierge pour aligner précisément le cristal en RBS-C. Sur le cristal vierge, la valeur du χ_{\min} est de l'ordre de 2%. Les préendommagements des cristaux jusqu'au niveau de désordre désiré ont été réalisés en reproduisant exactement les conditions utilisées pour les courbes de création du désordre. Trois échantillons ont été irradiés avec le fort flux à température ambiante, pour obtenir des niveaux d'endommagement initiaux de 30%, 54% et 80% et trois autres ont été irradiés avec le bas flux à température ambiante pour obtenir des niveaux initiaux de désordre de 30%, 46% et 80%. Nous avons aussi étudié le recuit d'un échantillon irradié à 120°C et bas flux dont le niveau de désordre à l'équilibre sature à 23%.

Sur le spectre RBS-C en direction <100>, le désordre est toujours mesuré en additionnant le contenu de 10 canaux au sommet du pic défaut du sous réseau strontium (cf chapitre III B.II.5).

Pour mesurer les vitesses de recuit, il faut une différence suffisante du nombre de coups rétrodiffusés entre les spectres avant et après chaque recuit. Pour limiter les erreurs statistiques, on ajuste le temps de recuit de façon à restaurer entre 10 et 20% du désordre présent. De plus, pour minimiser d'éventuels effets du faisceau d'analyse, nous avons limité les doses d'hélium à 10 μCb . Pour compenser ces faibles doses, l'énergie des ions hélium rétrodiffusés a été analysée avec un détecteur annulaire dont l'angle solide est environ 7 fois plus grand que celui d'un détecteur classique. Ceci permet d'avoir un taux de comptage satisfaisant en évitant le phénomène d'exfoliation qui se produit dans les monocristaux de fluoroapatite et de titanate de calcium (cf chp I B.1.2).

1.1 - Mesure du recuit thermique

Les échantillons irradiés sont montés sur la tête chauffante d'un goniomètre piloté par ordinateur. La température peut être réglée entre 60°C et 600°C. Les recuits thermiques sont effectués sous vide à une pression inférieure à 10^{-4} Pa. Comme pour les expériences de création, l'échantillon est fortement pressé grâce à un ressort en tungstène ainsi qu'une barrette en molybdène pour assurer un bon contact thermique. Pour tracer un diagramme d'Arrhenius, le désordre induit par irradiation dans les échantillons a été recuit à des températures croissantes comprises entre 150°C et 600°C. Dans ces conditions, la vitesse de recuit, à la température T, peut être déterminée expérimentalement, en utilisant la loi d'Arrhenius :

$$v(T) = F_0 \exp(-E_a / kT) \quad (V-1)$$

où k est la constante de Boltzmann qui vaut $8,63 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$, T est la température (en K) à laquelle a lieu le recuit, E_a est l'énergie d'activation en eV et F_0 la fréquence de saut exprimée en fraction de désordre recuit par unité de temps.

Nous avons d'abord vérifié que le recuit du désordre suivait bien une loi exponentielle. Pour cela un échantillon préendommagé à bas flux ($\phi = 7,5 \cdot 10^9 \text{ Pb/cm}^2$) jusqu'à un niveau de désordre de 75% a subi deux recuits isothermes successifs à 250°C et 500°C.

La figure V-1 présente l'évolution du désordre en fonction du temps à une température $T = 250^\circ\text{C}$. On constate que le désordre décroît selon une loi exponentielle d'équation $y = 32900 \cdot \exp(-0.0212 \times t) + 12747$ et que le pourcentage de recuit pour ce type de défaut atteint environ 73 %. Après 200 minutes de chauffage, le nombre de particules rétrodiffusées lors de l'analyse RBS, tend vers une valeur constante, ce qui indique un niveau de désordre constant en fonction du temps de chauffage et donc l'existence d'un second type de défaut plus difficile à recuire. Le résultat d'un second recuit isotherme à $T = 500^\circ\text{C}$ est présenté sur la figure V-2. Malgré le peu de points expérimentaux obtenus, on peut ajuster une courbe exponentielle d'équation : $y = 3487 \cdot \exp(-0.029 \times t) + 9198$. La proportion des défauts recuits dans cette expérience à plus haute température est de l'ordre de 10% du désordre initial. Le terme constant correspond à la quantité de désordre que l'on ne peut pas recuire rapidement à 500°C. Il faudrait atteindre au moins une température de 700°C pour espérer recuire le désordre résiduel en un temps raisonnable. Ceci est impossible avec le goniomètre que nous avons utilisé.

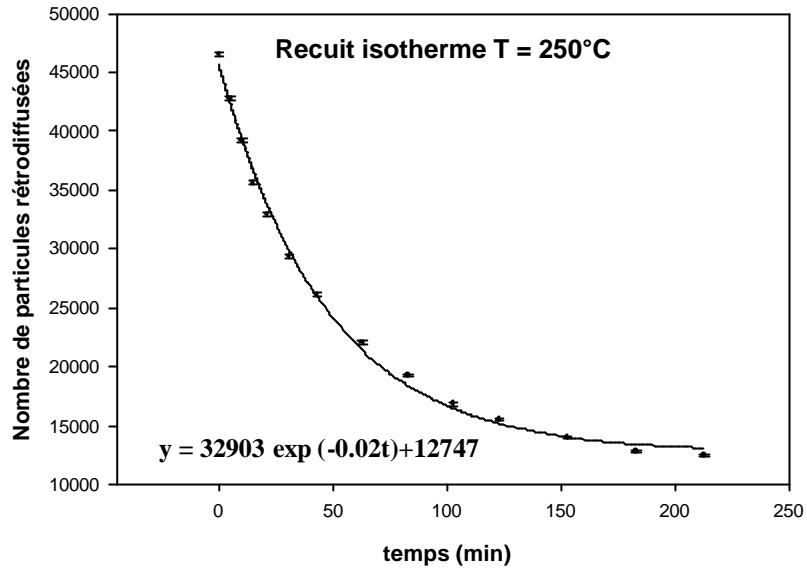


Figure V-1 : Recuit isotherme à T= 250°C avec un désordre initial de 75 % réalisé avec le bas flux.

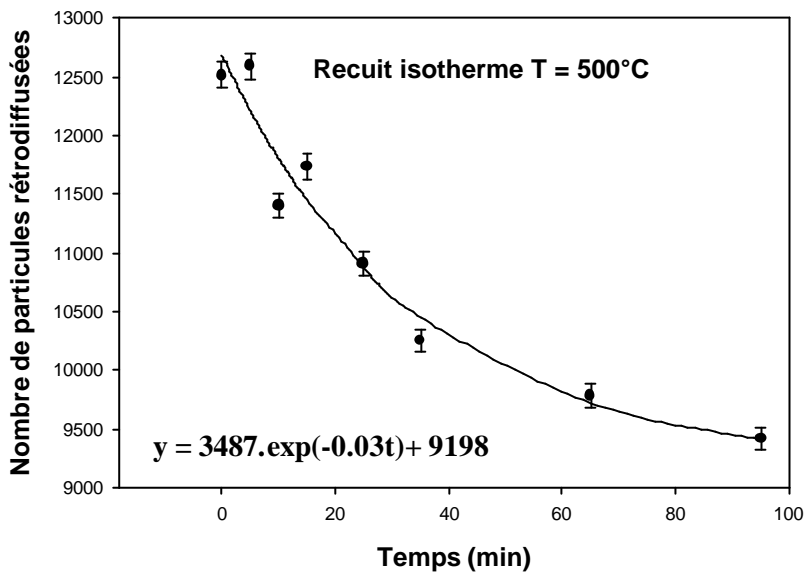


Figure V-2 : Recuit isotherme T = 500°C des défauts non recuits à T= 250°C

Ces deux recuits isothermes montrent au moins l'existence de deux types de défauts différents qui sont impliqués dans les mécanismes de recuit et sûrement un troisième.

L'évolution du nombre de particules rétrodiffusées dN dans le pic défaut du Sr, représentant l'évolution du désordre peut s'exprimer sous la forme:

$$dN = - N.v(T).dt \quad (V-2)$$

où $v(T)$ est la vitesse de recuit à la température T et dt l'intervalle de temps du recuit.

Nous pouvons intégrer cette équation qui devient :

$$N(t) = N_0 \exp (-v(T).\Delta t) \quad (V-3)$$

où N_0 et $N(t)$ représentent, respectivement, le nombre de particules rétrodiffusées avant et après recuit à la température T pendant Δt , sommé sur un même nombre de canaux des spectres RBS-C avant et après recuit. L'expression de la vitesse est donnée par :

$$v(T) = \frac{1}{\Delta t} \ln \left(\frac{N_0}{N} \right) \quad (V-4)$$

Les spectres RBS-C ont été enregistrés à 100°C au lieu de la température ambiante, pour écourter le temps de refroidissement de l'échantillon après chaque recuit.

Comme le recuit par dépôt d'énergie électronique des particules alpha est négligeable dans SrTiO_3 , l'évolution du désordre peut être mesurée précisément grâce à la RBS-C. Lorsque nous effectuons des recuits partiels à des températures croissantes, les vitesses correspondantes reportées sur un diagramme d'Arrhenius s'alignent sur une même droite pour un même type de défaut. La droite lissée passant par ces points est obtenue par la méthode des moindres carrés prenant en compte le poids des incertitudes des points expérimentaux. A partir de l'équation V-1, il vient :

$$\ln v = \ln F_0 + (Ea/ kT) \quad (V-5)$$

Les droites d'Arrhenius obtenues s'expriment suivant l'équation linéaire suivante :

$$\ln v = \ln F_0 + \frac{Ea}{k} \cdot \frac{1000}{T} \quad (V-6)$$

où F_0 est la fréquence de saut qui est déterminée par l'ordonnée à l'origine et le coefficient de la droite donne l'énergie d'activation au facteur 1000.k près.

L'obtention de plusieurs droites sur un même diagramme d'Arrhenius indique la présence de différents défauts.

1.2 - Cinétique de recuit du désordre.

Les expériences de recuit isotherme montrent qu'il y a au moins 2 types de défauts mais il est difficile de savoir si tous ces types de défauts coexistent lors de la création du désordre ou s'il sont générés par une filiation à partir d'un seul type de défaut lors du recuit. Pour essayer de répondre à cette question, nous avons dépouillé une expérience de recuit en utilisant successivement les deux hypothèses.

1.2.1 - Indépendance des défauts

On suppose dans le cas de défauts indépendants, que le nombre total d'ions hélium rétrodiffusés dans le pic défaut du sous réseau strontium est dû au mélange des défauts de type 1 se recuisant entre 150°C et 350°C et des défauts de type 2 se recuisant entre 380°C et 600°C. Dans la première étape du recuit, nous avons pris soin d'épuiser le premier type de

défaut, avant de mesurer le nombre de coups rétrodiffusés dans le pic défaut du strontium dû aux défauts du type 2. En soustrayant le nombre d'ions hélium rétrodiffusés dû au type des défauts 2 du nombre total d'ions hélium rétrodiffusés, nous avons déterminé le nombre de particules d'hélium rétrodiffusées dues uniquement au type 1. Le dépouillement utilise l'éq. V-4 qui permet de calculer la vitesse de recuit à une température T donnée.

I.2.2 - Filiation entre défauts

Dans le cas de la filiation, on considère que le nombre de particules rétrodiffusées contenues dans le pic défaut du sous réseau strontium provient, à un temps t du mélange des types 1 et 2. En épuisant le premier type de défaut, on peut connaître le facteur x de réduction du pouvoir de rétrodiffusion quand on passe du type 1 au type 2. Soit N_1 , le nombre de coups représentant la population de type 1 après un recuit à la température T pendant un temps t :

$$N_1(t) = N_1^0 e^{-v(T).t} \quad (V-7)$$

où $v(T)$ représente la vitesse de recuit du type 1. La population du type 2 est donnée par :

$$N_2(t) = xN_1^0(1 - e^{-v(T).t}) \quad (V-8)$$

où x est le facteur de transformation du défaut de type 1 en type 2.

La figure V-3 représente les recuits successifs réalisés à des températures croissantes pendant un temps t. Le nombre total de défauts représentant le mélange des types 1 et 2 à t peut s'écrire :

$$N_{Tot}(t) = N_1^0 e^{-v(T).t} (1 - x) + xN_1^0 \quad (V-9)$$

De cette expression, on peut en extraire la vitesse :

$$v(T) = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{(1-x)N_1^0}{N_{Tot} - xN_1^0} \quad (V-10)$$

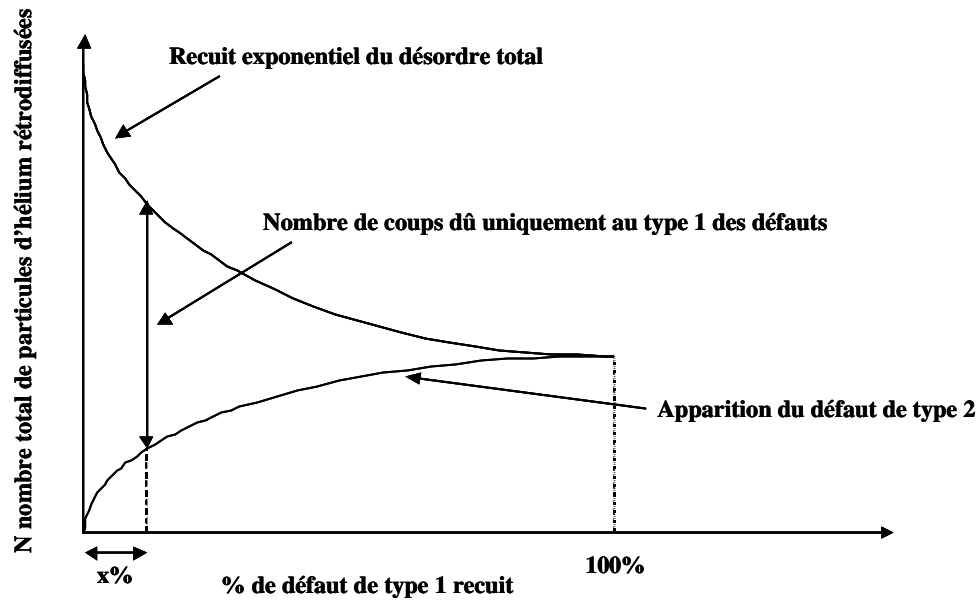


Figure V-3 : Dépouillement des expériences de recuit en considérant une filiation des défauts.

La simulation de la filiation ou de l'indépendance des défauts de type 1 et 2 lors d'un recuit avec un niveau d'endommagement $y_i = 30\%$ à BF est présentée sur la figure V-4. Le diagramme montre que les points expérimentaux s'alignent selon une droite dont la régression linéaire donne des énergies d'activation de 0,99eV et 1,00eV et des fréquences de saut de $4,9 \cdot 10^8$ et $6,9 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$ respectivement, selon que les défauts sont considérés comme indépendants ou en filiation. Les coefficients des droites étant presque identiques, il est impossible de choisir entre les deux hypothèses. Nous avons donc choisi arbitrairement de considérer pour tous les dépouillements que nous avons effectués que les défauts étaient indépendants les uns des autres.

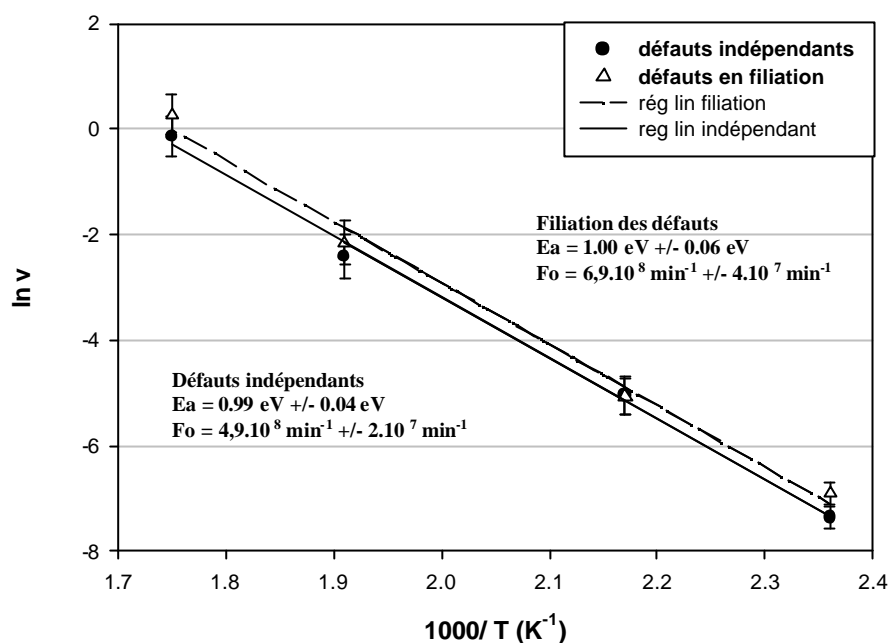


Figure V-4 : Diagramme d'Arrhenius, avec $y_i = 30\%$ à BF, obtenu en considérant les défauts indépendants et une filiation des défauts.

II - Résultats expérimentaux

II.1 - Premier stade de recuit

A partir de 150°C , la vitesse de recuit du premier type de défaut devient suffisante pour être facilement mesurée à l'échelle de temps du laboratoire. La vitesse de recuit est mesurée à des températures croissantes en réduisant à chaque étape la durée du recuit pour garder une fraction non recuite suffisante et pouvoir effectuer des mesures à au moins 4 températures différentes. Lorsqu'une température relativement haute est atteinte, la vitesse de recuit est très élevée et le premier type de défaut s'épuise rapidement. La baisse brutale consécutive de la vitesse de recuit permet de déterminer la fraction de désordre correspondant au premier type. Il devient alors possible de calculer les vitesses de recuit et de les reporter sur un diagramme d'Arrhenius. Deux cas ont été considérés selon la valeur des flux des ions plomb utilisés pour créer le désordre.

II.1.1 - Irradiation à fort flux

Les vitesses de recuit obtenues avec des taux d'endommagement initiaux de 30%, et 80%, pour une plage de températures comprises entre 180°C et 350°C sont reportées dans le tableau 3.

Tableau 3 - Vitesses de recuits obtenues pour des expériences réalisées avec le fort flux et des niveaux d'endommagement de 30 et 80%.

Niveau de désordre initial $y_i = 30\%$			Niveau de désordre initial $y_i = 80\%$		
1000/T	ln v	erreurs	1000/T	ln v	erreurs
2.21	-6.07	0.11	2.17	-7.49	0.39
1.99	-3.74	0.38	1.98	-6.21	0.32
1.81	-1.92	0.40	1.75	-3.59	0.16
1.60	0.03	0.32	1.61	-1.96	0.38
			1.49	-1.47	0.41

La figure V-5 présente le diagramme d'Arrhenius où sont reportés tous les points expérimentaux de recuit obtenus avec des désordres initiaux de 30% et 80%. Les points expérimentaux sont affectés de barres d'erreur qui prennent en compte l'erreur statistique liée au nombre d'He rétrodiffusés et l'incertitude sur le bruit de fond à soustraire.

Des régressions linéaires prenant en compte le poids statistique des incertitudes sur chaque point expérimental fournissent les énergies d'activation et les fréquences de saut données sur la figure V-5 et consignées dans le tableau 5.

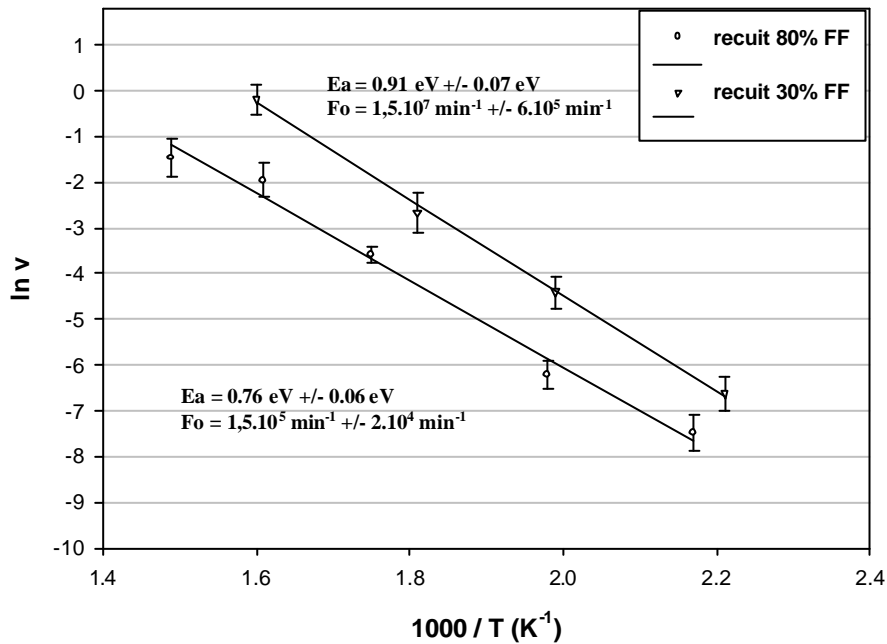


Figure V-5 : Recuits thermiques avec des niveaux d'endommagement initiaux de 30% et 80% réalisés avec le fort flux sur une plage de températures comprises entre 180- 350°C.

II.1.2 - Irradiation à bas flux

Pour étudier l'influence du flux de particules sur la nature du désordre créé, des échantillons de SrTiO₃ ont été irradiés à bas flux, à des niveaux d'endommagement initiaux de 30%, 46% et 80% de désordre. La caractérisation des recuits thermiques a été effectuée sur une plage de températures comprises entre 180°C et 350°C. Les vitesses de recuit sont reportées dans le tableau 4.

Tableau 4 - Vitesses de recuit obtenues pour des expériences réalisées à bas flux et des niveaux d'endommagement de 30, 46 et 80%.

Niveau de désordre initial $y_i = 30 \%$			Niveau de désordre initial $y_i = 46 \%$			Niveau de désordre initial $y_i = 80 \%$		
1000/T	ln v	erreurs	1000/T	ln v	erreurs	1000/T	ln v	erreurs
2.36	-7,37	0,21	2,21	-6,54	0,17	2,21	-8,04	0,23
2.17	-5,05	0,35	1,91	-3,03	0,40	1,99	-6,42	0,21
1.91	-2,41	0,41	1,88	-1,99	0,42	1,81	-4,76	0,26
1.74	-0,14	0,38	1,71	-0,57	0,41	1,60	-1,51	0,40
			1,58	0,26	0,42			

La figure V-6 présente un diagramme d'Arrhenius où sont reportés tous les points expérimentaux consignés dans le tableau 4. Les points expérimentaux de recuit correspondant à un désordre initial de 30% et 46 % s'alignent sur une même droite et la régression linéaire, prenant en compte le poids des erreurs, donne une énergie d'activation de 0,94eV avec une fréquence de saut de $7,6.10^7 \text{ min}^{-1}$. En revanche, pour le recuit avec un désordre initial de 80%, la régression linéaire donne une énergie d'activation de 0,90eV et une fréquence de saut de $1,4.10^6 \text{ min}^{-1}$. On constate que les énergies d'activation sont les mêmes quel que soit le taux d'endommagement, aux barres d'erreurs près, alors qu'il apparaît une très nette différence dans les fréquences de saut. Ces résultats sont reportés dans la figure V-6 et le tableau 5.

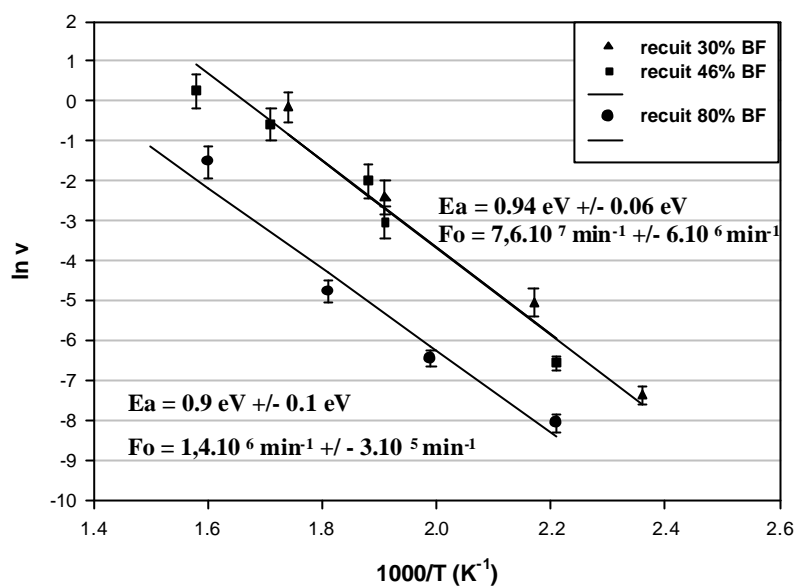


Figure V-6 : Diagramme d'Arrhenius pour les recuits thermiques réalisés avec des endommagements initiaux, 30%, 46% et 80% créés avec le bas flux

Tableau 5 - Energies d'activation et fréquences de saut obtenues pour des niveaux d'endommagement de 30 et 80% réalisés à fort et à bas flux.

yi % désordre initial	Fort Flux		Bas Flux	
	Ea (eV)	Fo (min ⁻¹)	Ea (eV)	Fo (min ⁻¹)
30 %	0,91 +/- 0.07	1,50.10 ⁷ +/- 6.10 ⁵	0,94 +/- 0.06	7,6.10 ⁷ +/- 6.10 ⁶
80%	0,76 +/- 0.06	1,5.10 ⁵ +/- 4.10 ⁴	0,9 +/- 0.1	1,4.10 ⁶ +/- 3.10 ⁵

On constate que pour un faible niveau d'endommagement (30 et 46%), la vitesse de recuit est plus rapide que pour un fort taux d'endommagement (80%).

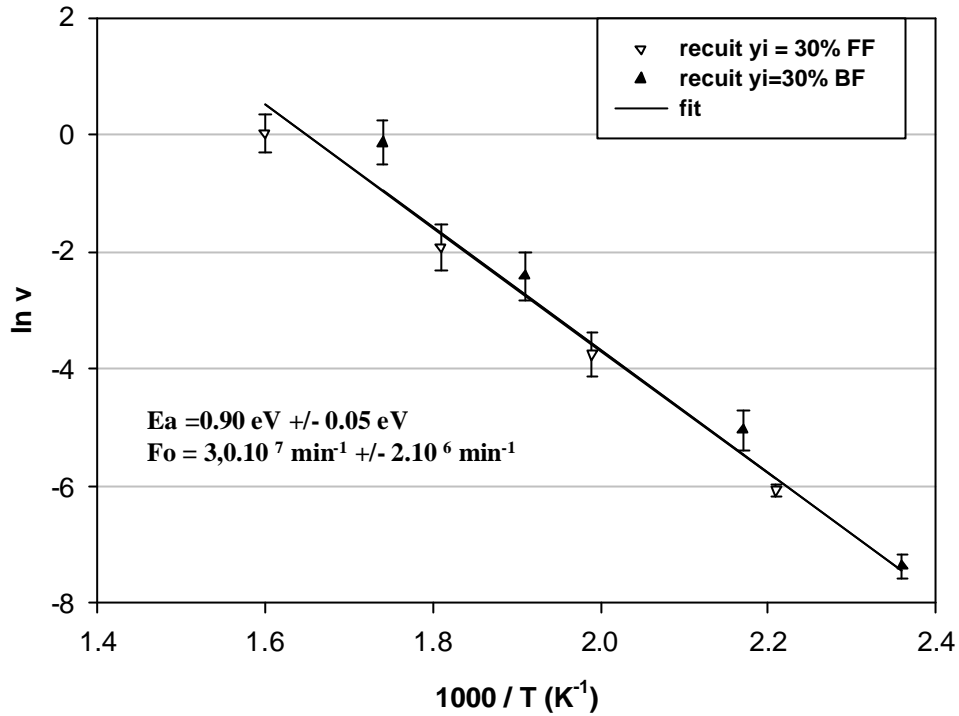


Figure V-7 : Diagramme d'Arrhenius avec des vitesses de recuit ou $y_i = 30\%$ réalisées à FF et BF.

La figure V-7 représente les différentes vitesses de recuit obtenues pour les expériences effectuées avec $y_i = 30\%$ à bas flux (BF) et à fort flux (FF). Tous les points expérimentaux s'alignent sur une même droite avec une énergie d'activation de 0,90eV et une fréquence de saut de 3.10^7 min^{-1} . On constate qu'à ce faible niveau d'endommagement, le recuit est indépendant du flux utilisé pour créer le désordre.

En résumé, la figure V-8 présente toutes les vitesses de recuit déterminées expérimentalement. Les points expérimentaux se répartissent sur deux droites, qui, compte tenu des barres d'erreurs ont la même pente et conduisent donc à la même énergie d'activation. Cependant, les vitesses de recuit pour les deux taux de désordre diffèrent d'un facteur 11 sur la plage de température explorée. En revanche, les fréquences de saut déterminées diffèrent d'un facteur 40. Nous ne retiendrons pas ce facteur qui est déterminé à température infinie car l'extrapolation amplifie les erreurs expérimentales. En conclusion, la vitesse de recuit du désordre pour des températures comprises entre 150°C et 350°C, dépend du taux initial d'endommagement et est indépendante du flux utilisé pour créer le désordre.

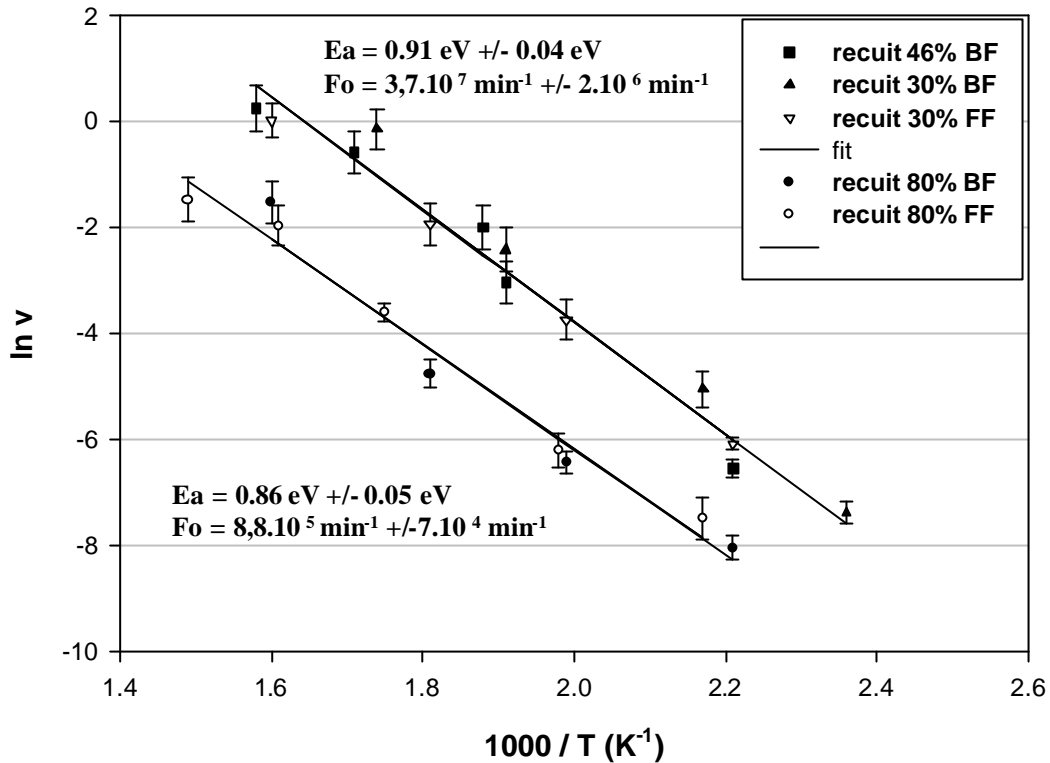


Figure V-8 : Diagramme d'Arrhenius comprenant toutes les expériences de recuit pour différents niveaux d'endommagement réalisés avec le Fort Flux et le Bas Flux.

II.2 - Second stade de recuit

Il a été mesuré après épuisement du premier type de défaut. Ce deuxième stade de recuit est plus difficile à mesurer que le premier, à cause des températures élevées nécessaires. Les mesures de recuit ont été réalisées sur trois échantillons irradiés, respectivement : i) à température ambiante sous des conditions de fort et faible flux pour obtenir 54 % et 30 % de désordre respectivement ; ii) à 120°C avec le bas flux, jusqu'à un désordre d'environ 23 %. Pour ces trois échantillons, des vitesses de recuit ont été obtenues dans un intervalle de température compris entre 350-600°C (tableau 6). Elles sont reportées sur le diagramme d'Arrhenius de la figure V-9.

Tableau 6 - Vitesses de recuit du second type de défaut obtenues pour des expériences réalisées à $y_i=54\%$ (FF) et à $y_i=30$ et 23% (BF).

$y_i = 54 \% \text{ FF}$			$y_i = 30 \% \text{ FF}$			$y_i = 23\% \text{ BF}$		
1000/T	ln v	erreurs	1000/T	ln v	erreurs	1000/T	ln v	erreurs
2.36	-7,37	0,21	2,21	-6,54	0,17	2,21	-8,04	0,23
2.17	-5,05	0,35	1,91	-3,03	0,40	1,99	-6,42	0,21
1.91	-2,41	0,41	1,88	-1,99	0,42	1,81	-4,76	0,26
1.74	-0,14	0,38	1,71	-0,57	0,41	1,60	-1,51	0,40
			1,58	0,26	0,42			

Les points expérimentaux sont affectés de barres d'erreur plus grandes que pour les défauts de type 1, car le niveau de désordre est plus faible. Cependant, ils s'alignent sur une droite à l'exception du premier point du recuit à $y_i = 30\%$ aux faibles températures (figure V-9), qui donne une vitesse nettement plus élevée que celle attendue. Ce désaccord provient très probablement de quelques défauts du premier stade de recuit qui n'avaient pas été totalement épuisés. L'augmentation artificielle de la vitesse est due au mélange des défauts du premier et deuxième stade de recuit. En conséquence, ce point expérimental ne sera pas pris en compte dans l'établissement de la régression linéaire qui tient compte du poids des incertitudes de chaque point expérimental. L'énergie d'activation qui découle de la droite est égale à $E_a=0,72\text{eV}$ et la fréquence de saut est égale à $F_0 = 540 \text{ min}^{-1}$.

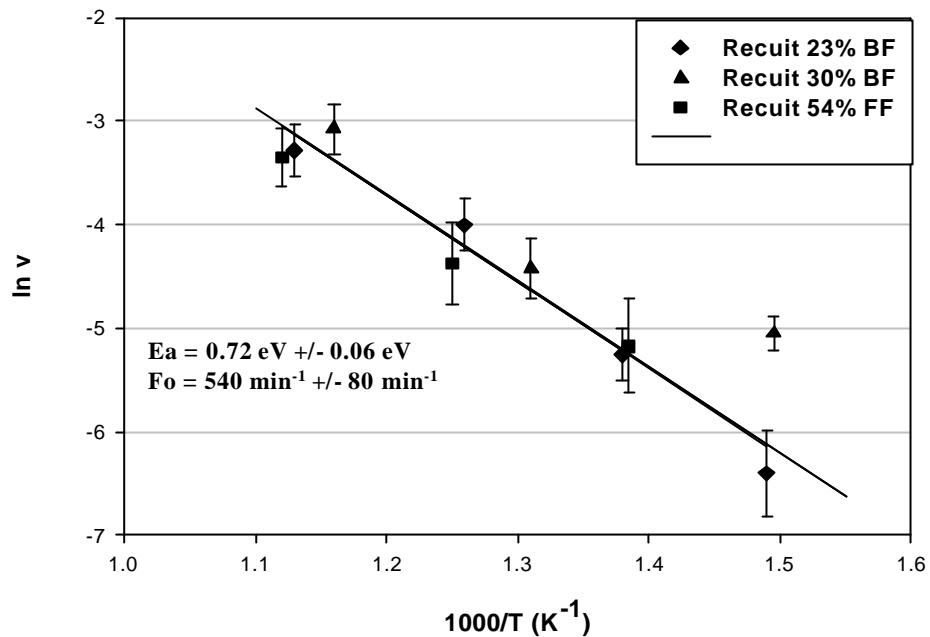


Figure V-9 : Diagramme d'Arrhenius du second stade de recuit thermique réalisés sous différentes conditions d'irradiation : température ambiante et sous fort et bas flux, 54% et 30 %, respectivement et à 120 °C pour un niveau de désordre de 23 %, après recuit du premier stade de recuit.

III - Discussion

Les expériences de recuit isotherme du désordre créé dans SrTiO₃ par des ions plomb de 320keV, ont montré que ce dernier présentait deux stades de recuit principaux entre 150 et 600°C et qu'un désordre résiduel persistait au-delà de 600°C.

La figure V-10 présente des spectres de RBS-C obtenus sur un échantillon endommagé à 30 % de désordre avec le bas flux d'ions plomb. Les spectres a, b et c correspondent respectivement, au désordre initial, au désordre après le recuit du stade 1, et au résidu que nous ne pouvons pas recuire dans nos conditions expérimentales. La diminution du pic de désordre implique une recristallisation épitaxiale à partir de zones restées cristallines. Cependant, on ne peut exclure à priori un mécanisme minoritaire de germination dans des zones complètement amorphisées. Dans ce cas, il y aurait formation de petits cristaux ayant une orientation aléatoire et le solide correspondant apparaîtrait en RBS-C comme totalement désordonné et impossible à recuire. Nous n'avons pas de moyen simple pour vérifier cette hypothèse, mais nous verrons plus loin que ce résidu de désordre n'interdit pas de prévoir l'évolution du désordre dans le cadre du stockage des actinides.

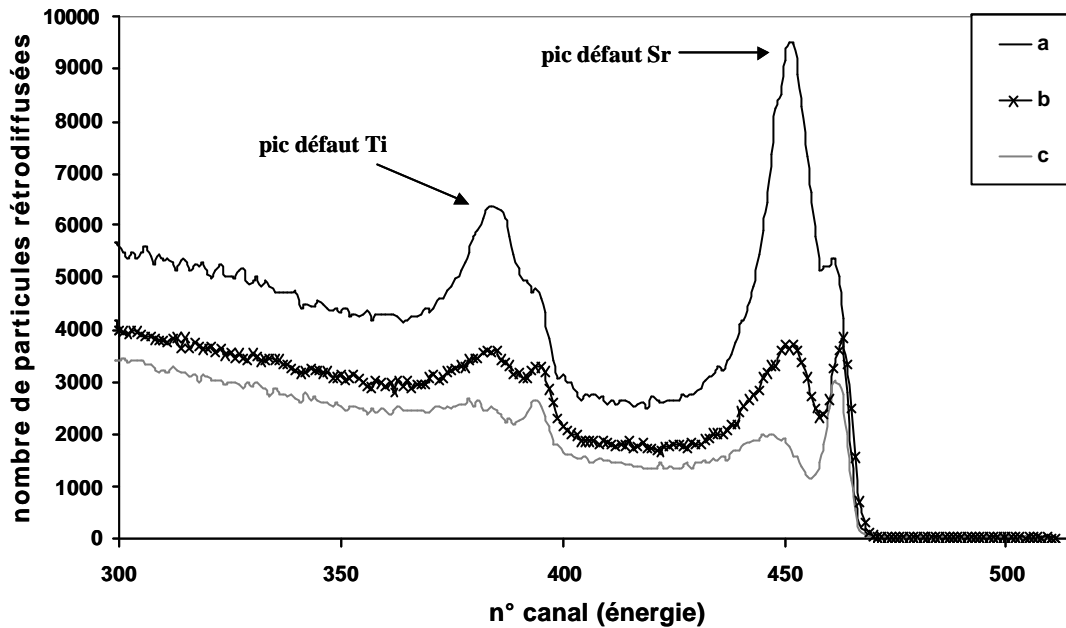


Figure V-10 : Spectres RBS-C obtenus lors d'une expérience de recuit avec un niveau de désordre initial de 30% à BF. (a) spectre correspondant au dommage initial (b) spectre après recuit du type 1.(c) spectre après recuit du type 2

III.1 - Défauts de type 1

Pour le premier type de défaut présenté sur la figure V-8, on constate que les différentes vitesses mesurées se répartissent suivant 2 droites quasiment parallèles. La première regroupe les résultats obtenus avec des niveaux de désordre initiaux allant jusqu'à environ 50% et la seconde avec des niveaux de désordre initiaux plus élevés de l'ordre de 80%. Les énergies d'activation mesurées sont égales à $0,91 \pm 0,04\text{eV}$ et $0,86 \pm 0,05\text{eV}$, respectivement. Compte tenu des barres d'erreurs, on peut considérer que l'énergie est la même, soit une valeur moyenne de $0,88\text{eV} \pm 0,04\text{eV}$.

La différence de fréquence de saut pour des désordres initiaux de 30 % et 80 % peut s'expliquer, au moins en grande partie, en considérant la variation du rapport de la surface au volume des zones désordonnées. En effet, à 30 % de désordre, la taille des zones désordonnées est très probablement plus faible qu'à 80%. La recristallisation du matériau se faisant à l'interface de la zone cristalline et de la zone désordonnée, la quantité recuite de matériau va être proportionnelle à la surface totale de l'interface désordre/cristal. Or le rapport surface sur volume est certainement plus important à 30% qu'à 80 % de désordre, d'où une restauration plus rapide aux faibles endommagements. En conclusion, la vitesse de recuit de ce défaut dépend essentiellement du taux initial d'endommagement.

L'énergie d'activation peut correspondre à l'énergie qu'il faut fournir à un atome piégé dans un puits de potentiel, pour qu'il puisse en sortir et reprendre une position plus stable dans le cristal. La fréquence de saut quant à elle, peut être assimilée à la probabilité d'une configuration favorable des atomes qui environnent l'atome piégé pour que ce dernier puisse effectuer un saut vers une position plus stable dans le réseau cristallin. Cette probabilité est d'autant plus importante que la fréquence de saut est grande. Sur la figure V-8, pour des taux d'endommagement différents, les énergies d'activation sont similaires compte tenu des barres d'erreurs mais les vitesses de recuit diffèrent d'un facteur voisin de 11 : la fréquence de saut la plus élevée est déterminée pour un désordre initial de 30% et la plus faible pour un désordre de 80%.

A titre de comparaison, pour recuire 95% de type 1 correspondant à un désordre initial de 30%, il faudra 11 minutes à 300°C et 4 jours à 150°C.

III.2 - Défaut de type 2

La vitesse de recuit de ce défaut de type 2 a été déterminée sur une plage de température comprise entre 350°C et 600°C. Des points expérimentaux ont été obtenus avec des échantillons présentant des désordres initiaux de 54 % à FF, 30% et 23% à BF. Ils s'alignent sur une même droite dont la régression linéaire conduit à une énergie d'activation de 0,72 +/- 0,06eV et une fréquence de saut de 540 +/- 80 min⁻¹. Donc, quel que soit le désordre initial et le flux utilisé pour le créer, on trouve un type de défaut unique dans cette plage de température.

L'énergie d'activation de 0,72eV +/- 0,06 mesurée pour ce défaut, est paraît plus faible que pour le défaut de type 1. Cependant, compte tenu des barres d'erreur, qui sont assez importantes à cause de la plage de température faible que nous avons pu explorer, on ne peut pas affirmer qu'elle soit différente de l'énergie d'activation du type 1 égale à 0,88eV +/- 0,04

. En revanche, la fréquence de saut n'est plus que de 540 min⁻¹, comparée au type 1 qui a une fréquence de saut comprise entre 1,6.10⁵ et 1,52.10⁷ min⁻¹, en prenant leur énergie d'activation égale à 0,88eV ce qui rend le recuit beaucoup plus lent.

III.3 - Comparaison avec des travaux précédents

L'étude la plus ancienne du recuit à l'air du désordre dans SrTiO₃ sur des couches totalement amorphisées a été publiée par White et al [1]. Ils ont observé qu'après un temps d'incubation, l'épaisseur de la couche amorphisée diminuait linéairement avec le temps et que la vitesse de recuit était thermiquement activée avec une énergie d'activation de 0,77eV, voisine de celles que nous avons déterminées.

Plus récemment Rankin et al. [2] ont utilisé des échantillons de SrTiO_3 pré-chauffés à 910°C pendant 20h pour minimiser la concentration des groupements OH dans le matériau. Ils ont ensuite étudié l'influence de la pression partielle de vapeur d'eau sur la vitesse de recuit de couches amorphes. Ils ont trouvé que les énergies d'activation varient de 1,3eV sous vide à 0,96eV et 0,94eV pour 2,8 % et 7,2 % de pression partielle d'eau, respectivement. L'énergie d'activation, lorsque le recuit est effectué sous pression partielle d'eau, est voisine de celle que nous avons obtenue; ceci est en accord avec le fait que nos échantillons n'ont pas été prétraités et contiennent donc en surface une certaine concentration de groupements OH. De plus, les études de Simpson et al. ont montré que seul l'hydrogène diffusait jusqu'à l'interface cristal/amorphe et donc catalysait aussi le recuit de SrTiO_3 [3].

Il est difficile de comparer nos résultats, concernant la cinétique de recuit de SrTiO_3 partiellement endommagé avec des vitesses de recuit de couches totalement amorphes puisque la nature du désordre peut être différente et que la géométrie des défauts est un facteur important dans le recuit. Dans notre cas, le recuit n'est pas linéaire puisqu'il doit varier avec le rapport surface/volume du défaut, alors que pour une couche amorphe le recuit est linéaire avec le temps puisque la surface de l'interface reste constante. De plus, nous avons considéré des recuits de niveaux de désordre faibles en égard des conditions réelles du stockage, où la matrice ne doit jamais être amorphe pour conserver ses propriétés de rétention. De plus, nos échantillons n'ayant pas subi de prétraitement et les expériences de recuit ayant été réalisées sous vide, nos résultats sur les cinétiques de recuit du désordre sont certainement pessimistes dans un contexte de stockage, puisque l'environnement du conditionnement ne sera pas sous vide, ce qui devrait accélérer la cinétique de recuit du désordre.

B - Etude de la nature des défauts

Pour déterminer la structure des 2 types de défaut mis en évidence au cours de nos expériences de recuit, nous avons utilisé trois techniques différentes. En premier nous avons effectué des expériences de RBS en canalisation suivant plusieurs plans et axes du cristal et étudié le facteur de décanalisation en fonction de l'énergie des particules incidentes. De plus, nous avons essayé de déterminer, à l'aide de la spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS) dans le cas du SrTiO_3 irradié par les ions plomb, quel est le nouvel arrangement local du système vu comme amorphe en RBS. Enfin, grâce à la microscopie électronique à transmission, nous avons pu obtenir des images des défauts créés à des taux d'endommagement différents.

I - Canalisation axiale et planaire du SrTiO₃ endommagé

Les canalisations axiales et planaires ont été réalisées sur un échantillon de SrTiO₃, qui nous a servi à tracer la courbe d'évolution du désordre en fonction de la dose d'irradiation à la température de 180°C. Dans ces conditions, le désordre sature à un niveau d'équilibre voisin de 14,5%. Un recuit à posteriori a été réalisé pour connaître la proportion des défauts en présence dans cet échantillon. Il s'est avéré que seulement 10% du désordre total correspondait au défaut de type 1. Donc les informations obtenues avec cet échantillon concernent uniquement le type 2. L'échantillon a été analysé en RBS-C suivant les 3 axes et plans principaux, c'est-à-dire les axes [100], [110] et [111] et les plans correspondants. La figure V-11 présente la maille élémentaire du SrTiO₃.

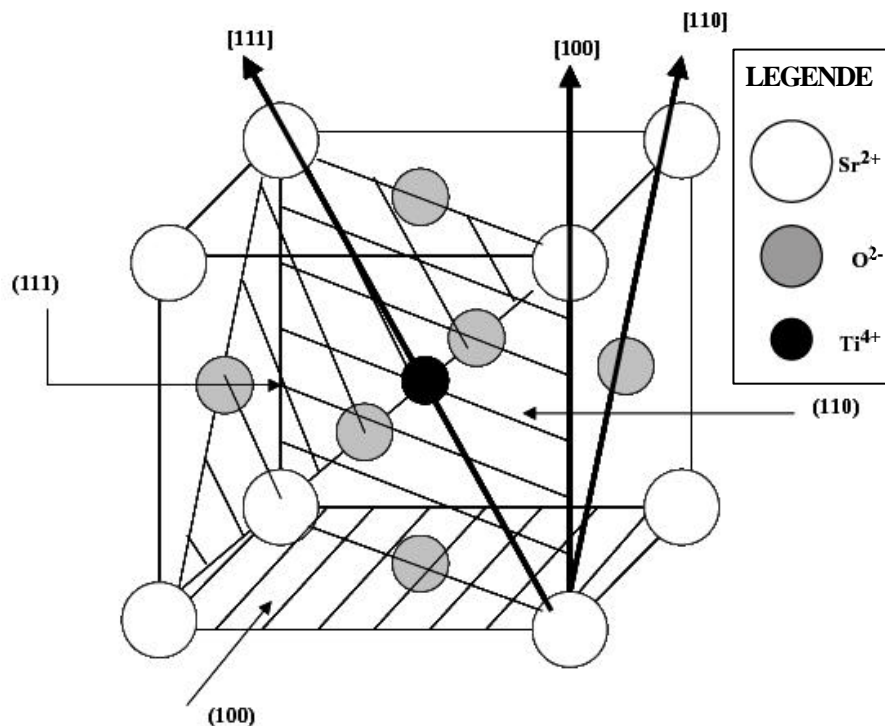


Figure V-11 : Schéma de la maille élémentaire du SrTiO₃ avec les différents plans et axes marqués.

Le faisceau d'analyse d'ions hélium, avec une énergie incidente de 1,6MeV, donne les spectres RBS-C suivant les 3 axes, présentés sur la figure V-12 de l'échantillon contenant de l'ordre de 15 % de désordre. Le spectre vierge réalisé dans la direction [100] donne un χ_{\min} de l'ordre de 2%.

I.1 - Canalisation axiale

Les spectres enregistrés sur la partie vierge de l'échantillon suivant les 3 directions principales ont un χ_{\min} voisin de 2 %. Le spectre réalisé dans la direction [100] sur la partie endommagée de l'échantillon donne un désordre mesuré sur le pic défaut du Sr de l'ordre de

15%. En revanche, les spectres réalisés dans les directions [110] et [111] de la partie irradiée donnent un désordre plus élevé de l'ordre de 60%. Il est à noter que les pics défauts issus du sous réseau strontium pour ces deux axes sont décalés vers les grandes profondeurs à cause de l'inclinaison de ces deux axes par rapport à la surface de l'échantillon.

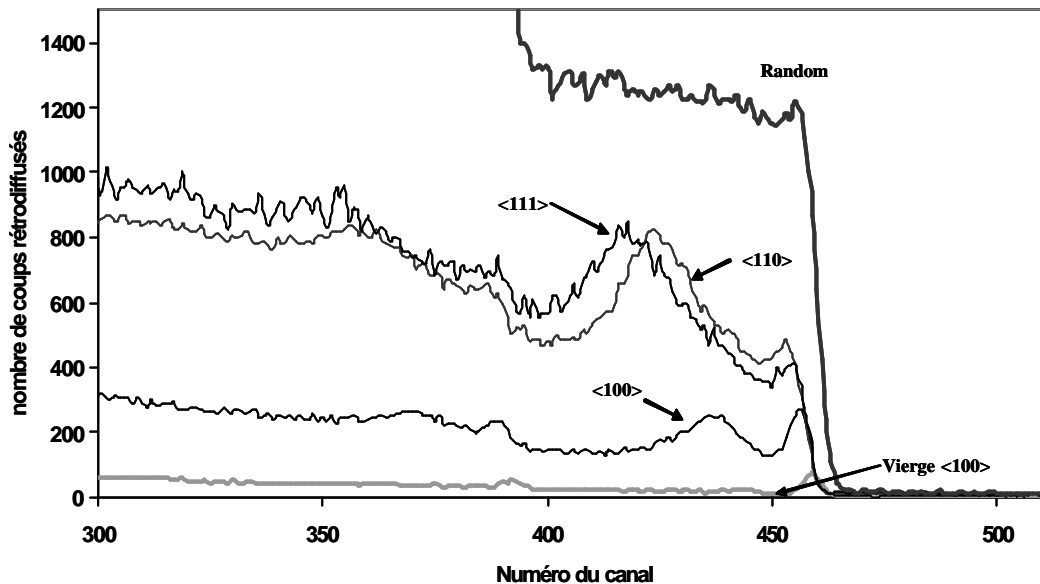


Figure V-12 : Spectres RBS-C suivant les 3 axes principaux, [100], [110] et [111] dans l'échantillon contenant de l'ordre de 15% de désordre.

Cette différence de canalisation suivant les 3 axes indique que le désordre apparaît de manière plus importante suivant les directions [110] et [111]. Les atomes de Sr restent bien canalisés dans la direction [100]. Cela indique que les déplacements des atomes de Sr dus au désordre se font en restant majoritairement suivant les directions [100].

Nous avons aussi regardé comment le désordre se comportait dans les 3 plans principaux.

1.2 - Canalisation planaire

De la même façon, les spectres RBS-C ont été obtenus avec une énergie du faisceau incident de 1,6MeV. Sur la figure V-13, sont représentés les spectres enregistrés selon les plans (100), (110) et (111). Le spectre (a) représente le signal obtenu sur la partie vierge de l'échantillon dans le plan (100), son taux de décanalisation est d'environ 30%, ce qui correspond au taux habituel pour un plan de bas indices. Les spectres des plans (100) et (110) donnent un résultat similaire avec un taux de décanalisation derrière le pic défaut du Sr, de l'ordre de 60%. En revanche, pour le plan (111), le spectre n'est pas très différent de celui obtenu en direction aléatoire.

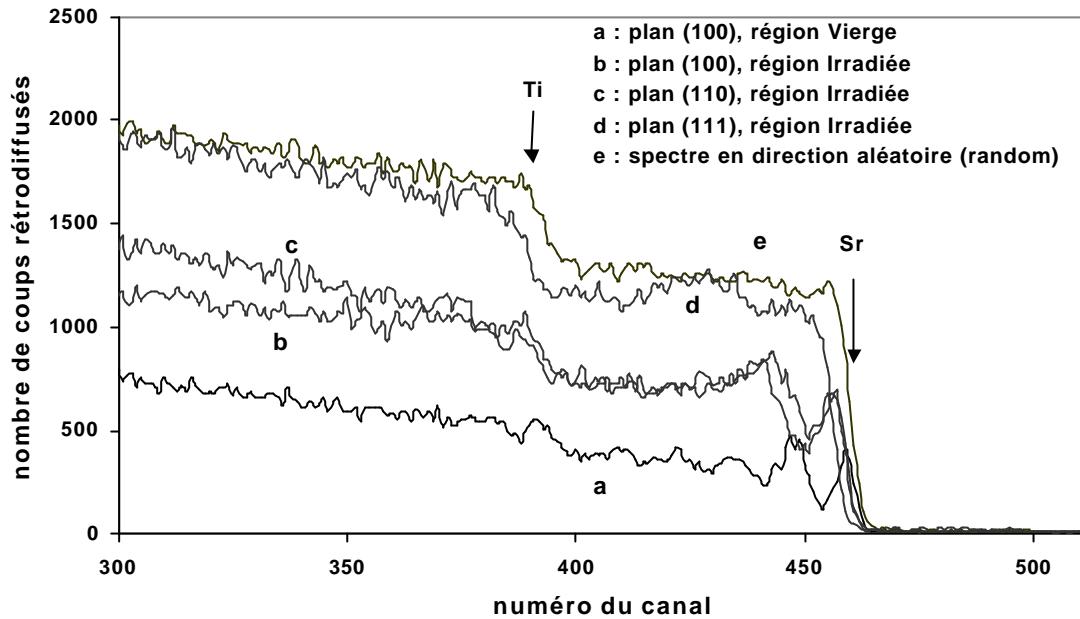


Figure V-13 : Spectres RBS-C réalisés sur l'échantillon contenant en majorité le défaut de type 2 suivant les plans (100), (110) et (111).

Si le désordre était constitué de zones amorphes, le faisceau d'analyse devrait être décanalisé à peu près de la même façon quelque soit la direction ou le plan sondé, puisqu'on peut considérer que l'amorphe n'a pas de direction privilégiée. On peut donc exclure que le désordre soit majoritairement constitué de zones amorphes.

Les expériences de canalisation axiale et planaire montrent que le désordre est plus "décanalisant" suivant les axes [110] et [111] et suivant le plan (111). Ces résultats sont en accord avec le fait que les atomes de Sr se déplacent suivant la direction [110]. En effet, les axes [110] et [111] vont avoir une décanalisation importante comparée à [100] et c'est ce que nous constatons d'après les spectres obtenus en RBS-C présentés sur la figure V-12. La décanalisation planaire va être plus forte pour des plans dont les directions qui les définissent ne sont pas [100]. Sur la figure V-13, le plan (111) décanalise fortement puisqu'il est défini par des directions [110] qui, comme on peut le voir sur la figure V-12, décanalisent.

Pour déterminer plus précisément le type de défaut 2, nous avons fait varier l'énergie du faisceau incident, afin de mesurer le facteur de décanalisation.

1.3 - Dépendance en énergie du facteur de décanalisation suivant le type de défaut

Les détails de cette technique ainsi que la théorie sont donnés en Annexe C. Les résultats de cette technique sont obtenus pour des énergies du faisceau incident égales à : 1 ; 1,3 ; 1,6 et 2MeV, suivant les directions [100] et [110] d'analyse de l'échantillon. La direction

[111] n'a pas été réalisée, compte tenu des difficultés que cela implique. En effet, l'angle entre la direction [100] et [111] est de 54°. Pour la direction [111] le straggling est plus important quand [100] dans le signal du pic défaut du Sr et aux basses énergies de faisceau incident (1 et 1,3 MeV), il serait alors impossible de séparer le pic défaut Sr du pic surface Ti.

Il n'y a pas de dépendance en énergie du facteur de décanalisation dans la direction $\langle 100 \rangle$. En revanche, la figure V-14 présente le facteur $n_D(z) \cdot S_D = \frac{d}{dz} \left\{ \ln \left[\frac{1 - c_v(z)}{1 - c_D(z)} \right] \right\}$ en fonction de l'énergie du faisceau incident (voir annexe C). Le résultat montre une dépendance du facteur de décanalisation en $1/E$, ce qui, d'après Quéré, correspond à des interstitiels ou des clusters amorphes [4].

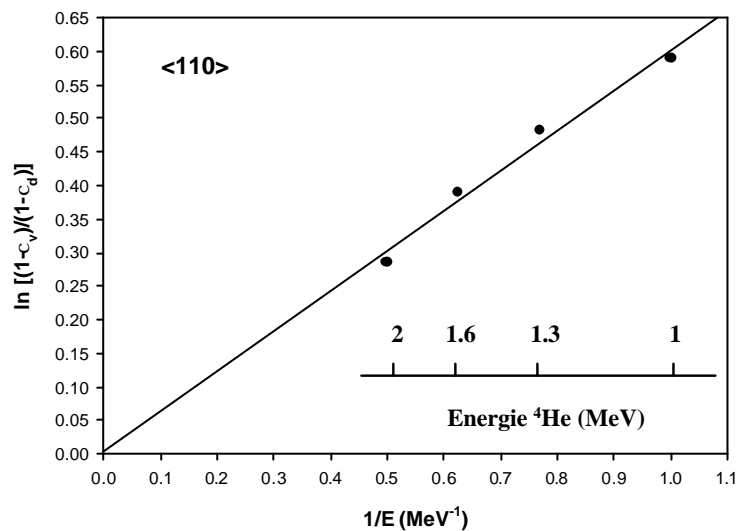


Figure V-14 : Facteur de décanalisation en fonction de l'énergie du faisceau incident, suivant la direction $\langle 110 \rangle$.

D'après ce résultat, les défauts seraient vus par le faisceau incident suivant la direction [110] et pas dans la direction [100]. Ce résultat est en accord avec la RBS-C suivant la direction [100], où le taux de décanalisation est faible. Ces défauts seraient, soit des interstitiels, soit des clusters amorphes. Grâce aux résultats obtenus en canalisation axiale et planaire, nous pouvons exclure que le désordre existant soit de l'amorphe, car si c'était le cas, les différents spectres possèderaient une décanalisation similaire suivant les directions et les plans. Nous pouvons donc conclure que les défauts présents dans l'échantillon pourraient être des atomes de Sr en positions interstitielles dans le réseau du SrTiO_3 .

Les trois expériences obtenus par faisceaux d'ions convergent vers un même résultat qui serait que les atomes de Sr se déplacent suivant la direction [100] des défauts de type 2 qui seraient plutôt des atomes en position interstitielle.

II - Caractérisation structurale du désordre par Spectroscopie d'Absorption de rayons X (XAS) et Diffraction des Rayons X (XRD)

Pour le principe de spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) ainsi que pour la méthode de dépouillement du signal, le lecteur peut se reporter à l'annexe D. Ces expériences ont pu être réalisées grâce à la collaboration d'A. Traverse du LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique).

II.1 - La sonde XAS

Elle permet de déterminer, par la mesure du coefficient d'absorption, la distribution électronique des états vides et l'environnement atomique sélectivement autour d'un type d'atome de l'échantillon, dans notre cas autour du Ti et autour du Sr.

Par détection des électrons émis lors du processus d'absorption X, on sonde environ 50 nm au seuil K du Ti (4965eV) et 150 nm au seuil K du Sr (16105eV). Deux échantillons ont été mesurés sur la ligne D42 de l'anneau DCI (Dispositif de Collision dans l'Igloo du LURE) : un vierge et un vu comme amorphe en RBS-C obtenu par irradiation à bas flux d'ions plomb à 60°C.

Au seuil du Ti, on est très sensible à un état de surface du cristal éventuellement différent du matériau massif. Mais l'avantage vient de ce que l'épaisseur de la zone endommagée lors de l'implantation ionique est du même ordre de grandeur que celle sondée par XAS. En effet les ions plomb de 320keV ne créent du désordre que jusqu'à 60 nm à partir de la surface de SrTiO₃. En revanche, au seuil du Sr, on sonde à la fois les zones endommagées et cristallines.

II.2 - Résultats expérimentaux

II.2.1 - La partie seuil du coefficient d'absorption

La partie seuil (ou XANES en anglais) du coefficient d'absorption va approximativement de 30eV avant le seuil proprement dit à environ 60eV après le seuil.

Les deux seuils des échantillons vierge et « amorphe » ainsi qu'une pastille de TiO₂ anatase sont présentés ci-dessous dans la figure V-15 avec des agrandissements de la partie pré-seuil et seuil proprement dit (figure V-16).

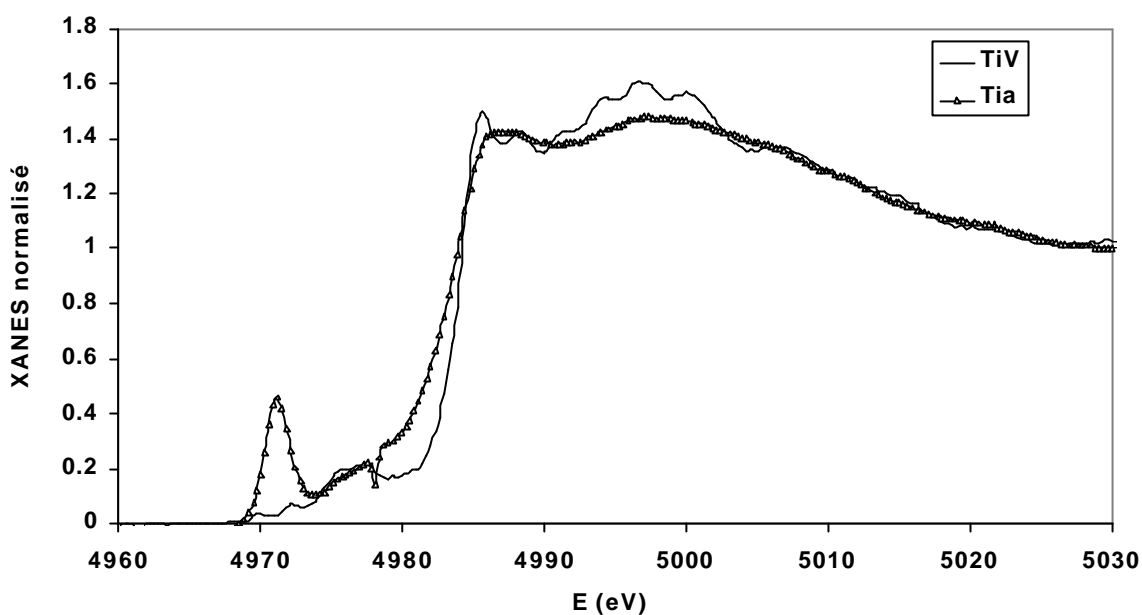


Figure V-15 : Spectres XANES au seuil du Ti des échantillons vierge (noté TiV) et dit « amorphe »(noté Tia).

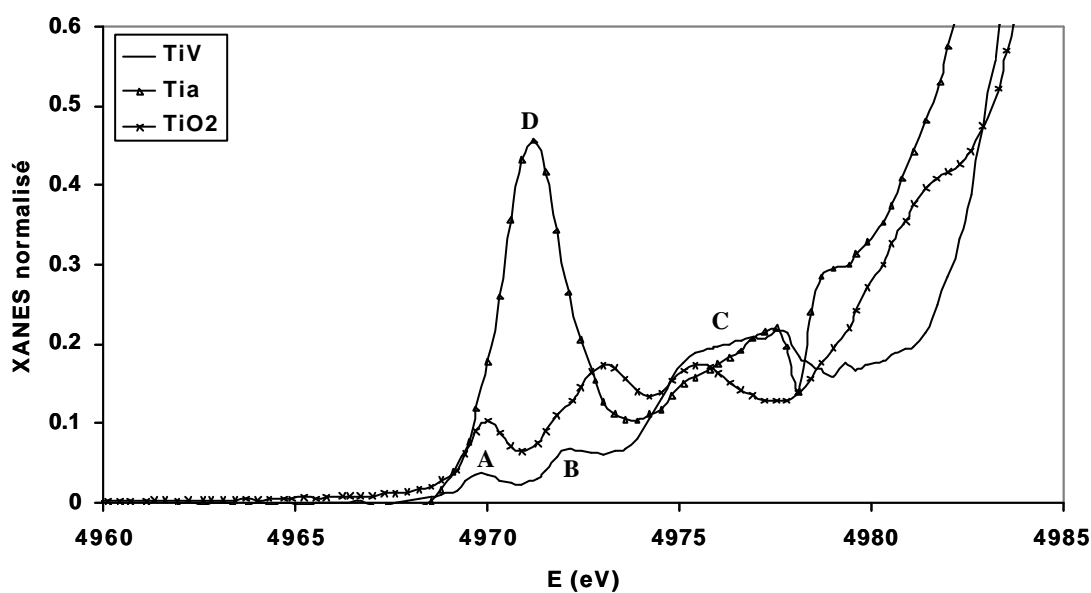


Figure V-16 : Agrandissement des spectres XANES des pré-seuils du Ti dans des échantillons vierge, « amorphe » et dans TiO_2 .

Les spectres XANES sont très différents dans les parties des pré seuils ainsi qu'au seuil du Ti (figure V-15, V-16). Lors d'une transition cristal-amorphe c'est-à-dire la destruction de l'ordre à longue distance, l'environnement électronique du Ti ne devrait pas être modifié aussi fortement [5].

L'article de revue de Waychunas présente une synthèse des observations au seuil du Ti dans divers composés [6]. Le pré seuil qui représente les transitions électroniques des états 1s vers des états d hybridés p, est très sensible à l'état de valence du Ti ainsi qu'au degré de mélange entre les états d et p. Par exemple, la présence de Ti^{4+} en site tétraédrique, comme dans les silicates de Ti (cas de la titanite ou de la neptunite), donne lieu à une intensification de la transition 1s vers 3d dans le pré-seuil. En revanche, le Ti^{4+} en site octaédrique comme dans l'anatase ou le rutile se traduit par trois faibles structures dans le pré seuil comme vu en figure V-16. Les structures du seuil représentent les transitions électroniques s vers p, sont plutôt sensibles aux distances avec ses premiers voisins.

Le signal XANES observé au seuil du Ti de l'échantillon vierge de $SrTiO_3$ noté Tiv (figures 15 et 16), où le titane est dans un état de valence +4 dans un site octaédrique, présente de faibles pics indexés par A, B et une structure plus large notée C dans le pré-seuil. Les structures A et B se retrouvent dans le TiO_2 anatase mesuré expérimentalement (figure V-16) [6]. Des calculs de structure de la phase $SrTiO_3$ ont été réalisés avec le logiciel FEFF8 [7] (tableau 7).

Le signal XANES obtenu au seuil du Ti de l'échantillon «amorphe» est composé d'un pic intense noté D (figure V-16) dans le pré seuil. Il est caractéristique d'un état de valence +4 pour le titane situé dans un site octaédrique comme dans la neptunite ou la titanite. De plus, on retrouve la structure C que l'on avait pour l'échantillon vierge. Des calculs avec FEFF8 ont été réalisés pour la phase Sr_2TiO_4 (tableau 7).

Tableau 7 - Structures cristallographiques des oxydes de Ti, de Sr et des composés mixtes utilisés pour les calculs de seuil.

Composés	$SrTiO_3$	Sr_2TiO_4	TiO_2 anatase	SrO
Groupe d'espace	P M 3 M	F D 3 M	I 41/A M D	F M 3 M
Paramètres de maille	a = 3,905 Å	a = 8,4432 Å	a = 3,7850 Å c = 9,5140 Å	a = 5,1602 Å

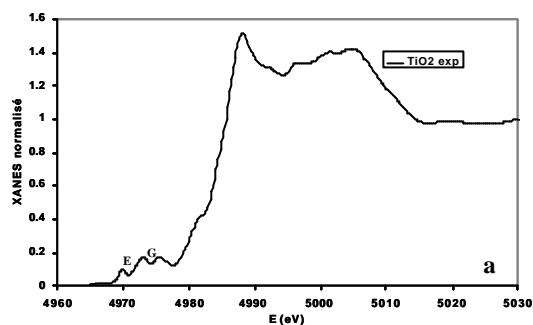


Figure V-17 : Spectre expérimental XANES réalisé au seuil du Ti dans l'anatase (TiO_2)

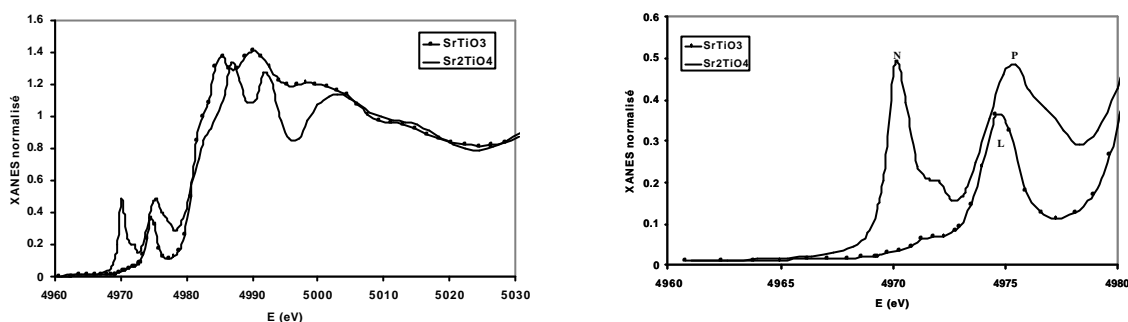


Figure V-18 (a) Spectres XANES calculés par le logiciel FEFF8 pour SrTiO_3 et Sr_2TiO_4

(b) Agrandissement des pré-seuils XANES calculés par le logiciel FEFF8 pour SrTiO_3 et Sr_2TiO_4

Dans les tableaux 8 et 9 sont reportés la position des différents pics, chacun désigné par une lettre que l'on retrouve sur les figures, ainsi que leur intensité.

Tableau 8 - Position des structures données par FEFF8.

Position (eV)	Pré Seuil 1	Pré Seuil 2	Seuil 1	Seuil 2
SrTiO_3		(L) 4975 / M	4985	4990
Sr_2TiO_4	(N) 4970 / I	(P) 4975 / I	4987	4992

Tableau 9 - Position des structures expérimentales (avec I, M et F représentant respectivement l'intensité importante, moyenne et faible associée au pic).

Position (eV)	Pré Seuil 1	Pré Seuil 2	Pré Seuil 3	Seuil 1	Seuil 2
TiO_2 anatase	(E) 4970 / F	(G) 4973 / F		4988	4999
Ti vierge	(A) 4970 / F	(B) 4972 / F	(C) 4976 / M	4985	4997
Ti amorphe	(D) 4971 / I		(C) 4976 / M	4987	4998

Les positions en énergie des différentes structures et les intensités des données expérimentales et calculées par FEFF8 consignées dans les tableaux 8 et 9 peuvent donc être comparées.

Pour l'échantillon vierge, dans la partie du pré-seuil sont présents 3 pics (A, B et C) au lieu d'un seul attendu pour SrTiO_3 (L). Les pics C et L sont à la même position en énergie avec une intensité moyenne. Les 2 autres (A et B), à des énergies plus basses et par de faible intensité sont aux mêmes positions que les pics (E et G) de TiO_2 anatase. Dans l'échantillon vierge, il y a la présence bien entendu de SrTiO_3 mais aussi de TiO_2 . Le pic C représente l'hybridation des états d du Sr et p du Ti. Les pics A et B sont la signature de l'environnement octaédrique du Ti.

Le spectre XANES de l'échantillon dit «amorphe », est constitué de 2 pré-pics D et C. Le pic D est à la même position et intensité que le pic N du Sr_2TiO_4 . Le pic N correspond à l'hybridation des états d du Sr et p du Ti. Le deuxième pic, C, à plus haute énergie avec une intensité moyenne s'assimile au pic L du SrTiO_3 . La position du seuil 1 de l'échantillon « amorphe » se trouve à la même énergie que le seuil 1 donnée par FEFF8 pour la phase Sr_2TiO_4 (voir tableau 7). Le seuil 2 est à la même position que le seuil 2 de TiO_2 anatase. La présence de l'anatase n'est pas marquée dans le pré-pic de l'échantillon «amorphe » car elle est dissimulée par l'important pic du Sr_2TiO_4 . L'échantillon « amorphe » est composé des phases Sr_2TiO_4 , TiO_2 et SrTiO_3 .

Ces différents résultats obtenus en XANES doivent être vérifiés par d'autres techniques comme les oscillations sur le coefficient d'absorption et la diffraction par rayons X.

II.2.2 - Oscillations sur le coefficient d'absorption

Les coefficients d'absorption (ou EXAFS en anglais) ont été mesurés aux seuils K de Ti et de Sr sur les 2 échantillons (vierge et «amorphe ») en détection d'électrons à 80 K. Les oscillations ont été extraites, les transformées de Fourier calculées. Elles sont comparées aux transformées de Fourier calculées par FEFF [8] à partir des structures cristallographiques de SrTiO_3 au seuil du Ti ou de Sr (tableau 7). De plus, les simulations ont été réalisées sur des filtres de la transformée de Fourier à l'aide du logiciel FEFFIT [9] pour le seuil du Ti ou du logiciel de Michalowicz [10] pour le seuil du Sr.

II.2.2.1 - Au seuil du titane

Au seuil du Ti, les transformées de Fourier tracées ci-dessous montrent une évolution entre les 2 échantillons (figure V-19). L'amplitude du signal de «l'amorphe » est nettement plus faible que le vierge, ce qui paraît normal puisque le désordre augmente.

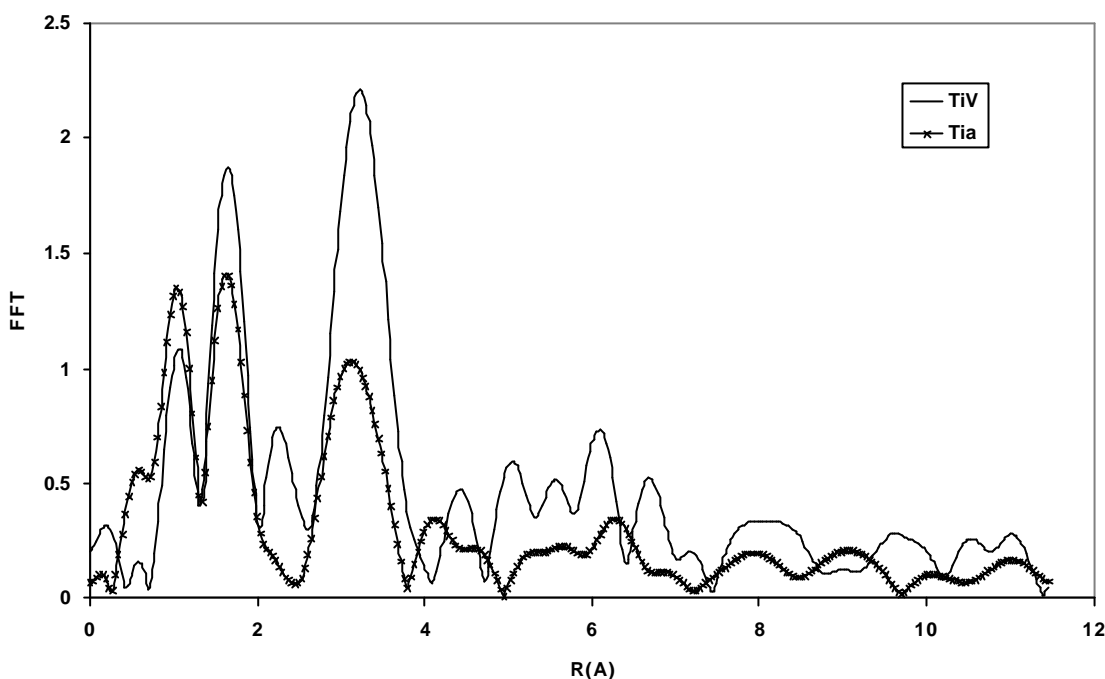


Figure V-19 : Transformées de Fourier des oscillations expérimentales des échantillon vierge et « amorphe ».

II.2.2.1.a - échantillon vierge

La figure V-20 présente les transformées de Fourier expérimentale et calculée par FEFF pour la phase SrTiO_3 . L'interprétation des pics selon FEFF est la suivante : le premier pic localisé vers 1,5 Å est dû à la couche d'oxygène, le deuxième pic entre 2 et 4 Å est dû aux contributions de Sr et Ti (voir tableaux 10 et 11). Elles présentent des similitudes et des différences. Entre 0 et 2 Å, il n'y a pas de double pic pour la phase simulée SrTiO_3 , et il n'y a pas non plus de pic situé à 2,3 Å. En revanche, entre 0 et 4 Å, on trouve la présence de deux pics intenses. Les différences entre les transformées de Fourier peuvent provenir de la présence de TiO_2 qui a été mis en évidence en XANES.

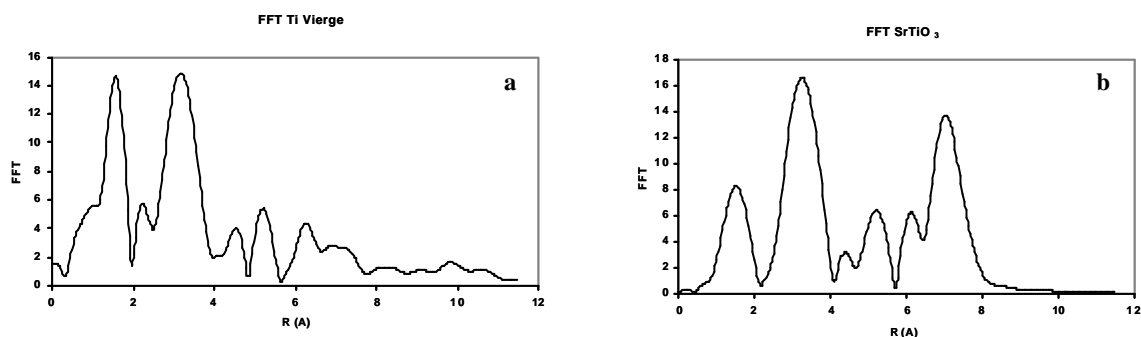


Figure V-20 : Transformées de Fourier au seuil du Ti a) expérimentale et b) calculée par SrTiO_3

La transformée de Fourier inverse de l'échantillon vierge est calculée sur le domaine de 1 à 4 Å puis simulée avec FEFFIT (figure V-21a).

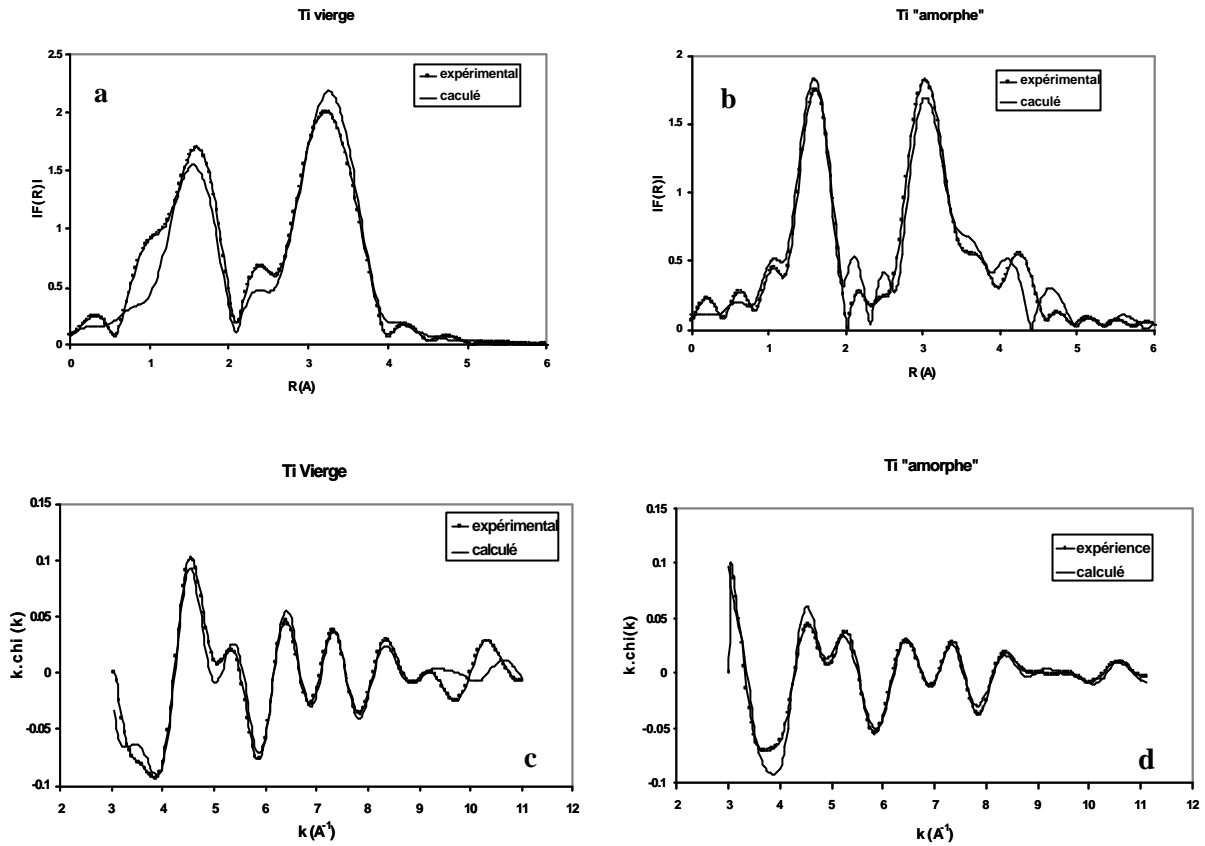


Figure V-21 : Comparaison entre les modules des transformées de Fourier expérimentales et calculées par FEFF pour l'échantillon a) vierge, b) de type « amorphe ». Simulation des filtres des échantillons c) vierge et d) de type « amorphe ».

Tableau 10 - Environnement théorique du Ti dans le SrTiO₃.

Atome	O	Sr	Ti	O	Ti
Nombre	6	8	6	24	12
Distance (Å)	1.9525	3.3818	3.905	4.3659	5.5225

Tableau 11 - Environnement théorique du Ti dans l'anatase (TiO₂).

Atome	O	O	Ti	Ti	O	O
Nombre	4	2	4	4	8	8
Distance (Å)	1,937	1,9656	3,0395	3,7850	3,8672	4,2519

Sur le domaine de 1 à 4 Å est effectué le filtre qui est ensuite simulé à l'aide de FEFFIT (figure V-20c).

On procède en partant de l'hypothèse d'un mélange de phase SrTiO₃ + TiO₂ anatase en accord avec l'interprétation du XANES. Les contributions de diffusion simple et de diffusion multiple sont prises en compte jusqu'à 4 Å puis mélangées par FEFFIT, les paramètres variables étant la concentration respective de la phase TiO₂ par rapport à SrTiO₃ et

le désordre atomique. La simulation est assez correcte avec 12% de TiO₂ anatase et 88% de SrTiO₃.

L'épaulement à courte distance sur le premier pic de la transformée de Fourier s'explique par la présence d'une contribution de carbone qui provient de son évaporation sur les échantillons utilisés pour la RBS-C qui est proche de la contribution de l'oxygène. Ceci est en accord qualitatif avec une des hypothèses d'interprétation du seuil. L'échantillon vierge analysé est donc composé d'une couche de carbone en surface, d'anatase et de SrTiO₃.

II.2.2.1.b - échantillon « amorphe »

La simulation du filtre effectué sur le domaine de 1 à 5 Å de l'échantillon amorphe, au seuil du Ti, en gardant les résultats pour l'échantillon vierge mais en augmentant le désordre et en laissant les distances varier est mauvaise. La seule simulation qui permet de reproduire correctement le signal doit être faite en admettant qu'il existe de nouveau un mélange de phase en accord avec le XANES. La simulation par FEFFIT en prenant les phases SrTiO₃ et Sr₂TiO₄ (tableau 12) est assez correcte avec 45 % et 55%, respectivement. Il faut cependant considérer un désordre plus important pour la phase Sr₂TiO₄ que SrTiO₃.

Tableau 12 - Environnement théorique du Ti dans Sr₂TiO₄.

Atome	O	Sr	O	Ti	O
Nombre	4	12	12	4	12
Distance (Å)	1,9962	3,5004	3,5335	3,6560	4,4908

II.2.2.2 - Au seuil du Sr

La figure V-22 présente des différences pour les transformées de Fourier des deux échantillons. Il y a une forte augmentation des intensités des pics B, C, E et F et une diminution du pic D de l'échantillon vierge.

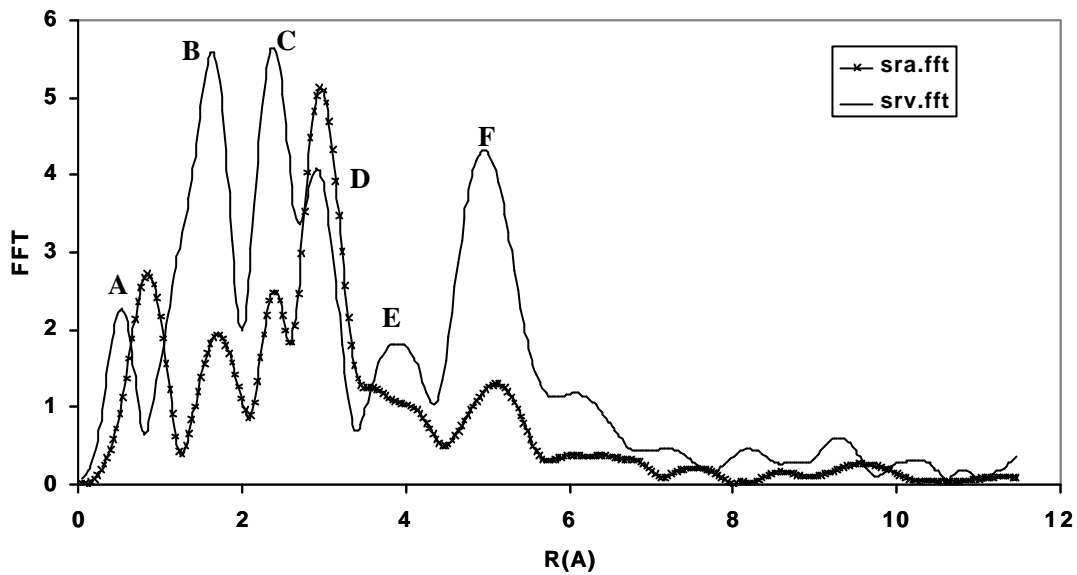


Figure V-22 : Transformées de Fourier de l'échantillon vierge et « amorphe ».

Dans ce travail, seule l'analyse de l'échantillon vierge a été réalisée au seuil du Sr. On rappelle qu'au seuil du Sr la profondeur est de 150 nm, donc pour l'échantillon « amorphe », les oscillations sont dues à un mélange de zones désordonnées et de zones cristallines.

La figure V-23 présente les transformées de Fourier expérimentale de l'échantillon vierge et calculée de la phase SrTiO_3 . Les spectres sont très différents.

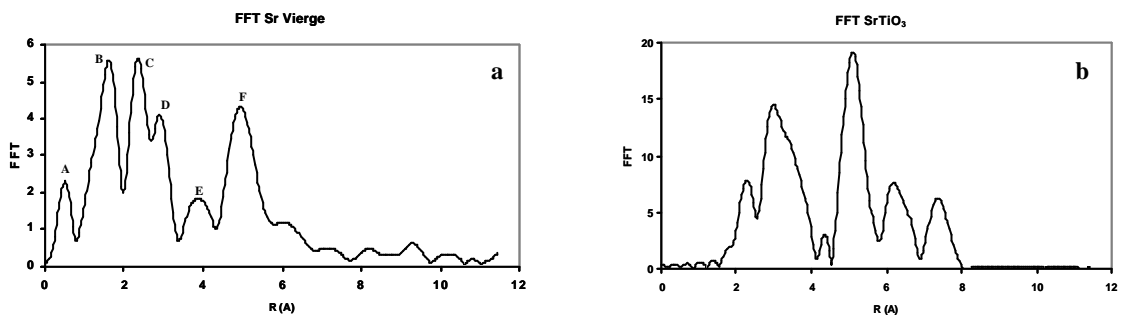


Figure V-23 : Transformées de Fourier au seuil du Sr a) de l'échantillon vierge b) calculé par FEFFIT pour la phase SrTiO_3

Les pics B et C compris entre 0 et 2,5 Å de l'échantillon vierge sont absents dans la phase SrTiO_3 calculée par FEFF. Les pics D et F centrés à 3 Å et 5 Å respectivement, sont similaires à ceux de la phase SrTiO_3 . Le pic E est décalé par rapport à SrTiO_3 .

Une simulation est faite pour l'échantillon vierge sur une transformée de Fourier inverse calculée de 0,8 à 3,45 Å. La figure V-24 présente le module de la transformée de

Fourier du signal expérimental et calculé ainsi que le filtre au seuil du Sr de l'échantillon vierge

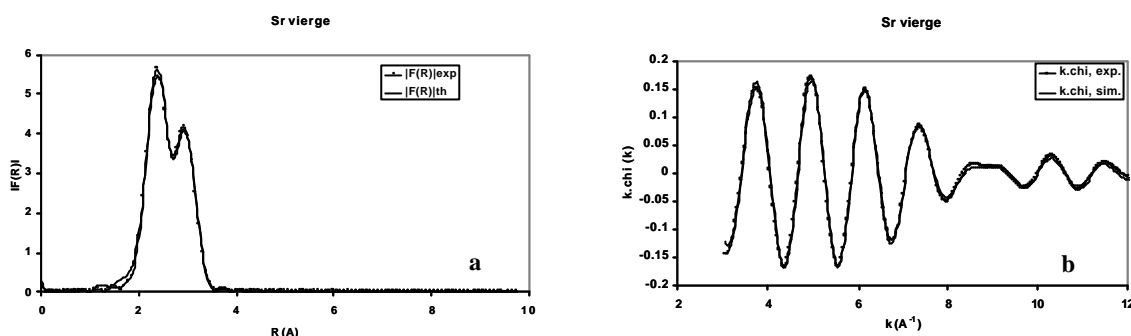


Figure V-24 : a) Modules des transformées de Fourier expérimentale et calculée, b) Filtres expérimental et simulé, au seuil du Sr de l'échantillon vierge

Il a été nécessaire d'introduire une contribution en oxygène à faible distance, soit 2,45 Å. La simulation n'est correcte que si on considère un mélange de phase SrTiO₃ et SrO (voir tableaux 13 et 14) dans des proportions environ de 70% et 30% respectivement. En effet, la distance Sr-O la plus courte provient de SrO qui est à une distance de 2,58 Å. Les liaisons Sr-O à 2,8 Å et Ti-O à 3,36 Å proviennent de SrTiO₃.

Tableau 13 - Environnement théorique du Sr dans SrTiO₃

Atome	O	Ti	Sr
Nombre	12	8	6
Distance (Å)	2.7613	3.3818	3.905

Tableau 14 - Environnement théorique du Sr dans SrO

Atome	O	Sr	O
Nombre	6	12	6
Distance (Å)	2.5801	3.6488	4.4689

II.3 - Diffraction des rayons X

En complément des analyses XAS, les échantillons sont aussi analysés par diffraction des rayons X sur la station expérimentale DW 22 de DCI-LURE. Un faisceau d'incidence θ provenant d'une source de rayons X, est envoyé sur l'échantillon. Un détecteur positionné à un angle 2θ mesure le rayonnement diffracté. On obtient des pics de diffraction chaque fois que la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (V-10)$$

La longueur d'onde utilisée est de $\lambda = 0,1$ nm.

II.3.1 - Echantillon vierge

Le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure V-25 en indexant les différentes raies de Bragg en utilisant le logiciel CARINE [11] qui nous donne les raies attendues pour SrTiO_3 .

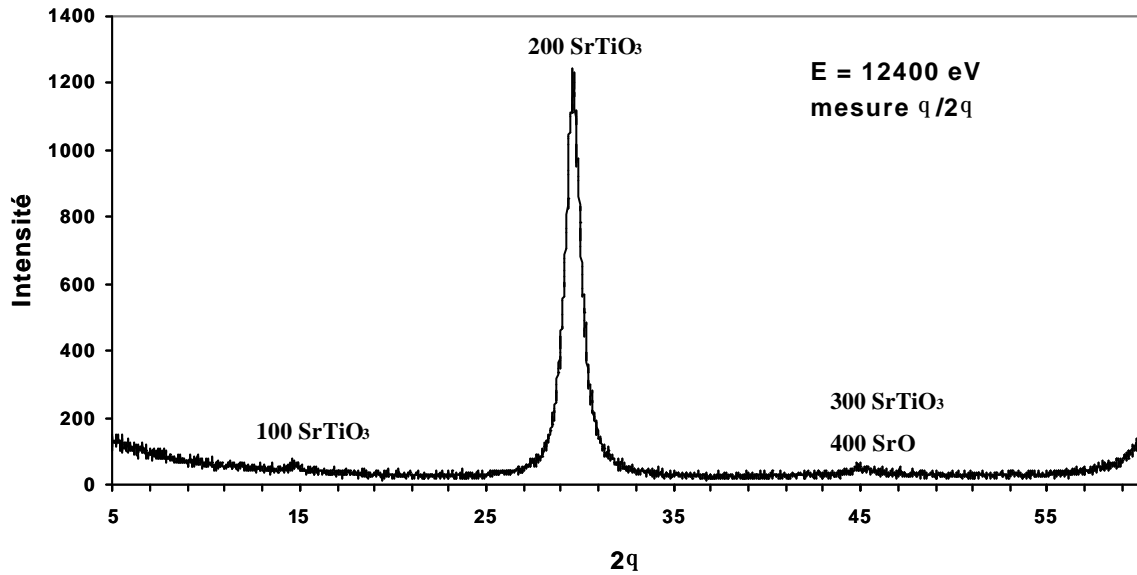


Figure V-25 : Diffractogramme de l'échantillon vierge.

L'échantillon vierge analysé correspond bien à du SrTiO_3 , il est difficile de discriminer si la raie à 45° est due à la 300 du SrTiO_3 ou à la 400 du SrO car chacune possède de faibles intensités, ou si l'on a une contribution des deux. En revanche la contribution du TiO_2 n'apparaît pas sur ce spectre.

II.3.2 - Echantillon de type amorphe

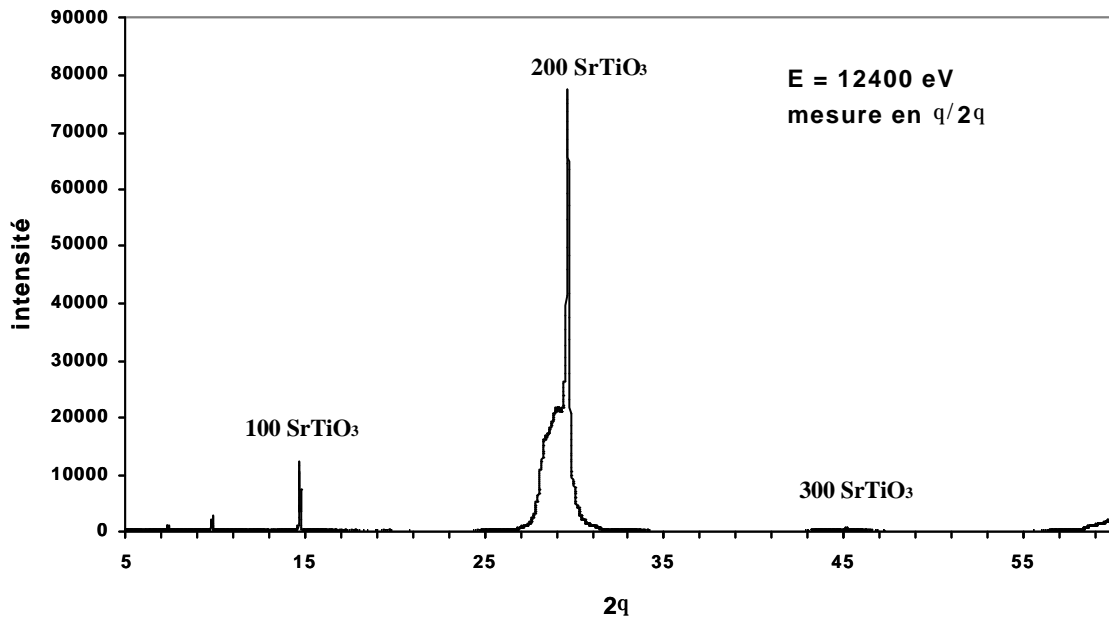


Figure V-26 : diffractogramme de l'échantillon « amorphe »

Le diffractogramme obtenu pour l'échantillon « amorphe » (figure V-26) ne diffère de l'échantillon vierge que par la déformation à la base du pic le plus intense de la raie 200 du SrTiO_3 . La figure V-27 présente un agrandissement de ce pic.

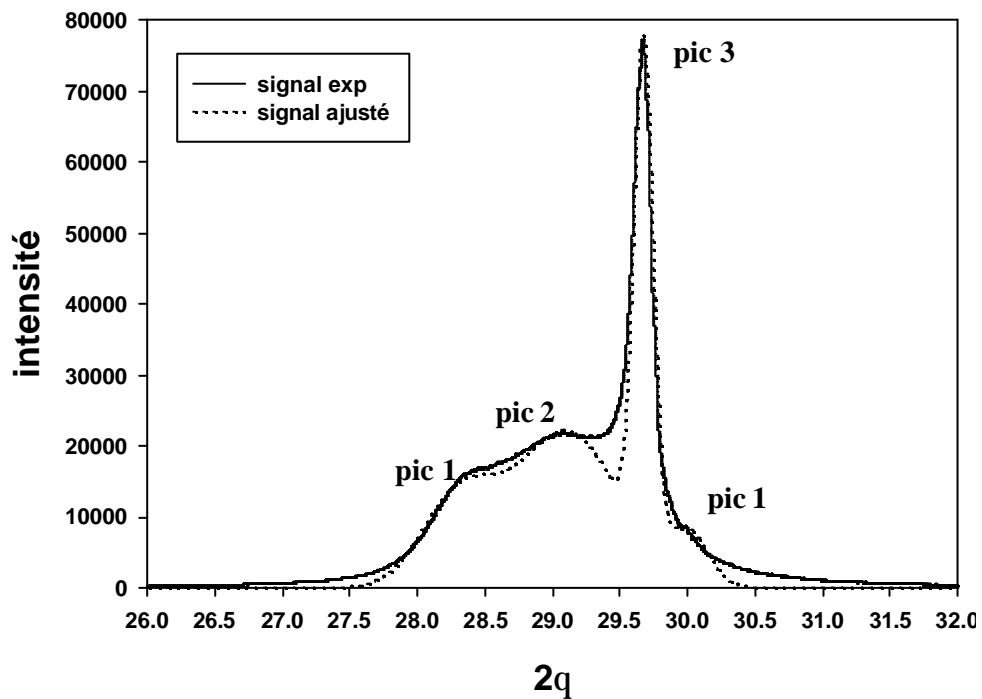


Figure V-27 : Pic agrandi de l'échantillon amorphe avec un ajustement du signal

Le pic et son épaulement peuvent être simulés par la somme de quatre gaussiennes dont les paramètres sont donnés dans le tableau 15. Les positions sont comparées avec celles des phases SrTiO_3 et Sr_2TiO_4 à partir du logiciel CARINE.

Tableau 15 - Paramètres des gaussiennes considérées pour l'ajustement du pic expérimental obtenu entre 27° et 31°.

	Position exp (°)	Intensité	FHWM	Raie	Phase	Position attendue
pic 1	28,3	12200	0,27	400	Sr_2TiO_4	27,4
pic 2	29,1	22000	0,39			
pic 3	29,7	70000	0,07	200	SrTiO_3	29,68
pic 4	29,9	70000,27	0,15	331	Sr_2TiO_4	29,92

Il y a de bons accords pour les pics 3 et 4 qui correspondent respectivement à la 200 du SrTiO_3 et à la 331 du Sr_2TiO_4 . En revanche, les pics 1 et 2 sont en position intermédiaire entre la 400 du Sr_2TiO_4 à 27,4° et la 200 du SrTiO_3 à 29,68°. La position de ces raies peut venir d'une distorsion des phases SrTiO_3 et Sr_2TiO_4 .

En résumé, pour l'échantillon vierge, il est difficile de confirmer le résultat obtenu en XANES c'est-à-dire la présence de TiO_2 . En revanche, cette technique nous permet de confirmer que dans l'échantillon de type amorphe, le SrTiO_3 tend vers Sr_2TiO_4 .

II.4 - Discussion

En résumé, pour l'échantillon vierge, les différentes analyses (XANES, EXAFS et XRD) indiquent que la couche analysée est un mélange de phase. En XANES et en EXAFS au seuil du Ti, la simulation du signal expérimental est correcte en considérant 12% de TiO_2 et 88% de SrTiO_3 . En EXAFS au seuil du Sr, la simulation du signal expérimental est satisfaisante en considérant la présence de 30% de SrO. Dans la littérature, une étude sur différents traitements de surface de SrTiO_3 a été menée et montre un effet de peau (à l'échelle du μm), c'est-à-dire une composition différente du matériau en surface et en profondeur, qui dépend des traitements de surface utilisés [12].

Au seuil du Sr, soit dans une épaisseur analysée de 150 nm, la simulation de l'échantillon vierge donne 30% de SrO et 70% de SrTiO_3 . On peut exclure le fait que SrO soit en surface de l'échantillon, il faudrait que SrO soit concentré sur une épaisseur de 45 nm. En RBS-C le pic surface du Sr des échantillons vierges correspond environ à 1nm. Si on avait une phase SrO concentrée sur une épaisseur de 45 nm en surface, on aurait dû constater sa présence en RBS-C. Le SrO est donc une phase dispersée dans le matériau vierge. En

supposant une distribution homogène de la phase SrO dans l'épaisseur sondée, on peut ramener à 10%, le pourcentage de cette phase dans une épaisseur de 50 nm. Il est à noter qu'on obtient pour une même épaisseur un pourcentage de TiO₂ et de SrO, de l'ordre de 10% chacun.

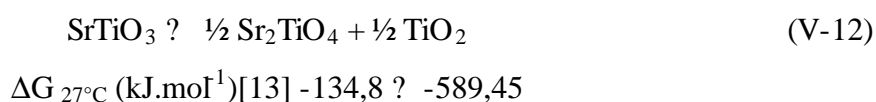
D'un point de vue stoechiométrique, on peut écrire les équations suivantes :



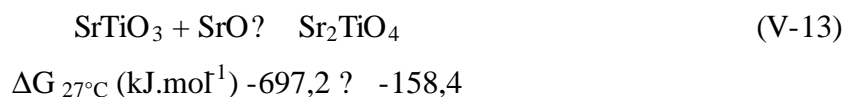
A partir de l'équation V-11, une contribution de 10% de SrO et 10% de TiO₂ va donc donner 10% de SrTiO₃. Le complément étant bien entendu composé d'environ 90% de phase pure SrTiO₃, c'est la raison pour laquelle, dans les spectres RBS-C des échantillons vierges, nous ne voyons pas de différence de stoechiométrie.

L'échantillon « amorphe » est aussi analysé au seuil du Ti comme un mélange de phases: 45% de SrTiO₃ et 55% de Sr₂TiO₄. La question qui se pose est l'origine de la formation de la phase Sr₂TiO₄. Cette formation peut s'écrire suivant l'équation V-12; nous rappelons que TiO₂ n'est observé dans l'échantillon amorphe que dans les résultats XANES, car en EXAFS cette phase est masquée par Sr₂TiO₄. De plus, si on fait le bilan des données thermodynamiques de l'équation V-12, on constate que la réaction est favorisée dans le sens de la formation de Sr₂TiO₄ et de TiO₂ [13].

Si on associe les valeurs thermodynamiques à l'équation V-12, il vient :



Il faut cependant noter que la réaction V-13 donne aussi la phase Sr₂TiO₄, mais thermodynamiquement cette phase n'est pas stable. Il est peu probable que le Sr₂TiO₄ puisse se former de cette manière. De plus, la phase SrO ne contribue que pour 10% dans l'échantillon vierge.



Grâce à ces données, on en conclut que le système est plus stable dans l'état Sr₂TiO₄ et TiO₂. Ceci explique que le SrTiO₃ tende vers une structure du type Sr₂TiO₄ quand ce dernier est soumis à des irradiations.

II.5 - Conclusion

La spectroscopie d'absorption X nous a permis de caractériser nos échantillons vierges qui sont donc composés d'un mélange de SrTiO₃ en majorité et de phases telles que SrO et TiO₂. Le résultat le plus intéressant est de pouvoir caractériser « l'amorphe » induit par

les ions plomb dans les échantillons. Les différentes techniques utilisées (XANES, EXAFS et XRD) convergent vers un même résultat, c'est-à-dire que l'amorphe est interprété comme une contrainte entre le passage de la phase SrTiO_3 et Sr_2TiO_4 .

Ces résultats préliminaires mériteraient d'être approfondis, notamment au seuil du Sr pour l'échantillon « amorphe ». Il faudrait aussi faire des simulations sur un plus grand domaine de l'espace des vecteurs d'onde k et des distances R .

Des expériences telles que suivre l'évolution du désordre dans le matériau par XAS seraient très intéressantes.

C - Caractérisation du matériau en MET

La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour étudier l'évolution structurale du SrTiO_3 en fonction de l'irradiation aux ions plomb de 320keV in-situ et pour étudier le recuit thermique de ce matériau. Le couplage de l'implanteur IRMA avec le microscope est décrit dans le chapitre III.

La préparation d'un échantillon de SrTiO_3 pour être observable au MET est décrite dans le chapitre III C.II.3 ainsi que les différents modes d'observation.

Les plages d'observation sont choisies de manière à avoir une plage exempte de défaut. En microscopie électronique en transmission, un défaut étendu n'est visible que pour certaines conditions de contraste.

I - Echantillon contenant une très faible fraction désordonnée

La première expérience a consisté à suivre le désordre aux faibles doses d'ions Pb en imagerie et en diffraction. La figure V-28 présente un cliché de diffraction expérimental avant irradiation du SrTiO_3 et un cliché théorique correspondant à l'axe de zone (100) utilisée ici.

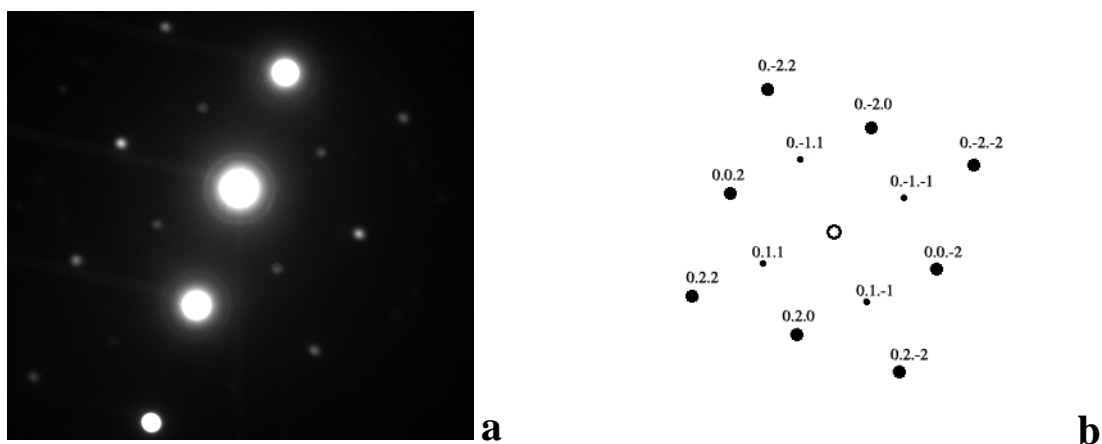


Figure V-28 : Clichés de diffraction de SrTiO_3 dans le plan (100) a) expérimental et b) théorique

Jusqu'à une dose cumulée de 5.10^{11} Pb/cm² correspondant au début du recouvrement des cascades, aucun amas de défauts n'apparaît clairement (voir par exemple figure V-29 à 5.10^{10} Pb/cm²). En revanche, pour une irradiation cumulée de 10^{12} Pb/cm², des contrastes noir-blanc apparaissent. Ils sont la signature de nano-défauts étendus dans le cristal (figure V-30). La faible taille de ces nano-amas empêche leur identification. A ce stade, il peut s'agir de zones très désordonnées «amorphes» ou de nano-boucles de dislocation. Une première approche de leur identification aurait été de noter comment variaient les contrastes en fonction du vecteur de diffraction g agissant. Si ce contraste suit le vecteur de diffraction (g) (i.e pour différentes orientations cristallines), ces défauts étendus seraient très probablement des zones désordonnées «amorphes». Dans le cas contraire, ces nano-amas pourraient être des nano-boucles de dislocation. Cette étude n'a pas été réalisée car elle demande trop de temps lors d'une expérience in-situ. Une autre méthode, qui n'était pas envisageable au cours d'une expérience in-situ vu la résolution de notre microscope, aurait été une étude en haute résolution de ces zones très contrastées. Elle aurait permis de montrer sans ambiguïté la nature exacte de ces zones contraintes.

Pour cette dose, la taille moyenne mesurée sur l'image (fig V-30) de ces nano-amas est de $3,5 \pm 0,5$ nm. Une première estimation de la densité surfacique de ces nano-amas donne environ 5.10^{11} nano-amas/cm². Grâce aux franges d'égale épaisseur pour un vecteur de diffraction $g <200>$ et en utilisant la distance d'extinction ξ_g dont la valeur est de 32 nm (obtenue grâce au logiciel «electron diffraction»[14]), l'épaisseur de la zone observée a été évaluée à 50 nm. On obtient une densité d'environ 10^{17} nano-amas/cm³, ce qui représente environ 0,2 % d'atomes de la matrice impliqués dans une zone désordonnée.

En continuant l'irradiation jusqu'à 2.10^{12} Pb/cm², nous ne voyons pas d'évolution notable des défauts. En revanche, une fois atteinte une dose de 4.10^{12} Pb/cm², un anneau diffus apparaît en microdiffraction. C'est la signature de l'amorphe qui, après la formation de nano-amas, montre que ces derniers sont très probablement de type amorphe (figure V-31). La taille de ces nano-amas est de 6 ± 1 nm avec une densité d'environ $1,5.10^{17}$ nano-amas/cm³, ce qui représente de l'ordre de 1,5 % d'atomes de la matrice impliqués dans une zone désordonnée.

En image, les contrastes noir-blanc étant bien marqués signifient que les nano-défauts sont contraints [15].

Sur la figure V-33 sont reportées les valeurs du désordre obtenues avec un flux de $7,5.10^9$ Pb/cm²/s pour des doses de 10^{13} et 2.10^{13} Pb/cm² en RBS-C et de 10^{12} et 4.10^{12} Pb/cm² par MET.

Planche 1 : Evolution du SrTiO₃

Planche 2

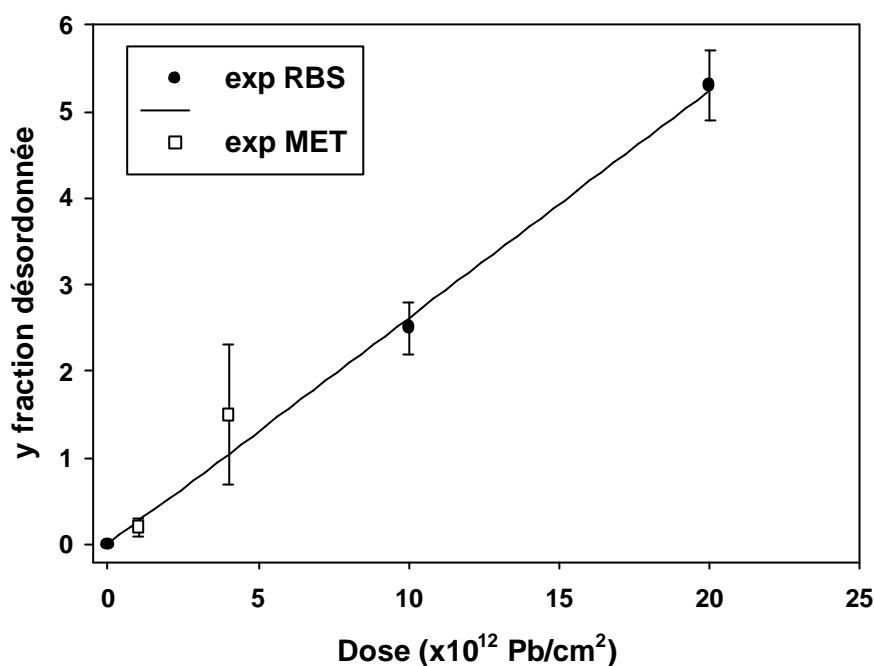


Figure V-33 : Graphe représentant les points expérimentaux obtenus en RBS et en MET pour un flux d'ions plomb de $7,5 \cdot 10^9$ Pb/cm 2 /s à $T=25^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus en MET sont compatibles compte tenu des barres d'erreur, avec les résultats mesurés par RBS pour des doses de 10^{13} et $2 \cdot 10^{13}$ Pb/cm 2 définissant la pente à l'origine de la courbe sigmoïde de l'évolution du désordre en fonction de l'irradiation à température ambiante.

Les défauts existants aux faibles doses d'irradiation sont identifiés comme étant des zones désordonnées « amorphes ».

Nous avons ensuite procédé à des recuits thermiques. Un recuit thermique jusqu'à 300°C pendant 20 minutes ne montre pas d'évolution significative de l'intensité de l'anneau diffus (voir figure V-32): il n'y a pas de guérison notable des zones « amorphes » pendant ce recuit. Cependant, on constate l'apparition de zones peu contrastées (figure V-32) qui sont dues à la relaxation des contraintes des zones amorphes [15].

En conclusion, grâce à la microscopie électronique en transmission, nous avons pu mettre en évidence la nature des défauts étendus dus aux ions plomb de 320keV dans SrTiO_3 , pour de faibles doses. Ces défauts sont constitués de zones amorphes dont le nombre et la taille augmentent avec la dose d'irradiation. Nous avons aussi montré qu'un recuit thermique jusqu'à 300°C , relaxe les contraintes des zones désordonnées. Les recuits réalisés à plus haute température (500°C) ont malheureusement échoué car les plages d'observation se sont cassées

à la suite de ces recuits, ils nous auraient peut être permis de voir une recristallisation de SrTiO_3 .

II - Echantillon contenant une fraction désordonnée de 30% de désordre

Une expérience de microscopie a été réalisée sur un échantillon comportant environ 30% de désordre, afin de caractériser les différents stades de recuit. Cet échantillon a été irradié avec une dose de $3.10^{13} \text{ Pb/cm}^2$ d'énergie de 320keV et un flux de $7,5.10^9 \text{ Pb/cm}^2/\text{s}$ à température ambiante. Pour cette dose, les plages d'observation se replient sur elles mêmes, confirmant que l'irradiation provoque de fortes contraintes dans le matériau.

Le cliché de diffraction de la figure V-35 montre comme à $4.10^{12} \text{ Pb/cm}^2$, l'anneau diffus, dû aux zones désordonnées, centré sur les tâches 200 du SrTiO_3 . En champ clair, on constate encore la présence de contrastes noir/blanc, signature de zones contraintes.

Un recuit thermique du matériau a été effectué jusqu'à 670°C . L'évolution du désordre a été suivie par microdiffraction. Au bout de 45 minutes à 200°C nous notons sur la figure V-36 une légère diminution de l'intensité de l'anneau diffus centré sur $\langle 200 \rangle$ et l'apparition d'un deuxième anneau centré sur les tâches $\langle 220 \rangle$. Les champs clairs (figure V-36 b et c) montrent une diminution des contrastes évoluant avec le temps de recuit. Ceci est probablement dû à la relaxation des contraintes des zones « amorphes ».

Ce deuxième anneau diminue fortement après un recuit à 610°C (voir figure V-37), qui met en évidence un processus de recristallisation.

La restauration complète du matériau à 670°C s'accompagne bien sûr de la formation de boucles de dislocations majoritairement inférieures à 20 nm (figure V-38).

III - Conclusion

Nous avons mis en évidence que le désordre majoritaire observé en MET est de type amorphe. Les amas de défauts à fort contraste observés dès les faibles doses d'irradiation d'ions plomb sont aussi probablement des zones « amorphes ». Ce point reste cependant à confirmer par des observations à haute résolution. Le recuit à 200°C conduit à une relaxation de ces zones désordonnées et à l'apparition d'un anneau centré sur les tâches $\langle 220 \rangle$. L'interprétation de cette évolution n'est pas comprise à ce jour. La guérison du cristal commencée à partir de 300°C n'est totale qu'à 670°C . Cette recristallisation s'accompagne, de manière classique, de la création de nombreuses petites boucles de dislocation.

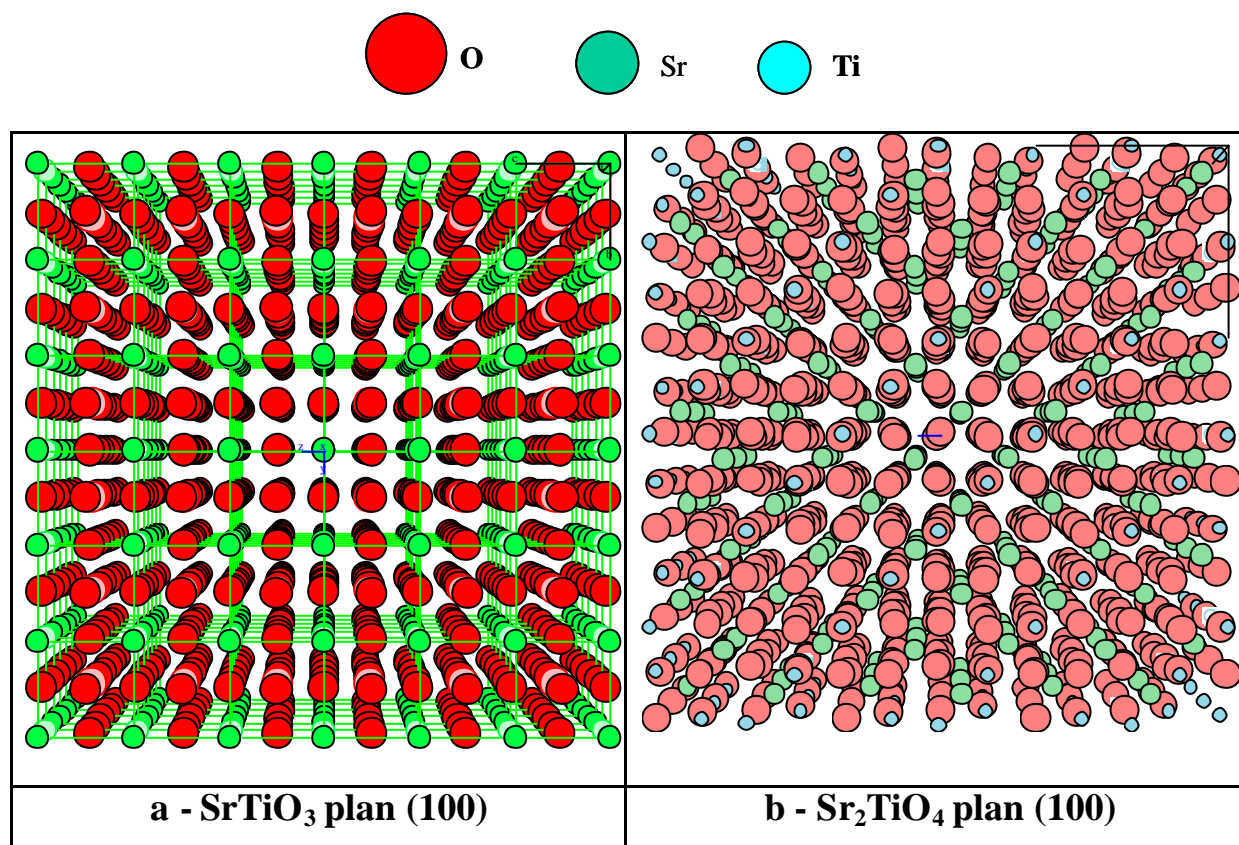
D - Conclusion de la caractérisation structurale des défauts

Grâce aux diverses techniques d'analyse utilisées (faisceaux d'ions, XAS, XRD et MET), nous avons caractérisé le désordre pour divers taux d'endommagement sur des échantillons massifs et des lames minces respectivement.

I - Echantillons massifs

Avec les faisceaux d'ions, nous avons montré que pour un désordre de 15%, les défauts du deuxième stade de recuit correspondraient à des atomes de Sr déplacés le long des axes $\langle 100 \rangle$.

La XAS a permis de caractériser l'amorphe créé par irradiation des ions plomb au seuil du Ti. L'environnement de ce dernier montre des coordinences et des distances de voisins correspondant à un mélange de phases SrTiO_3 et Sr_2TiO_4 et TiO_2 . Si on compare les 3 plans principaux de ces deux phases, on s'aperçoit que la différence réside uniquement dans des rangées atomiques de Sr supplémentaires pour la phase Sr_2TiO_4 comparée à la phase SrTiO_3 .



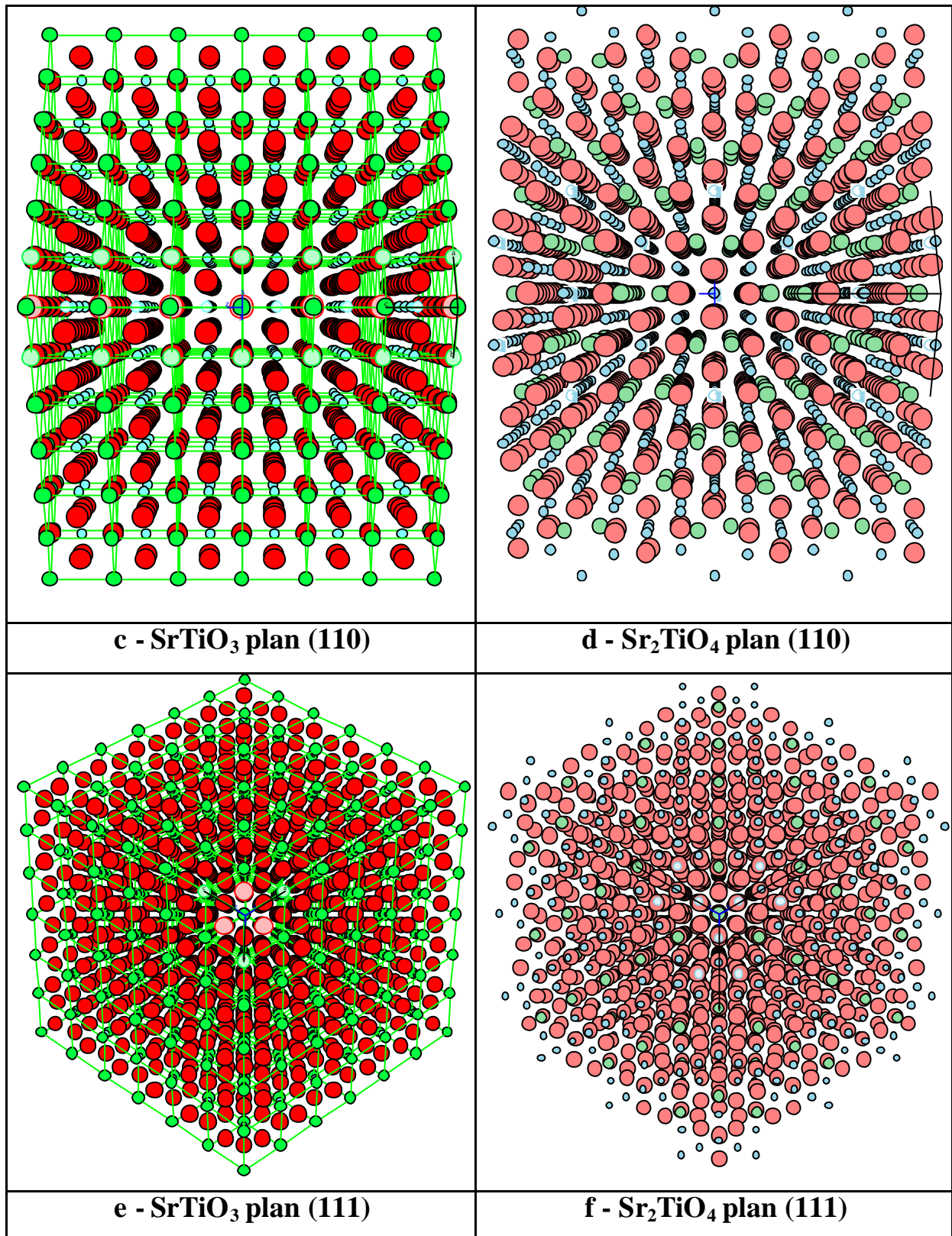


Figure V- 39 : Plans (100) a) SrTiO₃ b) Sr₂TiO₄ et plans (110) c) SrTiO₃ et d) Sr₂TiO₄ et plans (111) e) SrTiO₃ et f) Sr₂TiO₄ simulés par le logiciel CARINE. Les atomes en rouge, bleu et en vert correspondent respectivement aux atomes d'oxygène, de titane et de strontium.

Le tableau 16 regroupe la succession des atomes rencontrés dans les différentes couches des plans correspondants.

Tableau 16 - Succession d'atomes composant chaque couche des plans (100) et (110) des structures SrTiO₃ et Sr₂TiO₄ (les Ti ne sont pas pris en compte dans les rangées atomiques du plan (100) de Sr₂TiO₄, car ils sont superposés aux O).*

Plans	SrTiO ₃	Rangées atomiques du plan concerné	Sr ₂ TiO ₄
(100)	Sr-O-Sr-O	1 ^{ère}	*Sr- Sr
	O-O-O-O	2 ^{ème}	*O-O-O-O
(110)	O-Ti-O-Ti	1 ^{ère}	O-Ti-O-Ti
	O - O	2 ^{ème}	Sr-O-Ti-O-Sr

Pour passer de la phase SrTiO₃ à la phase Sr₂TiO₄, il suffit d'insérer des atomes de Sr dans les plans (100) et (110) de la phase SrTiO₃, ceci est en accord avec la RBS-C où les défauts de type 2 sont identifiés comme des atomes de Sr en position interstitielle.

Si on regarde le plan (111), on constate que les atomes dans Sr₂TiO₄ ne sont pas bien alignés comparés au plan (111) du SrTiO₃. Ceci est en accord avec la RBS-C où l'on trouve un fort taux de décanalisation des défauts dans le plan (111), et des taux de décanalisation plus faibles pour les plans (100) et (110).

Le réarrangement du désordre induit par irradiation dans SrTiO₃ tend vers une phase thermodynamiquement plus stable : Sr₂TiO₄ et TiO₂. L'évolution du désordre sous irradiation d'ions plomb peut être schématisée par une migration des atomes de Sr. En effet, les liaisons Sr-O sont plus faibles que les liaisons Ti-O. Donc, les atomes de Sr vont pouvoir migrer plus facilement, de manière à réaliser une énergie potentielle du système la plus faible possible, c'est-à-dire suivant la structure Sr₂TiO₄.

II - Lames minces de SrTiO₃

Les résultats de microscopie ne sont pas directement comparables aux expériences de XAS et RBS-C, car dans le cas de la MET il y a 2 surfaces libres dans la zone observée ce qui peut favoriser la relaxation des contraintes. Ceci peut changer notablement le réarrangement des atomes.

REFERENCES :

- [1] White C. W., Boatner L. A., Sklad P. S., McHargue C. J., Rankin J., Farlow G. C. and Aziz M. J., Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 32 (1988) 11-22, "Ion implantation and annealing of crystalline oxides and ceramic materials".
- [2] Rankin J., McCallum J. C. and Boatner L. A., J. Mater. Res. Vol 7, n°3, (1992),717-724, "The effect of annealing environments on the epitaxial recrystallization of ion-beam-amorphized SrTiO₃".
- [3] Simpson T. W., McCallum J. C. and Boatner L. A., J. Appl. Phys. 76, 5, (1994), 2711-2718, "Hydrogen catalyzed crystallization of strontium titanate".
- [4] Quéré Y., J. Nucl. Mat., 53, (1974), 262, "Energy dependence of dechanneling."
- [5] Salama M., Tanaka T., Yamaguchi T., Tanabe K., Surf. Sci. Let, 227 (1990)100-104, "EXAFS/XANES study of titanium oxide supported on SiO₂: a structural consideration on the amorphous state."
- [6] Waychunas G. A., Am. Min, Vol 72 (1987) 89-101, "Synchrotron radiation XANES spectroscopy of Ti in minerals: effects of Ti bonding distances, Ti valence, and site geometry on absorption edge structure."
- [7] Mustre de Leon J., Rehr J.J., Sabinski S.I., Albers R.C., Phys. Rev. B 44 (1991) 4146-4156, "Ab initio curved-wave X-ray-absorption fine structure."
- [8] Ankudinov A. L. and Rehr J.J., Phys. Rev. B, 62 (2000), 2437, "Theory of solid-state contributions to the x-ray elastic scattering amplitude."
- [9] Stern E.A., Newville M., Ravel B., Yacoby Y., Haskel D., Physica B 208&209 (1995) 117.
- [10] Michalowicz A., Logiciels pour la chimie, Ed. Soc. Française de Chimie, Paris 1991, 102
- [11] Ca.R.Ine Cristallographie, Boudias C., Monceau D.,(1989-1994)
- [12] Hirota K., Hill J. P., Shapiro S. M. and Shirane G., Phys. Rev. B, Vol 52, N° 18 (1995) 13195-13205., " Neutron- and x-ray-scattering study of the two length scales in the critical fluctuations of SrTiO₃."
- [13] Smithells Metals Reference Book (1983), Eds Brandes E.A
- [14] Morniroli J. P., Lab. Métall. Phys. Génie des Mat., UMR CNRS 8517
- [15] Bernas H., Ruault M. O. and Ping Zheng, *Crucial Issues in Semiconductor Materials and Processing Technologies*, (1992) Eds. Coffa et al., 459-464.

Chapitre VI - Modélisation du niveau de désordre dans SrTiO₃.

Compte tenu des résultats des chapitres IV et V, dédiés respectivement à l'étude de la création et de la guérison des défauts, il est en principe possible de suivre le niveau y de désordre dans la matrice de SrTiO_3 . Cependant, nous avons montré qu'il existait au moins deux types de défauts qui se recuient selon des cinétiques différentes, ce qui rend d'autant plus difficile la modélisation que nous n'avons pas pu déterminer clairement s'il existait une filiation ou non entre ces deux types de défauts. Malgré cela nous pourrions, dans un premier temps, établir l'équation différentielle gouvernant la fraction désordonnée, y , en fonction du temps, du débit de dose et de la température de stockage d'une matrice SrTiO_3 contenant des actinides. Puis, nous donnerons des applications de cette équation, en considérant un dopage en actinides tétravalents et trivalents pour la matrice de titanate de strontium. Enfin, nous présenterons une expérience effectuée à l'échelle de temps du laboratoire, qui permet de savoir si le deuxième type de défaut s'accumulerait lors d'un stockage de déchets nucléaires malgré sa faible vitesse de recuit.

A - Etablissement de l'équation différentielle gouvernant l'évolution du désordre au cours du stockage.

Il est très important, dans le cas d'un stockage, de prédire l'amorphisation de la matrice. Pour connaître l'évolution du désordre dans la matrice SrTiO_3 , on peut écrire une équation différentielle qui reflète la compétition entre le taux de création du désordre et le taux de guérison des défauts dans cette matrice.

I - Création du désordre

Dans le chapitre IV, nous avons montré que la création du désordre dans SrTiO_3 suit le modèle de recouvrement de cascades. L'évolution avec la dose de la fraction désordonnée y est donnée par l'équation différentielle (IV-3) qui s'écrit [1]:

$$dy_{\text{création}} = \left\{ V_1(T) + V_0^m(T) D^{m-1} / (m-1)! \sum_{k=0}^{m-1} [V_0^k(T) D^k / k!] \right\} (1-y) dD$$

Nous avons vu dans le chapitre IV que nous pouvons modéliser la création du désordre jusqu'à des températures de 60°C. Au-delà, l'amorphisation n'est plus totale grâce à un recuit par ions lourds activé thermiquement. Comme nous n'avons pas pu déterminer les paramètres de ce recuit en fonction de la température, à cause d'un changement de nature des défauts qui apparaît dès 120°C, nous ne pouvons pas modéliser l'évolution du désordre pour des températures > 60°C.

Comme l'effet de flux est un paramètre important qui influence la création du désordre, les modélisations que nous avons réalisées surestiment probablement le désordre car, en conditions de stockage, le flux sera au moins 1000 fois plus faible que notre bas flux, ce qui peut diminuer fortement les paramètres de création du désordre.

II - Recuit des défauts

La caractérisation des défauts par leur vitesse de recuit a pu être obtenue dans le chapitre V grâce aux diagrammes d'Arrhenius que nous avons pu déterminer expérimentalement et dont les vitesses peuvent s'écrire : $v(T) = F_0 \exp(-E_a / kT)$

Dans le chapitre V, nous avons déterminé les énergies d'activation et les fréquences de saut des différents défauts que nous avons pu observer. Les défauts de type 1 se recuisent avec une vitesse qui dépend du niveau de désordre mais ne dépend pas du flux utilisé pour créer le désordre. En revanche, les défauts de type 2 se recuisent avec une vitesse indépendante du flux utilisé et du taux initial d'endommagement.

III - Modélisation de l'évolution du désordre dans des conditions de stockage.

Le taux d'endommagement d'une matrice dopée en actinides dans des conditions de stockage est gouverné par 2 processus : la création du désordre, générée par les reculs α provenant de la décroissance α et son recuit (thermique et par ion lourd). Si un colis est dopé à 10 % en poids d'un élément actinide, le nombre cumulé de déplacements atomiques sera environ 40 fois plus élevé que la dose d'amorphisation à température ambiante, et encore 25 fois plus important à 60°C. Au début du stockage, une forte température provenant du fort taux de décroissance alpha peut faciliter l'auto guérison de la matrice [2]. Ensuite, la température va diminuer avec l'activité radioactive. Paradoxalement, c'est peut-être à ce stade que la matrice perovskite pourrait présenter le désordre le plus grand et donc risquer de perdre une partie de ses capacités de rétention. En effet, à ce moment, à cause de la baisse de température, la vitesse de recuit du désordre peut devenir plus faible que celle de la création des défauts.

Pour suivre précisément la fraction de désordre pendant le stockage, il sera nécessaire de prendre en compte l'évolution de la température et de la radioactivité en fonction du temps. Actuellement, l'évolution de la température dans un site de stockage, au sein d'un colis, n'est pas bien déterminée. En conséquence, lors de nos modélisations, la température de stockage sera prise constante au cours du confinement.

En considérant les défauts comme indépendants, la fraction désordonnée y , dans un colis dopé en actinides est gouvernée par la compétition entre les taux de création et de guérison du désordre. Donc, l'évolution du désordre dy dans SrTiO_3 pendant un intervalle de temps dt est obtenue en écrivant :

$$dy = dy_{\text{création}} - y.v(T).dt \quad (\text{VI-1})$$

$$dy = \left\{ V_1(T) + V_0^m(T)D^{m-1}/(m-1)! \sum_{k=0}^{m-1} [V_0^k(T)D^k / k!] \right\} (1-y)dD - y.v(T)dt \quad (\text{VI-2})$$

L'équation VI-2, qui peut s'intégrer numériquement, présente un terme de création de désordre du matériau dépendant de la dose. Cette dépendance complique la résolution de cette équation puisque du fait du recuit, nous obtenons un nouveau désordre plus faible et pour tenir compte de la création réelle du désordre en ce point, il faudrait corriger la dose pour calculer le nouveau désordre en prenant une pseudo variation de dose négative.

Ce modèle étant assez complexe, nous pouvons tourner cette difficulté pour 2 raisons : jusqu'à 5 % de désordre, celui-ci varie linéairement avec la dose d'irradiation et compte tenu de la grande vitesse de recuit du défaut de type 1, nous pouvons espérer rester à des niveaux de désordre assez faibles. Dans ces conditions, nous pouvons utiliser le modèle de l'impact direct [2-4] dont l'équation différentielle est donnée par :

$$\frac{dy}{dt} = V_0(T)(1-y)\frac{dD}{dt} - y.F_0 \exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right) \quad (\text{VI-3})$$

Cette équation différentielle est résolue numériquement en utilisant la méthode de Runge Kutta à l'ordre 2 [5].

B - Application du modèle au titanate de strontium

Les dopants utilisés pour modéliser l'évolution du désordre sont des actinides tétravalents comme le Pu et trivalents comme l'Am; de ce fait, il faut considérer des formules chimiques de perovskites de la forme : $\text{Sr}_{1-2x} \text{An}_x \text{TiO}_3$ et $\text{Sr}_{1-x} \text{An}_x \text{Ti}_{1-x} \text{Al}_x \text{O}_3$, respectivement [6-7] (cf Chap I).

I - Décroissance radioactive

Les actinides que nous avons considérés comme dopants de la matrice SrTiO_3 sont le plutonium et l'américium qui sont les produits majoritaires obtenus lors de la combustion d'uranium enrichi à 3,5 % dans un REP 900 avec un taux de combustion de 33 GWj/t [8]. La composition massique des différents isotopes obtenus en plutonium et américium lors d'un inventaire effectué 3 ans après le déchargement du réacteur est donnée suivant:

Plutonium :

1,58 %	^{238}Pu (87,7 ans) ($E\alpha = 5,5$ et $5,456\text{MeV}$)----- \rightarrow	^{234}U ($2,45.10^5$ ans)
58,68 %	^{239}Pu (24100 ans) ($E\alpha = 5,157$ et $5,144\text{MeV}$)----- \rightarrow	^{235}U ($7,1.10^8$ ans)
22,63 %	^{240}Pu (6569 ans) ($E\alpha = 5,168$ et $5,124\text{MeV}$)----- \rightarrow	^{236}U ($2,34.10^7$ ans)
12,11 %	^{241}Pu (14,4 ans) ($E\alpha = 4,896\text{MeV}$) \rightarrow	^{237}U (β^- 6,75 jours) \rightarrow ^{237}Np ($2,14.10^6$ ans)
5 %	^{242}Pu ($3,7.10^5$ ans) ($E\alpha = 4,901$ et $4,856\text{MeV}$)----- \rightarrow	^{238}U ($4,5.10^8$ ans)

Américium :

66 %	^{241}Am (432,2 ans) ($E\alpha = 5,486$ et $5,443\text{MeV}$)----- \rightarrow	^{237}Np ($2,14.10^6$ ans)
33 %	^{243}Am (7380 ans) ($E\alpha = 5,275$ et $5,233\text{MeV}$)----- \rightarrow	^{239}Np (β^- 2,355 jours)
	\rightarrow ^{239}Pu (24100 ans)----- \rightarrow	^{235}U ($7,1.10^8$ ans).

On peut donc considérer une filiation à deux corps, où l'activité spécifique $A_i(t)$ d'un isotope du radioélément s'écrit :

$$A_i(t) = \frac{dD_i}{dt} = x_i N_0 \frac{I_i}{I_{i+1} - I_i} [(2I_{i+1} - I_i) \exp(-I_i t) - I_{i+1} \exp(-I_{i+1} t)] \quad (\text{VI-4})$$

où λ_i et λ_{i+1} représentent respectivement les constantes de désintégration radioactive du père et du fils. N_0 représente la concentration initiale en actinide, elle est exprimée en nombre d'atomes par unité de volume.

L'activité totale est la somme des activités partielles de chaque isotope de l'élément considéré.

$$A(t) = \sum_i A_i(t) = \sum_i \frac{dD_i}{dt} = N_0 \sum_i x_i \frac{I_i}{I_{i+1} - I_i} [(2I_{i+1} - I_i) \exp(-I_i t) - I_{i+1} \exp(-I_{i+1} t)] \quad (\text{VI-5})$$

et la dose cumulée s'exprime :

$$D(t) = \sum_i (x_i \frac{N_0}{I_{i+1} - I_i} [(I_i - 2I_{i+1}) \exp(-I_i t) + I_i \exp(-I_{i+1} t)] + 2N_0 x_i) \quad (\text{VI-6})$$

Les différentes valeurs de concentrations en actinide utilisées pour les modélisations sont données dans le tableau 1, ainsi que les puissances initiales dégagées. Ces puissances sont calculées à partir de l'inventaire effectué 3 ans après le déchargement, soit :

$$P = N_0 \sum_i E \alpha_i \cdot x_i \cdot I_i \quad (\text{VI-7})$$

où $E\alpha_i$ est l'énergie moyenne des particules α du radioélément i et x_i le pourcentage isotopique du radioélément i .

En considérant par exemple l'ensemble des isotopes du plutonium, le ^{241}Pu représente 97% de l'activité totale du plutonium et au bout de 10 périodes soit 144 ans, son

activité aura diminué d'un facteur 1024 et l'essentiel de l'activité viendra du ^{238}Pu . Cependant, bien que l'activité soit réduite à 3% de celle de départ, il reste encore près de 90% des décroissances alpha à venir d'isotopes dont les périodes sont plus longues et nous ne pouvons pas considérer que le risque radiotoxique n'existe plus. C'est après la décroissance totale de l'isotope ^{241}Pu que le risque d'amorphisation pour SrTiO_3 est le plus grand, soit au bout de 144 ans, car la puissance dégagée est faible, de l'ordre de 3 W/L pour un dopage avec 10% en Pu comparée à la puissance initiale de 196 W (tableau 17). Nous ne connaissons pas actuellement l'arrangement des matrices contenant les déchets nucléaires à l'intérieur des fûts de stockage. Nous ne pouvons donc pas calculer les échauffements réels. En revanche, nous pouvons évaluer un échauffement minimum à partir de la puissance totale dégagée dans un fût et de sa surface d'échange avec l'extérieur. Si nous considérons un fût standard de l'Andra pour des déchets nucléaires de haute activité à vie longue dans du verre, ses dimensions sont de : $D = 0,43 \text{ m}$ et $h = 1,35 \text{ m}$. Cela correspond à une surface de 2 m^2 environ, avec un volume utile de 150L [9]. Si nous prenons un échange thermique de $12 \text{ W/m}^2/\text{°C}$ entre le fût et l'air ambiant, la différence de température entre la surface du colis et l'ambiante est voisine de 20°C avec 10% en masse de plutonium au bout de 145 ans. Compte tenu de la profondeur du puits de stockage qui est à environ 500 m sous terre, l'environnement du site de confinement pourrait atteindre une température de stockage aux alentours de 60°C . C'est pour cette raison que nous avons choisi de réaliser les modélisations à cette température.

Tableau 17 - Concentrations initiales N_0 selon le pourcentage massique d'actinides dopant SrTiO_3 .

Matrices	Actinide (An)	% An en poids	N_0 (An/cm ³)	Puissance (W/L)
$\text{Sr}_{0.92}\text{Am}_{0.08}\text{Al}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3$	Am	10	$1,35 \cdot 10^{21}$	41
$\text{Sr}_{0.96}\text{Am}_{0.04}\text{Al}_{0.04}\text{Ti}_{0.96}\text{O}_3$	Am	5	$6,58 \cdot 10^{20}$	20,5
$\text{Sr}_{0.976}\text{Am}_{0.024}\text{Al}_{0.024}\text{Ti}_{0.976}\text{O}_3$	Am	3	$3,9 \cdot 10^{20}$	12,3
$\text{Sr}_{0.992}\text{Am}_{0.008}\text{Al}_{0.008}\text{Ti}_{0.992}\text{O}_3$	Am	1	$1,29 \cdot 10^{20}$	4,1
$\text{Sr}_{0.84}\text{Pu}_{0.078}\text{TiO}_3$	Pu	10	$1,32 \cdot 10^{21}$	196
$\text{Sr}_{0.92}\text{Pu}_{0.04}\text{TiO}_3$	Pu	5	$6,51 \cdot 10^{20}$	98
$\text{Sr}_{0.95}\text{Pu}_{0.023}\text{TiO}_3$	Pu	3	$3,9 \cdot 10^{20}$	59
$\text{Sr}_{0.984}\text{Pu}_{0.0077}\text{TiO}_3$	Pu	1	$1,29 \cdot 10^{20}$	19,6

II - Modélisation du désordre à $T = 60\text{°C}$

II.1 - Paramètres de création du désordre

Nous rappelons que la modélisation de la création du désordre à 60°C réalisée à bas flux avec des ions plomb, a été simulée à l'aide du modèle D/CO [1] où 6 impacts sont

nécessaires pour faire basculer en amorphe le cristal. Dans ce cas, V_1 représente le volume correspondant au nombre d'atomes restant déplacés après une cascade dans une zone vierge et V_0 représente le volume dans lequel les atomes déplacés sont dispersés après une cascade. A bas niveau de désordre, il suffit de prendre uniquement le volume initial V_1 de création du désordre.

Les résultats expérimentaux sont obtenus en sections efficaces, et pour passer en volume, il convient de les multiplier par la largeur à mi-hauteur de la distribution des défauts créés par des ions plomb de 320keV donnée par SRIM, soit 57 nm (annexe A). Les résultats sont :

$$V_1(60^\circ\text{C}) = 1,2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3$$

Ce volume, déterminé avec des ions plomb de 320keV, peut être transposé au stockage en faisant l'hypothèse que ce volume est proportionnel au nombre de lacunes créées. En considérant des noyaux de reculs de masse 235 avec une énergie de l'ordre de 95keV, le logiciel SRIM calcule un nombre de lacunes de 1200. Pour des ions plomb de 320keV il en calcule 3500. Il existe un facteur 2,9 qui permet d'évaluer le volume endommagé par des noyaux de recul, soit :

$$V_1(60^\circ\text{C}) = 4,14 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$$

II.2 - Paramètre du recuit thermique

Nous allons utiliser les paramètres de recuit déterminés au chapitre V pour le premier type de défaut. Nous avons considéré les paramètres du recuit thermique pour des désordres relativement faibles, soit une énergie d'activation de 0,88eV et une fréquence de saut de $1,5 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$. Le deuxième type de défaut est caractérisé par $E_a = 0,72\text{eV}$ et $F_0 = 540\text{min}^{-1}$. Le terme de recuit du premier type R_1 (T) est déterminé par la vitesse de recuit à 60°C d'après la loi d'Arrhenius, il vient $R_1(60^\circ\text{C}) = 0,40\text{an}^{-1}$. Comme nous l'avons déjà mentionné, il n'est pas possible de simuler complètement le stockage, puisqu'il faudrait connaître à tout moment du désordre la proportion des défauts de type 1 et 2. Les modélisations ont été effectuées en ne considérant que le recuit des défauts de type 1.

II.3 - Résultats des modélisations en considérant uniquement le type 1 des défauts.

Toutes les modélisations sont réalisées pour une température de stockage de 60°C . La figure VI-1 représente les modélisations du niveau de désordre au cours du stockage avec comme dopant de l'américium et du plutonium avec 5%, 3% et 1 % en masse de la matrice SrTiO_3 . Les résultats sont reportés dans le tableau 18.

Tableau 18 - Résultats des simulations du niveau de désordre avec de l'américium et du plutonium pour une température de stockage de 60°C.

%An en poids	1		3		5	
	y max (%)	t max (an)	y max (%)	t max (an)	y max (%)	t max (an)
Am	0,15	15	0,45	15	0,72	15
Pu	0,6	6	1,8	6	3	6

où y max représente la fraction de désordre maximale (exprimée en pourcentage), atteinte dans la matrice au bout d'un temps t_{max} .

Nous constatons que, quelque soit la concentration pour un même radionucléide, le temps de montée reste le même. Si nous comparons les éléments, c'est toujours le plutonium qui possède le niveau de désordre le plus élevé compte tenu de ses périodes radioactives plus courtes que celles de l'américium.

Pour une température de stockage de 60°C, le désordre restera faible. Dans le cas où cette matrice posséderait une propriété de recuit thermique très rapide, nous avons aussi considéré une température de stockage de 40°C.

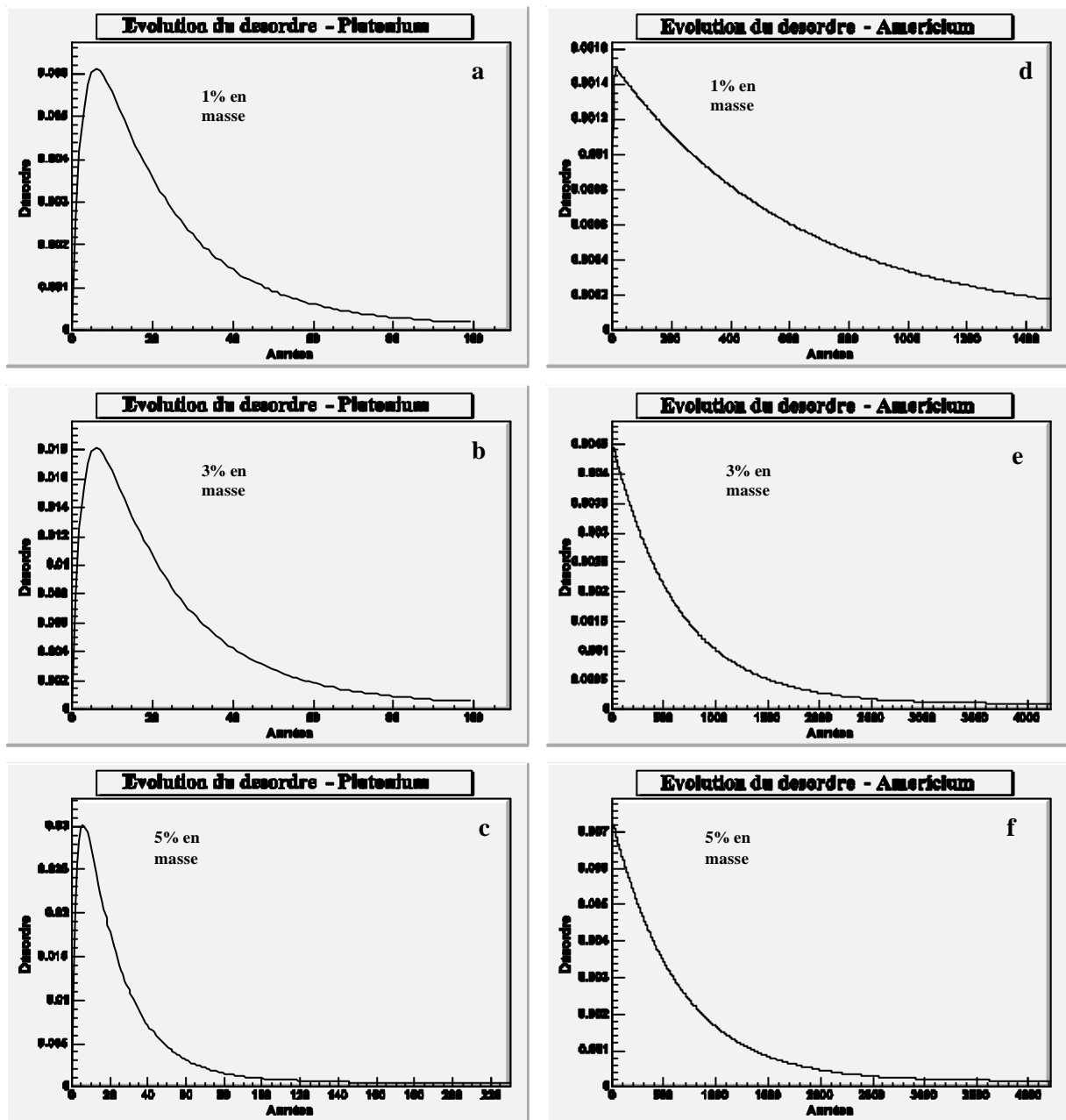


Figure VI-1 : Simulations de l'évolution du désordre de $SrTiO_3$ à $T = 60^\circ C$ pour des concentrations massiques de plutonium de (a) 1%, (b) 3%, (c) 5% et d'américium de (d) 1%, (e) 3%, (f) 5%.

III - Modélisation du désordre à $T = 40^\circ C$.

Pour cette température de stockage, nous n'avons pas les paramètres expérimentaux liés à la création du désordre, cependant nous pouvons interpoler les résultats obtenus pour $T = 25^\circ C$ et $T = 60^\circ C$ (Ch IV, tableaux 1 et 2). Nous pouvons considérer que dans cette plage de température comprise entre 25 et $60^\circ C$, les paramètres de création du désordre évoluent

linéairement avec la température. Le volume V_1 calculé par interpolation linéaire à $T = 40^\circ\text{C}$ est : $V_1(40^\circ\text{C}) = 4,6.10^{-21} \text{ cm}^3$

Les résultats sont consignés dans le tableau 19.

Le paramètre de recuit des défauts de type 1 est égal à $R_1(40^\circ\text{C}) = 0,056 \text{ an}^{-1}$.

Tableau 19 - Résultats des simulations du niveau de désordre avec de l'américium et du plutonium pour une température de stockage de 40°C .

%An en poids	1		3		5	
	y max (%)	t max (an)	y max (%)	t max (an)	y max (%)	t max (an)
Am	1,1	60	3	60	5	60
Pu	2,5	20	7,5	20	12	20

L'effet de la température est important puisque, si nous comparons les résultats avec ceux obtenus à $T = 60^\circ\text{C}$, les niveaux de désordre sont nettement plus élevés. La température de recuit influe aussi sur le temps de montée pour atteindre le désordre maximal.

Ces simulations montrent que le type 1 ne s'accumulera pas car il possède une durée de vie très courte. Etudions maintenant le comportement des défauts de type 2 qui à $T = 60^\circ\text{C}$ ont une vitesse de recuit d'environ 250 fois plus faible que pour le type 1 (figure VI-2).

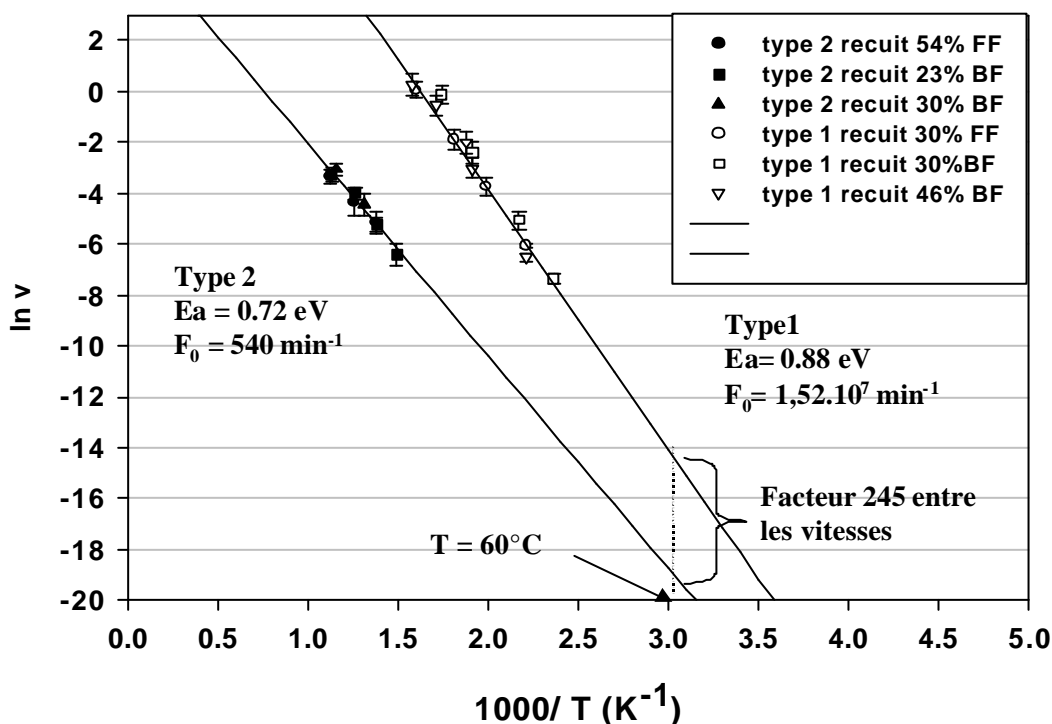


Figure VI-2 : Diagramme d'Arrhenius avec les droites de recuit de type 1 et du type 2.

IV - Etude de l'évolution des défauts de type 2

Nous avons vu que, dans les conditions vraisemblables de stockage, le défaut de type 1 se recuit assez rapidement et ne s'accumule jamais suffisamment pour détériorer la capacité de rétention d'une matrice SrTiO₃. En revanche, compte tenu des limitations expérimentales, le recuit des défauts de type 2 n'a pu être étudié que sur une plage de température restreinte. De ce fait, l'extrapolation de la droite d'Arrhenius vers 60°C n'est pas très précise. Cependant, il semble bien que, dans de nombreuses conditions de stockage son recuit thermique soit trop lent. En effet, si nous effectuons une modélisation de ce type de défaut, nous trouvons une amorphisation complète du matériau. La réalité étant probablement plus complexe, nous avons fait une expérience pour reproduire, à l'échelle de temps du laboratoire, l'évolution du désordre créé par irradiation dans SrTiO₃ au cours du stockage. Pour cela, nous avons réalisé une expérience dont le principe est le suivant : nous effectuons une première irradiation avec des ions Pb de 320keV et un flux de $1,5 \cdot 10^{11}$ Pb/cm²/s, pour créer le niveau de désordre souhaité. Ce niveau est contrôlé à l'aide de la RBS-C. Nous effectuons alors un recuit pour éliminer totalement les défauts de type 1: nous avons choisi pour cela un recuit de 30 minutes à 350°C. Dans ces conditions, seuls 2% des défauts de type 2 sont recuits. L'efficacité de ce recuit est vérifiée par RBS-C avant d'effectuer un nouveau cycle irradiation-recuit. Pour limiter les temps de refroidissement après chaque recuit, les irradiations et les mesures par RBS ont été faites à une température de 60°C.

L'évolution du désordre en fonction des doses d'ions Pb est reportée sur la figure VI-3. Une première irradiation de $3 \cdot 10^{13}$ Pb/cm², a été suivie d'un recuit, puis d'une deuxième irradiation à la même dose, suivie elle même d'un nouveau recuit. Nous arrivons ainsi à un niveau de désordre après recuit voisin de 10%. Nous avons ensuite effectué 5 irradiations à la dose de 10^{13} Pb/cm², en mesurant à chaque fois par RBS-C le niveau de désordre après chaque irradiation et chaque recuit. Nous avons ensuite effectué 10 irradiations à cette même dose en mesurant seulement le désordre après recuit. Nous avons ensuite fait 5 irradiations supplémentaires en omettant 2 mesures de désordre après recuit, soit une dose cumulée de $26 \cdot 10^{13}$ Pb/cm², ce qui représente plus de 2,5 fois la dose d'amorphisation à 60°C à bas flux ($7,5 \cdot 10^9$ Pb/cm²/s).

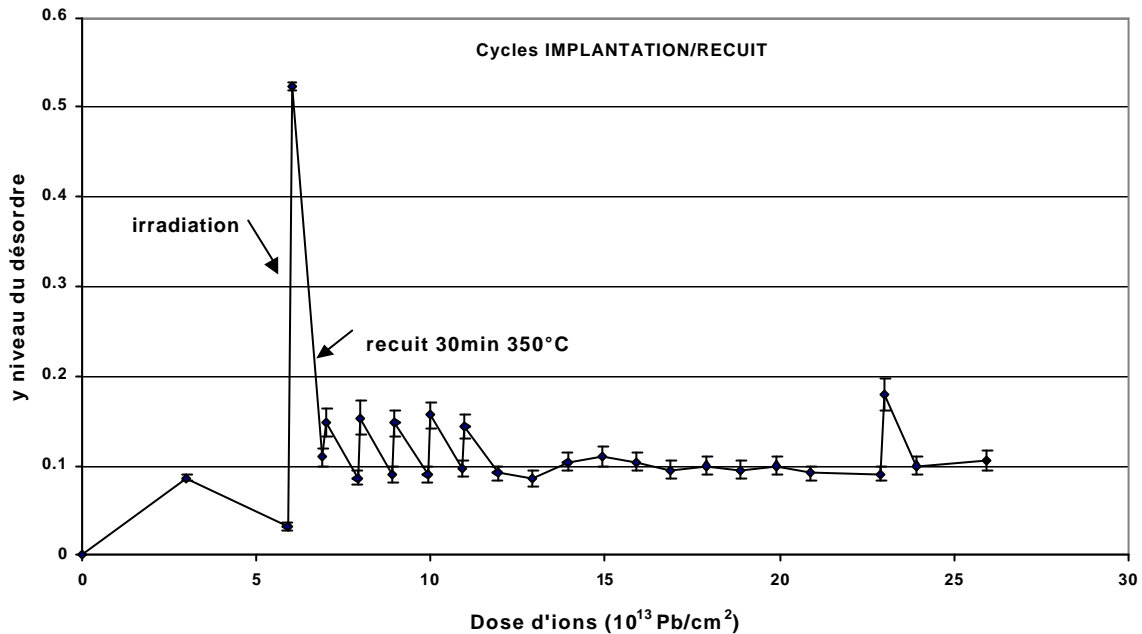


Figure VI-3 : Evolution du désordre en fonction de la dose d'ions plomb.

En conséquence, après chaque étape de recuit, il devrait rester 98% du type 2 qui pourrait donc s'accumuler en fonction du temps, et conduire à une phase amorphe. Mais cette expérience a montré que tous les niveaux de désordre après recuit plafonnaient autour de 10% de désordre et ce, jusqu'à la fin de l'expérience.

V - Discussion

Les études de recuit thermique du désordre produit dans SrTiO_3 par des ions plomb simulant les reculs α ont montré l'existence d'au moins deux types principaux de défaut. La vitesse de recuit du premier type pour de faibles niveaux de désordre est caractérisée par $E_a = 0,88\text{eV}$ et $F_0 = 1,5 \cdot 10^7 \text{ min}^{-1}$. En utilisant ces données et la création du désordre qui est liée au taux de décroissance α , il est possible de modéliser le niveau de désordre en fonction du temps du stockage. Nous constatons ainsi que la vitesse de recuit de ce défaut est telle que les niveaux de désordre atteints restent trop faibles pour réduire la capacité de rétention de la matrice. En effet, pour ce type de défaut, en supposant une température de 40°C seulement, le désordre maximum n'atteint que 12% pour une concentration de 5% de plutonium. En pratique, compte tenu de la puissance volumique, la température sera nettement supérieure et le désordre beaucoup plus faible.

Si maintenant, nous considérons le défaut de type 2, sa vitesse de recuit est environ 250 fois plus faible que celle du type 1. Si nous appliquions directement la simulation, nous

trouverions une amorphisation totale du matériau. Cependant, l'expérience des cycles irradiation-recuit a montré que le type de défaut 2 ne s'accumulait pas. Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence d'un recuit par les ions plomb déjà mis en évidence par l'existence de plateaux de désordre aux températures supérieures ou égales à 100°C. Suivant le radionucléide introduit dans la matrice, le temps de montée du désordre pour atteindre le maximum varie selon les périodes des isotopes constituant ce dernier. En revanche, il ne dépend pas de sa concentration initiale.

REFERENCES

- [1] Soulet S., Chaumont J., Sabathier C., Krupa J. C., in Mat. Res. Soc. Vol 17, N° 1, (2002) 9-13, "Irradiation disorder creation in SrTiO₃."
- [2] Soulet S., Chaumont J., Krupa J., Carpéna J., M. O. Ruault, J. Nucl. Mat. 289 (2001) 194-198, "Determination of the defect creation mechanism in fluoroapatite".
- [3] Chaumont J, Soulet S., Krupa J., Carpéna J., J. Nucl. Mat. 301 (2002) 122-128, "Competition between disorder creation and annealing in fluoroapatite nuclear waste forms"
- [4] Soulet S., Carpéna J., Chaumont J, Krupa J., M. O. Ruault, J. Nucl. Mat. 299 (2001) 227-234, "Determination of the defect creation mechanism in the mono-silicated fluoroapatite. Disorder modeling under repository conditions."
- [5] Bass J., Cours de Mathématiques, Tome II, Masson (1978)
- [6] Sato T., Yamazaki S., Yamashita T., Matsui T. and Nagasaki T. ; J. Nucl. Mat. 294 (2001) 135-140, "Enthalpy and heat capacity of (Ca_{1-x} Pu_x)TiO₃ (x=0 and 0.20)"
- [7] Mitamura H., Matsumoto S., Tsuboi T., Vance E. R., Begg B. D. and Hart K. P., Mat. Res. Soc. Symp, 2 (1995) 1405-1412, "Alpha-decay damage of Cm-doped perovskite."
- [8] "Le dossier des déchets nucléaires", éd. R. Turlay, Les Editions de Physique, 1997.

Conclusion

Le problème rencontré dans l'incorporation d'actinides dans une matrice cristalline est leur désintégration, qui consiste en l'émission d'une particule alpha et d'un noyau de recul qui crée la majorité des déplacements atomiques. Ils peuvent occasionner de sérieuses lésions dans le matériau si ce dernier ne possède pas de mécanismes de guérison.

Le but poursuivi au cours de cette thèse est l'étude systématique des effets d'irradiation dus à la décroissance alpha dans des matrices potentielles de confinement des actinides et en particulier dans une perovskite : le titanate de strontium. Notre but a été de modéliser l'évolution du désordre au cours du stockage pour contrôler si une dégradation importante de ses capacités de rétention ne risquait pas de se produire. Le choix de cette matrice s'est dessiné à partir des résultats obtenus sur le SYNROC et des analogues naturels. Pour notre part, nous nous sommes focalisés sur l'effet du noyau de recul, plutôt que sur celui de la particule alpha, tout en ayant conscience des effets que peut engendrer l'accumulation d'hélium dans le réseau cristallin.

Dans un premier temps, nous avons étudié la création du désordre dans la matrice SrTiO_3 sous irradiation d'ions plomb en le mesurant par RBS-C. Nous avons montré que cette matrice se désordonnait suivant le modèle de recouvrement de cascades et qu'elle était très sensible au flux d'ions plomb utilisé pour créer le désordre. De plus, nous avons montré que pour des températures d'irradiation supérieures ou égales à 100°C , le matériau ne s'amorphisait plus en réduisant le flux d'ions plomb à $7,5 \cdot 10^9 \text{ Pb/cm}^2/\text{s}$, ce qui représente encore plus de mille fois le flux que subiront les matrices en conditions du stockage. A partir de ces expériences, nous avons extrait les paramètres de la création du désordre de SrTiO_3 . Nous avons mis en évidence une ambivalence des ions plomb, qui peuvent aussi bien créer du désordre dans les zones cristallines que produire un recuit dans des zones partiellement désordonnées. Malheureusement, nous n'avons pas pu quantifier ce recuit à cause d'un changement de nature des défauts qui se produit vers 120°C .

Dans un second temps, nous avons étudié le recuit thermique de SrTiO_3 pour différents taux d'endommagement. Nous avons mis en évidence l'existence d'au moins deux stades de recuit. Dans le premier stade, caractérisé sur une plage de température allant de 180°C à 350°C , la vitesse de recuit dépend du niveau d'endommagement de la matrice, et du rapport surface/volume des zones endommagées. Un deuxième stade de recuit déterminé sur un domaine de température allant de 400 à 600°C montre une énergie d'activation et une fréquence de saut plus faibles que pour le premier stade de recuit. Des expériences par microscopie électronique en transmission ont révélé que le premier type de défaut pourrait correspondre à des zones amorphes qui, pour une température de 300°C relaxeraient leurs

contraintes. De plus, pour une température de 670°C, et à l'exception de quelques boucles de dislocations, la recristallisation du matériau est totale. Le second type de défaut a été caractérisé par RBS-C. Ces défauts sont concentrés dans le plan (111) et ils correspondent à des atomes de Sr en position interstitielle. Ce résultat est conforté par les expériences XAS, qui ont montré que dans l'échantillon "amorphe" analysé, l'ordre local dans ce matériau tendait vers la phase Sr_2TiO_4 . Ce résultat a été confirmé par XRD, où le diffractogramme obtenu pour l'échantillon « amorphe » montre une raie de diffraction du Sr_2TiO_4 ainsi qu'une raie de SrTiO_3 avec des raies intermédiaires pouvant correspondre à différentes distorsions entre ces 2 phases. Nous avons pu donner une première réponse sur la nature de l'amorphe pour ce matériau irradié.

A partir des paramètres de création et de recuit du désordre, nous avons pu simuler l'évolution du désordre dans SrTiO_3 pour une température de stockage constante et différentes concentrations massiques d'actinides. Nous avons pu montrer que dans ce matériau les mécanismes de recuit sont assez efficaces pour maintenir la fraction de désordre à quelques % seulement.

Cependant, pour obtenir des modélisations plus complètes sur l'évolution du désordre, il faudrait prendre en compte la variation de la température au cours du stockage. L'identification par XAS de la nature du désordre au cours des irradiations permettrait de savoir comment les différents défauts évoluent en fonction du taux d'endommagement dans le matériau. De plus une étude de la lixiviation de SrTiO_3 pour différents taux d'endommagement serait nécessaire afin de connaître l'influence d'un désordre partiel sur la stabilité chimique de cette matrice.

En parallèle, nous avons travaillé sur le phosphate diphosphate de thorium pour lequel, jusqu'à présent aucune étude du désordre en fonction de la dose d'irradiation n'avait été réalisée. Les premiers résultats obtenus montrent l'apparition d'un premier anneau diffus correspondant au désordre sur les liaisons P-O. Un second anneau diffus apparaît au détriment du premier, qui correspond plutôt au désordre des liaisons Th-O.

Ce travail préliminaire sur le PDT permet de mieux appréhender les futures expériences de création et de recuit du désordre à mener sur ce matériau. Le problème majeur rencontré pour étudier le PDT a été la préparation des échantillons, compte tenu des problèmes de radioprotection. Pour des conditions optimales d'observation en MET, il faudrait préparer l'échantillon dans un laboratoire dit "chaud". En parallèle de l'étude de la création du désordre, des études de recuit thermique et par alpha devraient être réalisées. Pour caractériser le désordre dans le PDT, des études par XAS devraient être menées.

Enfin, ce travail systématique de l'étude de la création et du recuit du désordre peut être appliqué à d'autres matrices potentielles pour le stockage comme les monazites, qui possèdent des analogues naturels ayant contenu des quantités d'uranium et de thorium importantes tout en conservant un état cristallin. De plus, ce matériau étant une structure phosphatée, il faudrait vérifier s'il possède un recuit par alpha. Ce type d'étude pourrait être appliquée aux zirconolites et aux monazites.

ANNEXE A : Autres Matrices de confinement

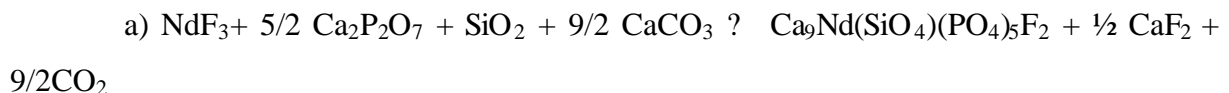
Le sujet principal de mon travail de thèse était l'étude du titanate de strontium en tant que matrice de confinement d'actinides. Cependant, il était aussi prévu que je fasse deux études complémentaires :

- la première sur la britholite étudiée par S. Soulet pour déterminer l'activation thermique du recuit par dépôt d'énergie électronique qui agit dans ce matériau.
- la seconde était une étude préliminaire des effets d'irradiation sur le phosphate diphosphate de thorium (PDT).

Ces deux matériaux étant uniquement sous forme de frittés, la technique par RBS-C n'a pas pu être utilisée et c'est la MET couplée avec l'implanteur IRMA qui a permis de suivre l'évolution du désordre par la mesure de l'intensité de l'anneau diffus.

Etude de la britholite

Les échantillons de britholite peuvent être synthétisés par frittage réactif selon 2 modes différents :



Les échantillons sur lesquels j'ai travaillé ont été synthétisés à Cadarache suivant la réaction b [1-4]. Ils ont été amincis pour être observables en MET, en suivant la préparation décrite au chapitre III.C.II.2.1, utilisant le dimpler et l'érosion ionique. Ensuite, des irradiations successives de $10^{13}\text{Pb}/\text{cm}^2$ suivies par des clichés de diffraction ont été réalisées à température ambiante jusqu'à une dose cumulée de $26 \cdot 10^{13}\text{Pb}/\text{cm}^2$. Le dépouillement de cette expérience est décrit ci-dessous.

Obtention du signal en MET

L'anneau diffus apparaît sur un fond généré par les interactions inélastiques des électrons (figure A-1a). Ce bruit de fond varie rapidement avec la distance radiale. Pour le soustraire nous choisissons de part et d'autre du pic de l'anneau diffus deux larges intervalles, afin d'ajuster par la méthode des moindres carrés une fonction pouvant décrire sa variation (figure A-1b). Un bon accord expérimental est obtenu en ajustant une fonction somme de deux exponentielles et d'une constante. La soustraction du bruit de fond permet d'obtenir la distribution radiale de l'intensité de l'anneau diffus qui peut être simulée à l'aide d'une gaussienne (figure A-1c). L'intensité maximum de l'anneau diffus est donnée par la moyenne

des intensités maximales mesurées sur 4 directions radiales. Les intensités maximales pour chaque dose d'irradiation, sont normalisées par rapport à l'intensité moyenne correspondant à l'amorphisation totale obtenue en fin d'expérience. Les incertitudes introduites par la soustraction du bruit de fond, la mesure du courant d'électrons et l'orientation cristalline sont prises en compte dans les barres d'erreur associées à cette valeur moyenne. Seules les erreurs sur l'épaisseur de l'échantillon dans la zone sélectionnée pour la diffraction ne sont pas considérées. Il est à noter que la zone sélectionnée étant très petite ($<1 \mu\text{m}$), une erreur sur la position de l'échantillon par rapport au diaphragme de sélection d'aire ne modifie pas significativement la quantité d'électrons ayant subi des interactions inélastiques.

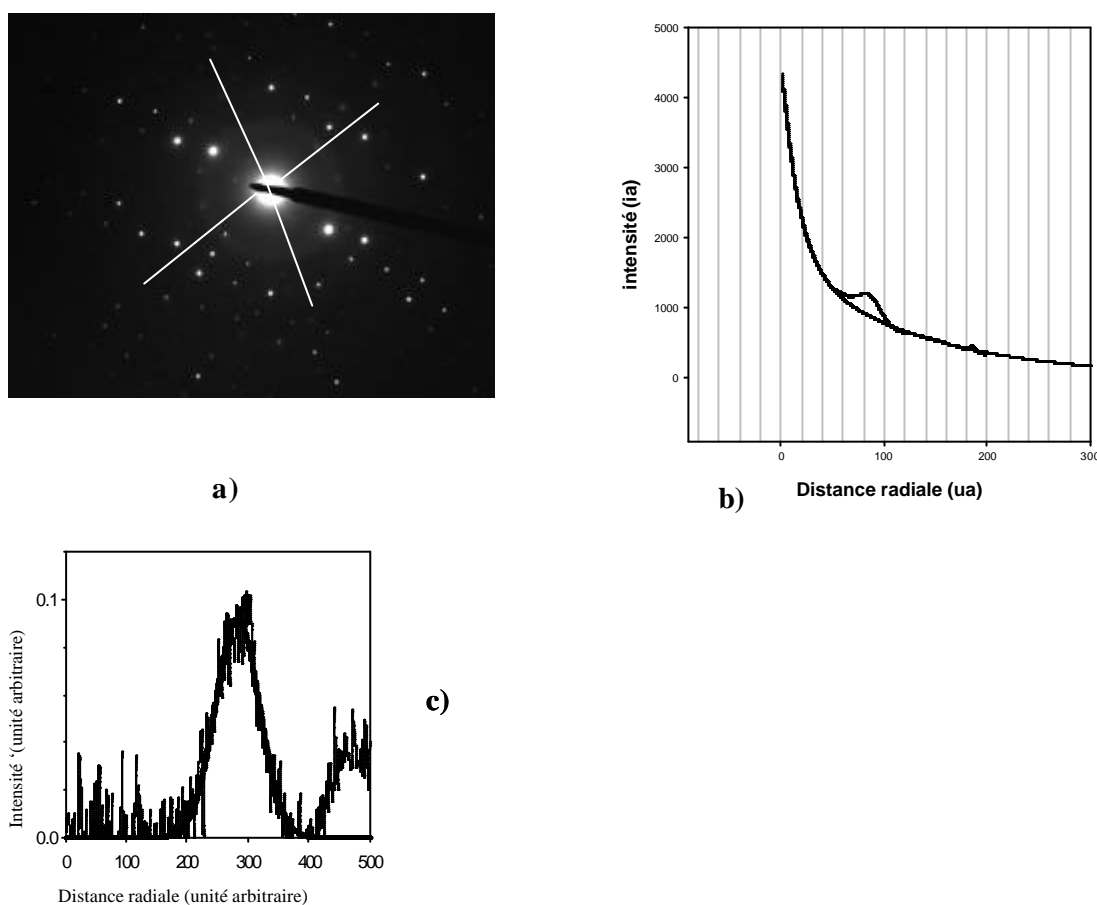


Figure A-1 : (a) Cliché de diffraction de la britholite pour une dose de $3.10^{13} \text{ Pb/cm}^2$. 4 directions radiales sont matérialisées pour mesurer l'intensité de l'anneau, (b) Profil d'intensité de l'anneau diffus (c) Distribution de l'anneau diffus après soustraction du bruit de fond et ajustement d'une gaussienne pour déterminer l'intensité maximale.

Résultats

Sur la figure A-2 est présentée le résultat de l'évolution du désordre de la britholite de formule $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)\text{F}_2$.

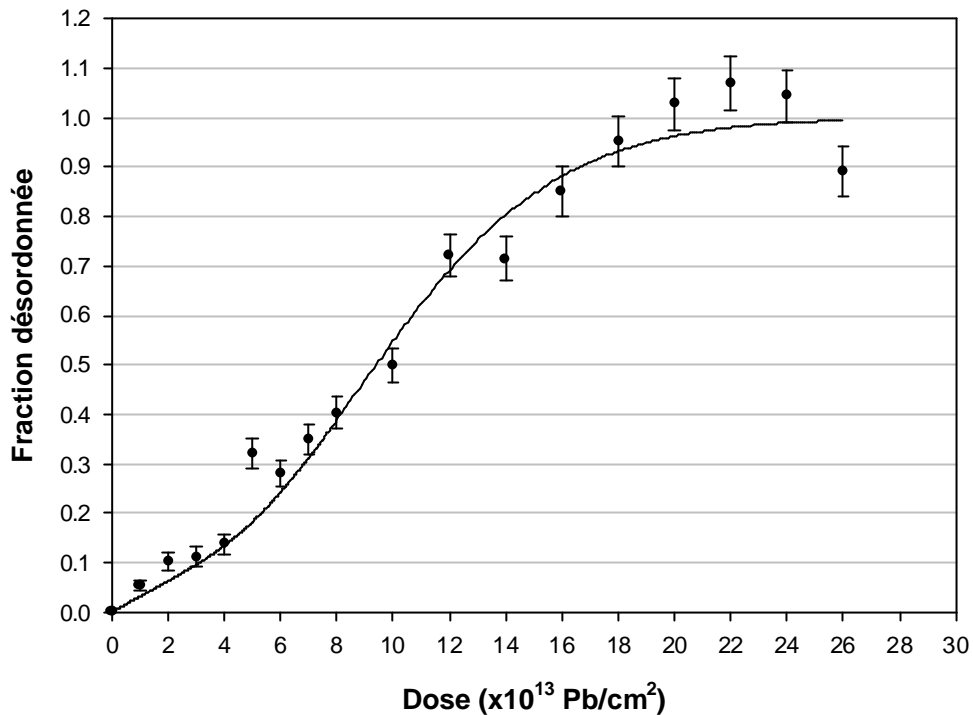


Figure A-2 : Courbe montrant l'évolution du désordre de la britholite irradiée avec des ions Pb.

Nous voyons sur la figure A-2 que la dose nécessaire pour obtenir une amorphisation complète de l'échantillon est de $2 \cdot 10^{14}$ Pb/cm². Cette dose est 2 fois plus élevée que celle obtenue par S. Soulet [5-9]. Cette divergence pourrait provenir d'une différence dans la synthèse des échantillons. La signature en XRD de ces échantillons est celle de la britholite, mais cette technique ne permet pas d'identifier des phases minoritaires. Il aurait fallu déterminer par microsonde électronique par exemple, quelle était la composition chimique en divers points de l'échantillon et à chaque fois identifier avec certitude la structure cristalline.

Compte tenu de sa très grande résistance à l'irradiation, il serait intéressant d'observer l'évolution du désordre sous faisceau d'ions α . En effet, si en plus de son exceptionnelle tenue sous irradiation d'ions lourds cet échantillon montrait un recuit dû aux α aussi efficace que celui mesuré par S. Soulet, cette matrice pourrait être intéressante pour le confinement des actinides. Ces études devraient donc se poursuivre.

Cas du PDT

Cette matrice synthétisée à l'IPN d'Orsay, est une des candidates susceptible d'incorporer des actinides car des études de lixiviation du PDT ont montré une très bonne résistance en milieu aqueux, puisque sa vitesse de dissolution normalisée est de l'ordre de 10^{-6} g.m⁻².j⁻¹ à 90°C dans de l'eau distillée [10].

Des expériences d'irradiations ont été réalisées avec des ions Au avec une énergie de quelques MeV. Elles ont montré une pulvérisation initiale importante, de l'ordre de 3000

atomes éjectés par ion incident pour de l'or de 9MeV. Quand la dose d'irradiation augmente, la pulvérisation diminue fortement [11,12]. Cependant, aucune étude de la création du désordre dans le PDT en fonction de la dose d'irradiation n'avait été réalisée. Nous avons essayé comme pour la britholite d'étudier la création du désordre dans le PDT avec des ions plomb de 320keV et un flux de $1,6 \cdot 10^{11}$ Pb/cm²/s pour simuler les noyaux de recul α en utilisant la microscopie électronique en ligne avec l'implanteur IRMA.

Préparation de suspension de grains de PDT

Le phosphate diphosphate de thorium ($\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$) ne peut pas être aminci avec le dimpler, car du thorium radioactif se déssiminerait. Pour obtenir un échantillon observable en MET, il est possible de broyer des morceaux de PDT fritté dans un creuset en agate de 2 mm³ contenant de l'eau ultrapure. En versant une goutte d'éthanol ultrapur, il se crée un tourbillon entraînant les grains les plus lourds au fond du creuset, ce qui permet de les séparer des plus légers qui flottent en surface. A l'aide d'une grille de cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'une membrane de carbone trouée, il est alors possible de récupérer les grains de PDT à la surface de l'eau. Le tout est ensuite mis à sécher sous cloche pendant plusieurs heures. Lors de l'observation au MET des grains de PDT récupérés sur la membrane de carbone, la plupart des grains s'avèrent trop épais. La probabilité de trouver un grain d'épaisseur convenable est d'environ de 1/200.

Résultats

Les échantillons qui nous ont été fournis sont frittés. La préparation des échantillons est décrite dans le chapitre III.C.II.2.2. Pour s'assurer que les échantillons que nous avons préparé sont exempts d'impuretés, une analyse des grains de PDT a été réalisée par Spectrométrie en Dispersion d'Energie des rayons X (X-EDS) où chaque pic correspond à un élément contenu dans l'échantillon analysé. Nous avons pu ainsi éliminer tous les grains qui présentaient un signal Si, car ils sont pollués lors du broyage dans le creuset en agate.

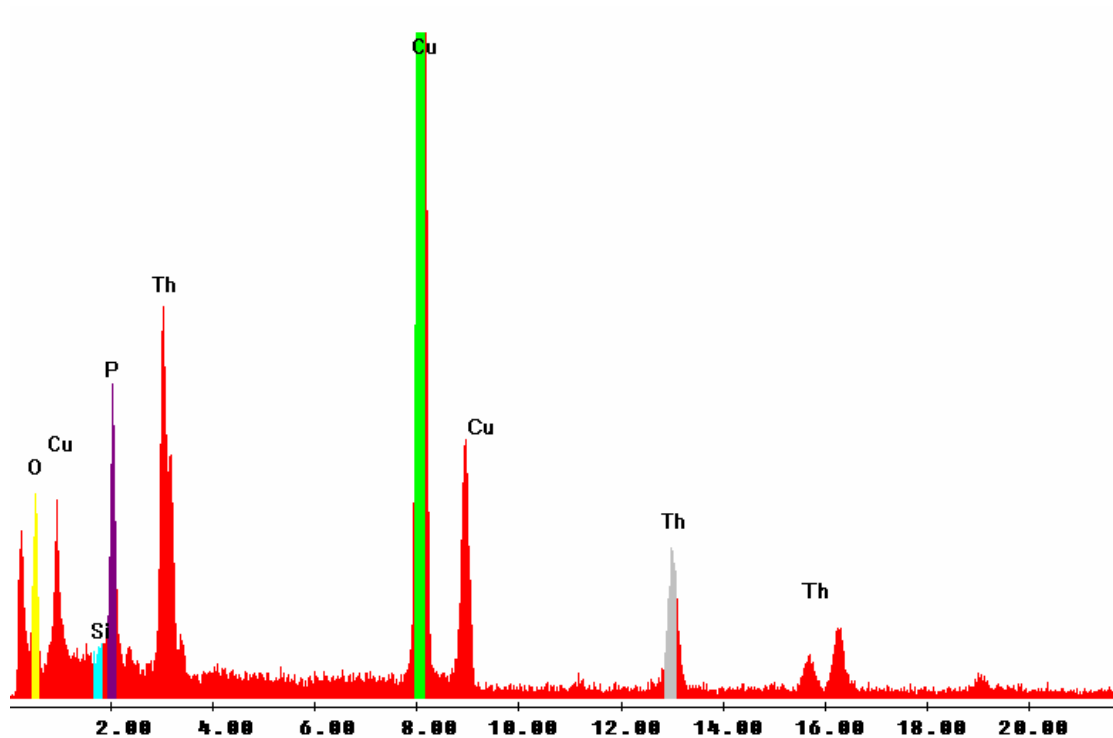


Figure A-3 : Spectre X-EDS d'un grain de PDT avec les divers composants chimiques.

La figure A3 représente un spectre X-EDS, où les différents pics correspondent à l'oxygène, au cuivre provenant de la grille de l'échantillon, au phosphore et au thorium. Le silicium est repéré sur le spectre car il représente une impureté pouvant provenir du broyage du PDT effectué dans un creuset en agate. Après cette analyse qui valide la composition du grain, des irradiations d'ions plomb in-situ ont été réalisées.

Après chaque irradiation, un cliché de diffraction est réalisé afin de suivre l'évolution de l'intensité de l'anneau diffus.

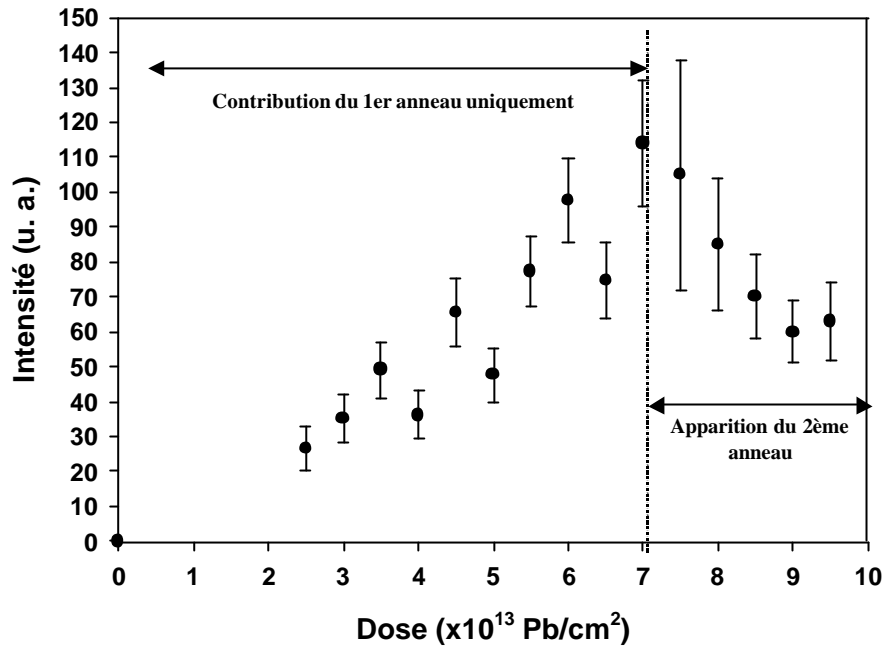


Figure A-3 : courbe de la variation d'intensité de l'anneau diffus en fonction de la dose d'ions plomb.

Nous constatons qu'à partir de 2.10^{13} Pb/cm² où on voit l'apparition de l'anneau diffus. Son intensité augmente jusqu'à une dose de 7.10^{13} Pb/cm² pour ensuite décroître (figure A-3). Or à partir de 7.10^{13} Pb/cm², nous notons nettement l'apparition d'un second anneau diffus situé à l'intérieur du premier (figure A-4).

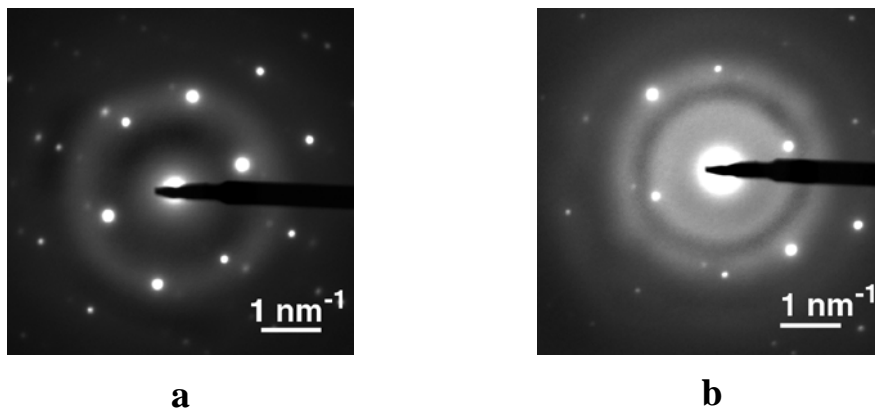


Figure A-4 : microdiffractions du PDT après une dose d'ions Pb de (a) 2.10^{13} Pb/cm² et (b) 7.10^{13} Pb/cm²

La présence de ce second anneau entraîne une difficulté dans l'analyse de l'intensité de l'anneau. En effet, il est impossible d'ajuster précisément une gaussienne, compte tenu du pic en amont du signal le plus intense (Figure A-5). Ces deux anneaux diffus ne sont pas assez séparés pour être mesurés précisément et nous ne pourrions obtenir que des résultats semi-quantitatifs.

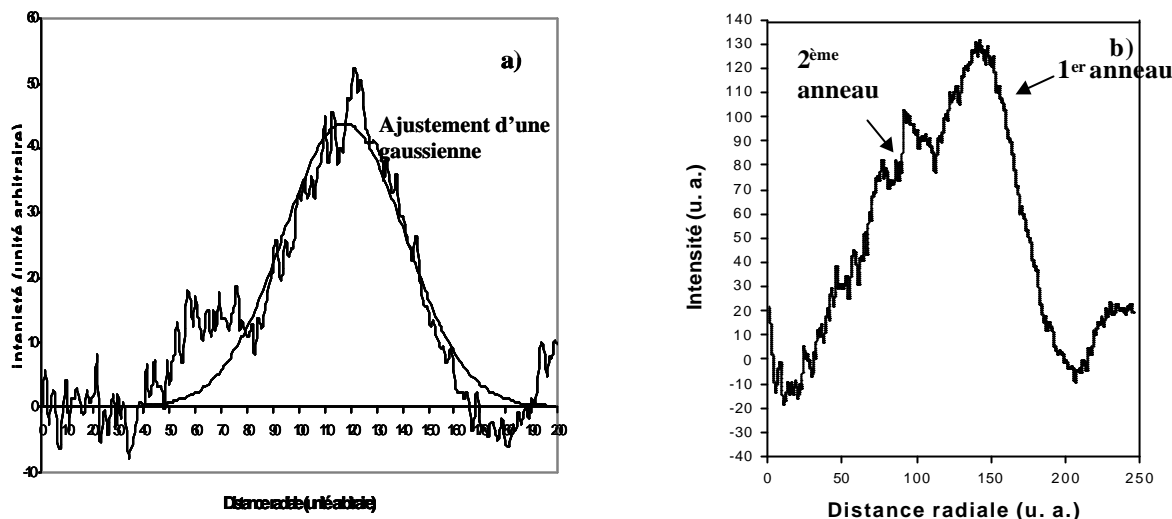


Figure A-5 : Distribution des anneaux diffus pour une dose de $5.10^{13} \text{ Pb/cm}^2$. b) $8.10^{13} \text{ Pb/cm}^2$

En fait, la décroissance apparente du désordre pourrait s'expliquer par l'apparition de ce second anneau. En effet, les électrons diffractés sur le second anneau ne sont plus disponibles pour participer à l'intensité du premier anneau. Cela pourrait expliquer la diminution progressive à partir de $7.10^{13} \text{ Pb/cm}^2$ de l'intensité du premier anneau.

Pour mesurer la quantité totale de désordre introduit dans l'échantillon, il faudrait pouvoir sommer les aires de ces deux pics, mais dans le cas du PDT cela n'est pas simple car les pics correspondants aux anneaux diffus sont mélangés.

Le rayon du premier anneau diffus, r_1 , qui apparaît aux faibles doses (figure A-5) est compris entre 0,14 nm et 0,18 nm. Pour des doses plus élevées (figure A-4), le premier anneau diffus apparaît toujours avec le même rayon r_1 , mais un second anneau apparaît avec un rayon r_2 compris entre 0,2 nm et 0,3 nm. Grâce aux rayons de ces deux anneaux diffus, nous pouvons avoir une idée de l'évolution de l'ordre local de la matrice PDT. En effet, la structure de ce matériau a été déterminée [13], la longueur des liaisons P-O est d'environ 0,15nm et la liaison moyenne Th-O se situe entre 0,22nm et 0,26 nm. Ceci est en accord avec les rayons des anneaux diffus observés en MET, soit ($0,14\text{nm} < r_1 < 0,18\text{nm}$ et $0,2\text{nm} < r_2 < 0,3\text{nm}$).

Les premières irradiations induisent une perturbation sur les liaisons P-O et ensuite sur les liaisons Th-O.

Discussion

Les points expérimentaux obtenus ne permettent pas de conclure quantitativement sur la dose d'amorphisation du PDT. Cependant, si nous supposons que la dose

d'amorphisation est de 7.10^{13} Pb/cm², c'est-à-dire lorsque le premier anneau diffus atteint son intensité maximale, nous pouvons calculer la limite inférieure de la dose d'amorphisation par gramme de PDT pour des ions plomb de 320keV soit 2.10^{18} Pb/g (Annexe B). Il est à noter que cette hypothèse est une situation pessimiste puisqu'au delà de 7.10^{13} Pb/cm², le désordre continue d'évoluer autour des liaisons Th-O. Si nous comparons cette dose d'amorphisation à celles trouvées dans les mêmes conditions expérimentales que pour le SrTiO₃, la britholite et la fluoroapatite, nous trouvons des doses d'amorphisation comprises entre 7 et 8.10^{13} Pb/cm² à température ambiante. Même si nous ne connaissons pas la dose d'amorphisation réelle du PDT, sa résistance à l'irradiation est au moins du même ordre de grandeur que les autres matrices.

Dans le cas d'un stockage, il faut considérer des noyaux de recul dont l'énergie cinétique est d'environ 100keV, ce qui représente un volume endommagé 2,4 fois plus faible que celui induit par des ions plomb de 320keV (voir annexe B). Donc la dose d'amorphisation minimale serait obtenue pour $4,8.10^{18}$ α/g pour des noyaux de recul provenant de la désintégration alpha.

Des échantillons de PDT dopés à 10% et 25% de ²³⁹Pu qui ont été préparés en novembre 1996 ne montrent pas en diffraction des rayons X un élargissement des raies de diffraction significatif. Dans ces conditions, nous considérons que si une phase amorphe est apparue suite à ces irradiations, elle représente moins de 3% de la phase du PDT qui est le seuil approximatif de détection. La dose calculée au bout de 6 ans de stockage est de $7,8.10^{16}$ α/g [14] pour un échantillon dopé à 25% de ²³⁹Pu, ce qui représente autant de noyaux de recul avec des énergie cinétiques de l'ordre de 100keV. Ces résultats sont donc en accord avec ceux obtenus avec des ions plomb.

En comparant les débits de dose expérimentaux et ceux produits par les désintégrations α du ²³⁹Pu, il vient :

- ions Pb : $\phi=1,6.10^{11}$ Pb/cm²/s soit par unité de masse de PDT $\phi=4,4.10^{15}$ Pb/g/s
- ²³⁹Pu (25%) : $7,8.10^{16} / (6 \times 365 \times 24 \times 3600) = 4,1.10^8$ α/g/s

Le rapport entre les débits de dose est de 10 millions, donc si l'on pouvait préparer un échantillon avec 100% de ²³⁹Pu, le débit de dose par émission α serait toujours 2,5 millions de fois plus faible que celui obtenu avec les ions Pb de 320keV, et l'amorphisation serait atteinte au bout de 40 ans. En considérant le cas d'un entreposage (25% ²³⁹Pu), l'amorphisation serait atteinte au bout de 133 ans. En prenant un radioélément de durée de vie plus courte, ²³⁸Pu (88ans), la durée nécessaire pour obtenir l'amorphisation varie avec le

rapport des périodes, soit un facteur 278, donc il faudrait de l'ordre de 6 mois pour atteindre l'amorphisation. Des études dans ce sens devraient débuter prochainement.

REFERENCES :

- [1] Carpéna J., Boyer L. and Lacout J. L., French Patent, 98, (1998), 11334
- [2] Carpéna J., Lacout J. L., French Patent, 93, (1993), 08676.
- [3] Boyer L. Thèse Univ. "Synthèse et caractérisation d'apatites phospho-silicatées aux terres rares: Application au nucléaire", Toulouse, (1998)
- [4] Boyer L., Carpéna J. and Lacout J. L., Solid State Ionics, 95, (1996), 121-129, "Synthesis of phosphate-silicate apatites at atmospheric pressure"
- [5] Soulet S., Carpena J., Chaumont J., Krupa J. C. and Ruault M. O, J. Nucl. Mat. 299 (2001) 227-234, "Determination of the defect creation mechanism in the mono-silicated fluoroapatite. Disorder modeling under repository conditions."
- [6] Soulet S., Carpena J., Chaumont J., Kaitasov O., Ruault M. O. and Krupa J. C., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 184 (2001) 383-390, "Simulation of the α annealing effect in apatitic structures by He-ion irradiation: influence of the silicate/phosphate ratio and the OH⁻/F⁻ substitution."
- [7] Turcotte R. P., Wald J. W., Roberts F. P., Rusin J. M. and Lutze W., J. Amer. Ceram. Soc, 65, (1982), 582, "Radiation damage in nuclear waste ceramics".
- [8] Weber W. J., Radiation Effects 77, (1983), 295., "Radiation-induced swelling amorphization Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂."
- [9] Lindberg M. L. and Ingram B., New York Professional Paper 501-B, U. S. Geological Survey, 1964, p 64, "Rare-earth silicate apatite from the Adirondack Mountains".
- [10] Thèse Thomas A. C., Université Paris Sud, n° d'ordre IPNO-T-00.09, (2000), "Etude de la dissolution du phosphate diphosphate de thorium."
- [11] Thèse Pichot E., Université Paris Sud, n° d'ordre IPN-T-99.02, (1999), "Le phosphate diphosphate de thorium, matrice pour le conditionnement des déchets radioactifs."
- [12] Pichot E, Dacheux N., Emery J., Chaumont J., Brandel V., Genet M., J. Nucl. Mat., 289 (2001) 219-226, "Preliminary study of irradiation effects on thorium phosphate-diphosphate".
- [13] Bénard P., Brandel V., Dacheux N., Jaulmes S., Launey S., Lindecker C., Genet M., Louër D. and Quarton M., Chem. Mat., Vol 8, N°1, 1996, 181-188, "Th₄(PO₄)₄P₂O₇, a new thorium phosphate: synthesis, characterization, and structure determination."
- [14] Dacheux N., communication privée.

ANNEXE B: Calcul du nombre moyen de déplacements par atome dans une matrice.

Cas du titanate de strontium

Pour convertir une dose d'ions par unité de surface en dpa, il faut connaître le profil du désordre créé dans la matrice donné par le logiciel TRIM. Ce profil va être fonction de l'ion incident utilisé et de son énergie. Dans nos conditions de travail, les ions ne traversent pas l'échantillon, nous pouvons donc prendre sur le profil le nombre maximum d'atomes déplacés par ion incident et par angström multiplié par la dose d'ions désirée, divisé par le nombre d'atomes par unité de volume de l'échantillon considéré. On obtient donc, le nombre moyen d'atomes déplacés pour la dose d'ions par unité de surface .

Un exemple de calcul de conversion de la dose d'ions plomb en dpa est donné pour le SrTiO₃ irradié avec des ions plomb de 320keV. Le profil des dégâts est donné par TRIM 2003, sur la figure B-1, en prenant une énergie seuil de déplacement de 25eV pour chaque atome constituant la matrice.

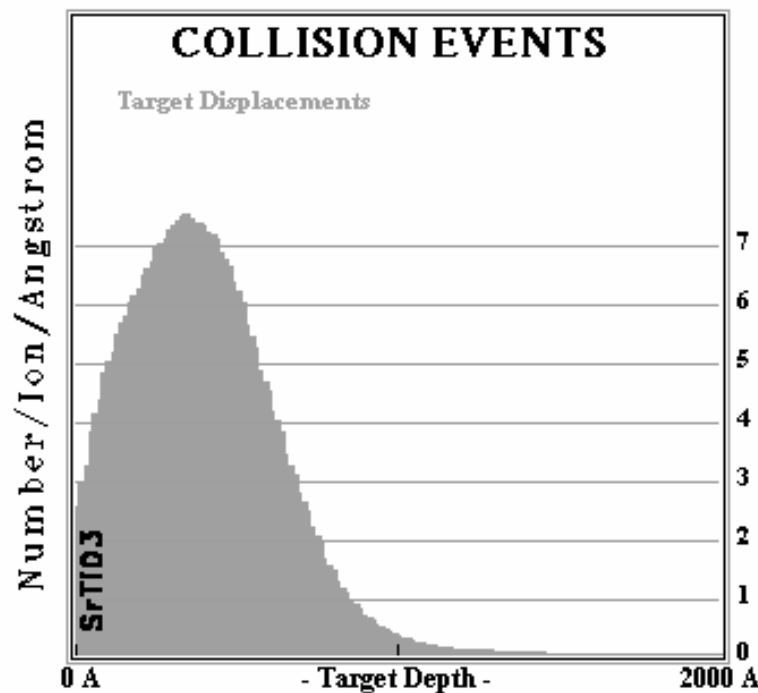


Figure B-1 : simulation du profil des dégâts d'irradiation des ions plomb de 320keV dans du SrTiO₃, en supposant une énergie de déplacement de 25eV pour chaque atome constituant la matrice.

Le nombre d'atomes par unité de volume dans le SrTiO₃ est de $8,40 \cdot 10^{14}$ atomes/cm²/Å, avec une densité de 5,12 g/cm³ et une masse molaire de 183,5 g/mol. Au maximum de la distribution des dégâts occasionnés par les ions plomb de 320keV dans

SrTiO₃, il y a environ 7 atomes déplacés par ion incident et par angstrom. Pour une dose de 10¹³ Pb/cm², le nombre d'atomes déplacés est de : 7.10¹³ atomes déplacés / cm² / Å.

Au sommet de la distribution, le nombre de dpa pour une dose de 10¹³ Pb/cm² dans le SrTiO₃ est de :

$$dpa = \frac{7.10^{13}}{8,4.10^{14}} = 0,08dpa$$

Il est difficile de détecter le début de l'amorphisation en RBS-C car au cours des irradiations le pic désordre du sous réseau Sr s'élargit.

Cas du phosphate diphosphate de thorium

En ce qui concerne les résultats obtenus par TRIM pour le PDT ($\rho = 5,2 \text{ g/cm}^3$) avec des noyaux de recul et des ions plomb de 320keV, les distributions des défauts sont données par les profils suivants :

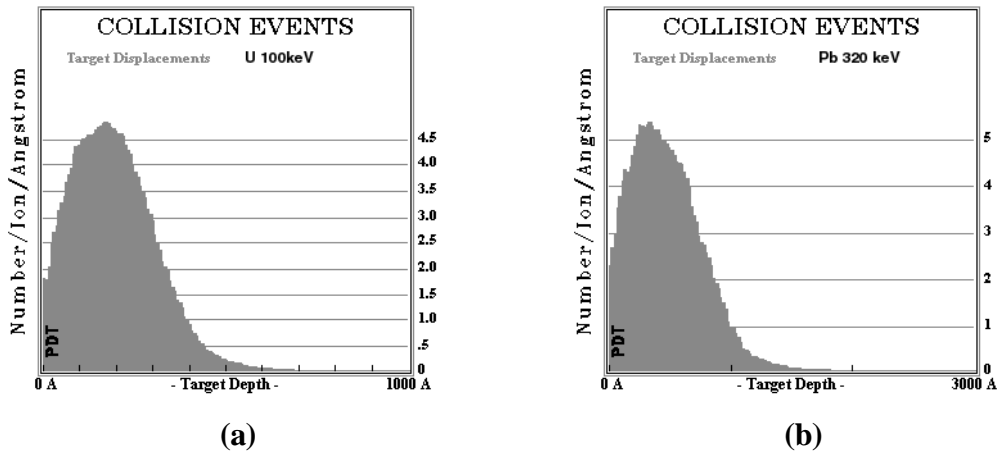


Figure B-2 : simulation des profils des dégâts d'irradiation des ions a) uranium de 100 keV et b) plomb de 320keV, dans du Th₄P₆O₂₃, en supposant une énergie de déplacement de 25 eV pour chaque atome constituant la matrice.

Pour convertir la dose d'amorphisation obtenue avec des ions plomb de 320keV en nombre de noyaux de recul (ex: U de 100keV), il faut comparer les profils calculés dans ces deux cas (figure B-2). La simulation par TRIM donne un nombre de lacunes créées par un ion U de 100keV de 1270, tandis que le nombre de lacunes créées par un ion plomb de 320keV est de 3120. Si on veut transposer la dose d'amorphisation obtenue avec des ions plomb de 320keV en noyaux de recul de 100keV, il faut prendre en compte le fait qu'un ion plomb de 320keV crée de l'ordre de 2,4 fois plus de lacunes que des noyaux de reculs. La dose d'amorphisation supposée pour le PDT est de 7.10¹³ Pb/cm², pour convertir cette dose en volume il suffit de diviser par la largeur à mi-hauteur de la distribution des défauts induits par les ions plomb de 320keV soit 70 nm, il vient 10¹⁹ Pb/cm³ soit 2.10¹⁸ α/g. Il suffit de

multiplier cette dose par le facteur 2,4 pour prendre en compte le fait que les noyaux de recul génèrent moins de dégâts que les ions plomb de 320keV pour trouver la dose nécessaire à l'amorphisation, soit : $4,8 \cdot 10^{18}$ α/g .

ANNEXE C : Compléments d'informations sur la RBS

Dépendance en énergie du facteur de décanalisation en fonction du type de défaut.

Lorsque le cristal contient des défauts, ils introduisent des distorsions dans la structure cristalline. En situation de canalisation, les particules incidentes sont guidées par les rangées atomiques du cristal. Quand elles rencontrent des défauts, elles peuvent être diffusées. Cette diffusion produit une décanalisation des particules incidentes. Chaque type de défauts a une influence particulière sur la trajectoire des particules incidentes qui ont jusque là suivi un canal. A chaque type de défaut peut être associée un facteur de décanalisation. La probabilité de décanalisation à une profondeur z est donnée par le produit du facteur de décanalisation σ_D et la densité des défauts n_D ,

$$\frac{dP_D}{dz} = \sigma_D n_D(z) \quad \text{C-1}$$

Définissons d'abord les différents types de défaut qui peuvent exister.

1 Défauts ponctuels :

Il existe trois types de défauts ponctuels : lacune, interstitiel et substitutionnel.

- La **lacune** est le défaut le plus simple existant, il s'agit de l'absence d'un atome ou d'un ion, dans un site normal du réseau. Il est aussi désigné sous le nom de *défaut de Schottky*.
- L'**interstitiel** est défini par la présence d'un atome dans un espace du cristal normalement vide. Il peut s'agir d'un atome étranger, ou d'un atome déplacé appartenant au cristal (auto-interstitiel). Lorsqu'un atome a été éjecté de son site, il laisse sur son emplacement d'origine une lacune, le couple interstitiel-lacune ainsi formé est appelé *paire de Frenkel*.
- **Substitutionnel**, la position régulière d'un atome de la maille est occupée par un atome étranger.

2 Défauts étendus :

Il existe quatre types de défauts étendus : dislocation, joint de grains, interface et macle.

- La **dislocation** correspond à une distorsion linéaire du cristal. Ce type de défaut est la conséquence d'une perturbation de la structure cristalline liée à l'apparition ou la disparition d'un plan ou d'une rangée atomique.
- Les **joints de grains** sont des zones de transition plus ou moins perturbées entre des grains monocristallins d'orientations différentes.

- L'*interface* est située à la limite de deux zones constituées de phases solides de natures différentes dans leurs structures cristallines ou dans la nature de leurs constituants. Elle peut être cohérente s'il y a une relation d'orientation entre les deux phases, et dans ce cas la structure de l'interface est en général celle d'une paroi de dislocations. Dans le cas contraire, elle est incohérente et possède une structure de joint de grains.
- Les *macles* représentent une anomalie dans le mode d'empilement des plans dans un cristal, c'est-à-dire une rupture de la séquence normale d'empilement des plans et une persistance de la séquence du défaut.

Dans le cas de *défauts ponctuels* présents dans la maille, il y a deux phénomènes qui influencent le taux de décanalisation ; (i) les défauts peuvent rétrodiffuser directement les ions incidents ou (ii) défléchir les ions à des angles supérieurs à l'angle critique, entraînant un phénomène de diffusion multiple (donc de rétrodiffusion en 2 étapes ou plus). Pour une faible épaisseur analysée, en première approximation, le taux de décanalisation peut s'écrire comme la somme de ces deux contributions et peut être traité comme un problème de diffusion simple.

La section efficace de décanalisation peut être déduite de la section efficace de Rutherford, qui rend compte de la probabilité de défléchir un ion à un angle supérieur à l'angle critique, Chu [1] :

$$s_D(\psi_{1/2}) = \frac{pZ_1^2 Z_2^2 e^4}{E^2 \psi^2} \quad \text{C-2}$$

En développant cette expression à partir des expressions établies par Lindhard où $\psi_{1/2}$ apparaît comme variant en $(1/E)^{1/2}$ à travers ψ , on met en évidence une relation en $(E)^{-1}$ de cette section efficace et en conséquence de la probabilité de décanalisation du faisceau. Ce traitement suppose que les événements de diffusion soient considérés comme indépendants et donc que la concentration de défauts soit faible. Il faut citer Matsunami [2] et Gartner [3] qui ont montré l'influence de la position des atomes déplacés à l'intérieur du canal et de leur nature en fonction de l'énergie incidente du faisceau d'analyse.

Dans le cas des *défauts étendus*, il y a une zone perturbée qui introduit des distorsions dans la maille. Elles créent d'importantes variations du champ électrique et cela entraîne un fort taux de décanalisation du faisceau incident.

Les dislocations présentes dans une maille, ont tendance à couber les canaux du cristal, et ce phénomène fait intervenir un terme d'énergie centrifuge qui s'additionne à

l'énergie transverse de la particule dans le canal. La dislocation est assimilée à un cylindre opaque pour le faisceau incident, coaxial avec la direction de la dislocation et dont le diamètre varie en $E^{1/2}$ aux hautes énergies et en E^0 aux faibles énergies [4,5,6,7,8,9].

La dépendance en énergie du facteur de décanalisation est porté dans le tableau 20 en fonction de la nature du défaut.

Tableau 20 - dépendance en énergie du facteur de décanalisation S_D en fonction de la nature de défaut (- d'après Quéré 1968), p 266 "Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis" [5].

Type de Défaut	Dépendance en énergie de σ_D
interstitiels clusters amorphes	$E^{-1}-E^{-1/2}$
défauts d'empilements lacunes bulles de gaz	E^0
lignes de dislocation boucles de dislocation	$E^{1/2}$

Si on considère la cas le plus simple, quand les défauts ne provoquent que la décanalisation du faisceau incident [10], alors le profil du désordre s'écrit à la profondeur z :

$$n_D(z) = \frac{1}{S_D} \frac{d}{dz} \left\{ \ln \left[\frac{1 - c_v(z)}{1 - c_D(z)} \right] \right\} \quad \text{C-3}$$

avec χ_D : le taux de canalisation du aux défauts.

χ_v : le taux de canalisation du au cristal vierge.

Pour accéder à la mesure du produit de la densité de défaut par le facteur de décanalisation, sur un spectre RBS-C, il faut se placer derrière le pic défaut Sr. Pour différentes énergies du faisceau incident, la perte d'énergie est différente ce qui change l'échelle en profondeur entre chaque spectre ainsi que le rendement des particules rétrodiffusées puisque la section efficace de Rutherford varie en $1/E^2$. Pour mesurer la quantité $n_D(z) \cdot \sigma_D$, sur chaque spectre d'énergie du faisceau incident différente, les χ_v et χ_D seront pris derrière le pic défaut du Sr toujours à la même profondeur, comme présenté sur la figure C-1.

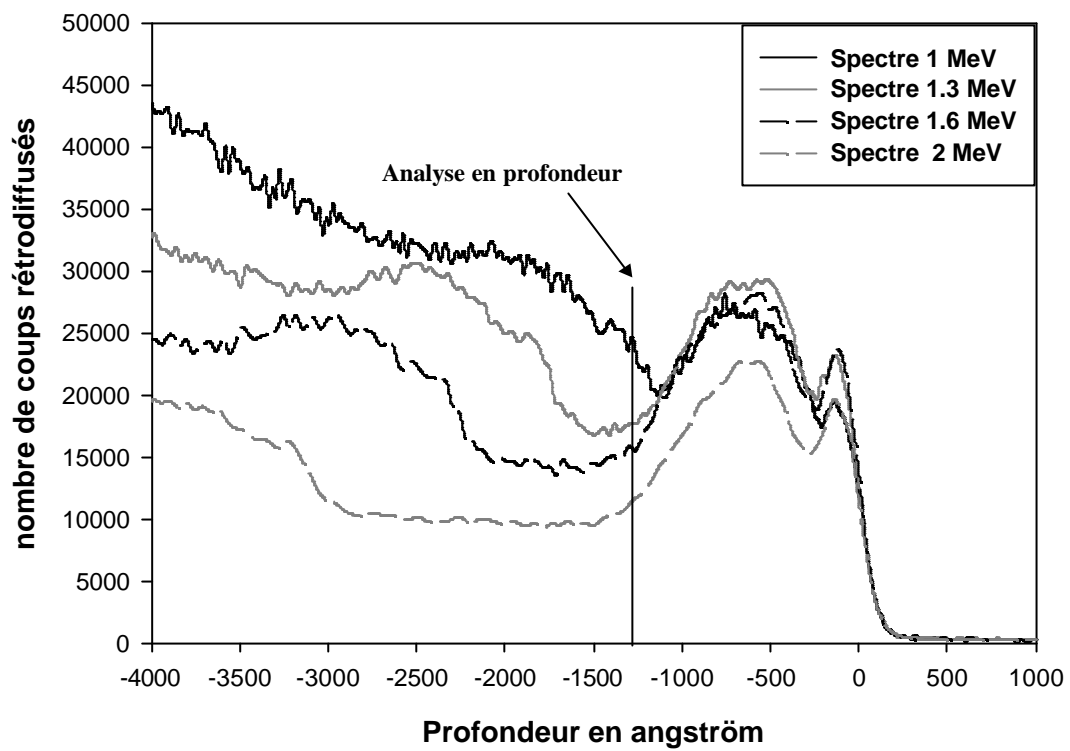


Figure C-1 : Facteur de décanalisation S_D en fonction de l'énergie du faisceau incident, dans la direction $\langle 110 \rangle$ de l'échantillon dont le type 1 de défaut est totalement épuisé.

REFERENCES

- [1] Chu W. K., Mayer J. W., Nicolet M. A., « Backscattering spectrometry » New York, Academic press, 1978
- [2] Matsunami N., Goto T., Itoh N., Rad. Eff. 33 (1977) 209
- [3] Gartner K., Khel K., Schotzhauer G., Nucl. Instr. Mat. B 4 (1984) 55-62
- [4] Quéré Y., Phys. Stat. Soli 30 (1968) 713
- [5] Charles Barbour J., Maggiore C. J., Mayer J., « Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis”, Mat. Res. Soc., Eds Tesmer J. R., Nastasi M., 1995
- [6] Van Vilet D., Phys. Stat. Sol. (a) 2 (1970) 521
- [7] Gartner K., Khel K., Schotzhauer G., Nucl. Instr. Mat. B 4 (1984) 63-71
- [8] Kudo H., J. Phys. Soc. Japan 40 (1976) 1645
- [9] Kudo H., Phys. Rev. B18 (1978) 5595
- [10] Wielunska D., Wielunski J., Turos A., Phys. Stat. Sol. (a)67 (1981) 413
- [11] Feldman L. C., Mayer J. W., Picraux S. T., “Materials analysis by ion channeling” (1982) Academic Press.

ANNEXE D : La spectroscopie d'absorption par rayons X.

Principe

Cette technique expérimentale permet d'accéder aux paramètres cristallochimiques caractérisant le composé étudié autour d'un type d'atome (distances inter atomiques, espèces chimiques, coordinence, facteur de Debye Waller,...). Ces paramètres interviennent essentiellement dans la description de l'ordre local au sein de la matière étudiée.

Le signal d'absorption X se déduit de la mesure du coefficient d'absorption des rayons X. Ce coefficient, noté μ , est une fonction de l'énergie E des rayons X incidents et se calcule à partir des intensités mesurées des faisceaux incident et transmis selon une loi de type Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{D-1}$$

où x est l'épaisseur de l'échantillon, I_0 l'intensité du faisceau incident et I l'intensité du faisceau transmis après traversée de l'échantillon.

Le coefficient d'absorption X présente des discontinuités appelées seuils d'absorption présentées sur la figure 1. La position en énergie d'un seuil (énergie notée E_0) est liée à des transitions électroniques. Elle est caractéristique d'un élément donné. Les seuils K, L_I , L_{II} , L_{III} ,...correspondent aux transitions d'un niveau de cœur 1s, 2s, 2p, ...vers un état vide situé juste au-dessus du niveau de Fermi.

Aux énergies inférieures à l'énergie de seuil ($E < E_0$), la transition d'un électron du niveau de cœur n'est pas possible. Au-delà du seuil ($E > E_0$), l'énergie d'un photon incident est suffisamment grande pour éjecter un électron (appelé photoélectron) vers les premiers états électroniques libres et ensuite vers le continuum avec une certaine énergie cinétique (E_c).

Dans le cas d'un atome isolé, le coefficient d'absorption au-delà du seuil (appelé coefficient d'absorption atomique et noté μ_0) évolue selon une décroissance monotone.

Dans un solide massif, le coefficient d'absorption est caractérisé par la présence d'oscillations, superposées au signal de décroissance, qui s'étendent typiquement sur environ 1000 eV après le seuil d'absorption.

La figure 1 montre le spectre d'absorption X obtenu sur un matériau de SrTiO_3 . Trois zones peuvent être identifiées.

- La région avant seuil.

- La région XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), autour du seuil proprement dit permet d'accéder aux propriétés électroniques locales liées à l'arrangement structural.

Le XANES est une sonde de la densité des états électroniques finals. Il faut noter que l'énergie à laquelle apparaît le seuil dépend de l'environnement chimique de l'atome sélectionné.

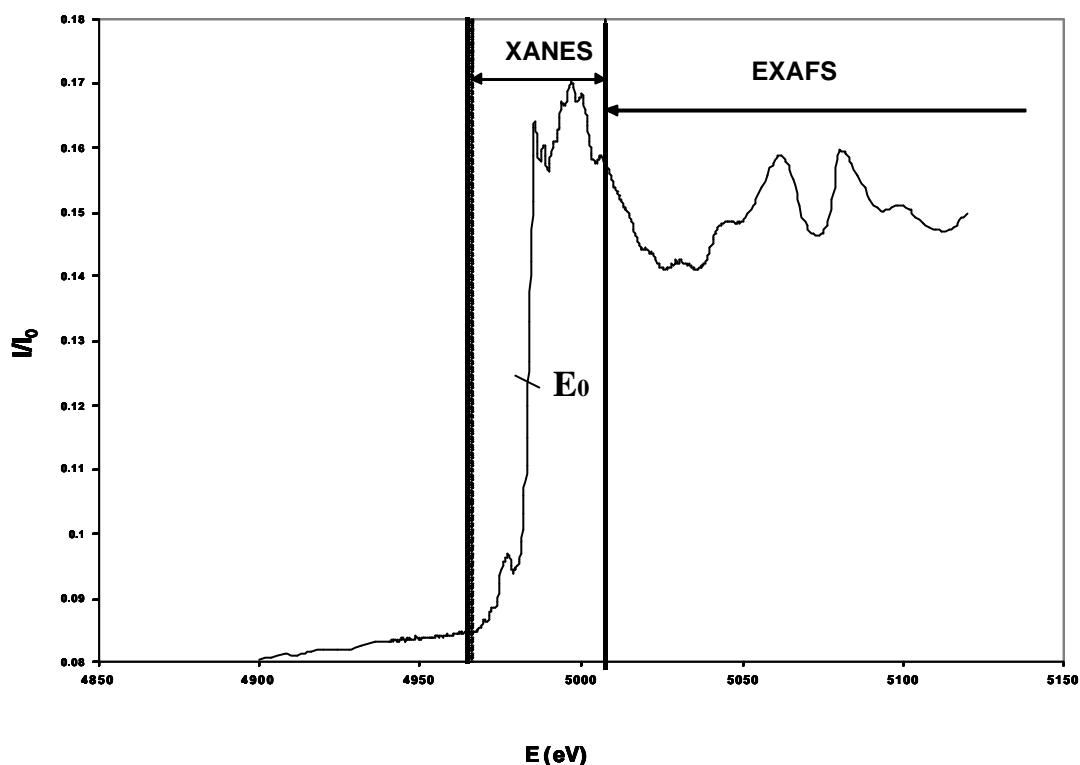


Figure D-1 : Spectre d'absorption X enregistré sur un échantillon vierge de SrTiO_3 au seuil K du Ti.

La zone EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) s'étend en général au-delà des premiers 50-100eV après le seuil. Le photoélectron éjecté de l'atome absorbeur, par absorption d'un photon X, se propage dans le composé, ce qui peut se décrire sous forme d'une onde sortante qui est rétrodiffusée par les atomes voisins. L'onde sortante et l'onde rétrodiffusée interfèrent au site de l'atome absorbeur, de manière constructive ou destructive selon l'énergie des photons incidents, la nature des atomes voisins et la distance qui les sépare de l'atome émetteur. Ces interférences modulent le coefficient d'absorption μ et engendrent les oscillations appelées EXAFS. La fréquence des oscillations est corrélée aux distances interatomiques alors que leur amplitude transcrit la nature et le nombre d'atomes proches voisins, mais aussi décrit le désordre thermique et structural du système.

La partie EXAFS du spectre d'absorption $\mu(E)$ s'obtient selon la formule suivante suivant :

$$c(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad \text{D-3}$$

où μ_0 est le coefficient d'absorption atomique

Nous supposons que seul un électron intervient dans le processus (approximation monoélectronique) et que cet électron possède une énergie cinétique suffisamment grande pour être considéré comme libre. Son énergie cinétique E_c s'écrit :

$$E_c = h\nu - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad \text{D-4}$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon incident, m_e est la masse de l'électron et k le vecteur d'onde associé au photoélectron.

L'équation EXAFS généralisée, dans le formalisme onde courbe et diffusion multiple s'écrit alors :

$$c(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{kr^2} |f_i(k, \mathbf{p})| e^{-2k^2 s_i^2} e^{-\frac{r_i}{I(k)}} \sin(2kr_i + \mathbf{y}_i(k)) \quad \text{D-5}$$

La sommation se fait sur l'ensemble des couches i , N_i , r_i et σ_i sont respectivement le nombre de voisins, la distance interatomique et le facteur de Debye Waller dans la couche i . S_0^2 est un terme de normalisation dû aux processus multiélectroniques. La fonction $f(k, \mathbf{p})$ représente la probabilité de rétrodiffusion nécessaire pour la description de l'onde rétrodiffusée. Le photoélectron diffuse élastiquement dans la matière sur une distance correspondant au libre parcours moyen électronique I , fonction de son énergie cinétique. Pour prendre en compte cet effet dans le signal EXAFS, un terme d'amortissement lui est multiplié : $e^{-r_i/I(k)}$. Dans le domaine de l'EXAFS, le libre parcours moyen est assez faible (quelques Å), donc c'est une technique bien adaptée pour l'étude de systèmes amorphes. Les distances inter atomiques r sont soumises à des fluctuations dues à l'agitation thermique et au désordre structural. Le signal EXAFS prend en compte ces fluctuations au travers d'une distribution gaussienne de largeur σ par le terme en $e^{-2k^2 s^2}$. σ est appelé le facteur de Debye-Waller et représente la distribution des distances entre l'atome central et l'atome voisin.

Détection du signal

Nos expériences de XAS ont été réalisées sur la ligne D42 de l'anneau DCI (Dispositif de Collision dans l'Igloo) au Laboratoire pour l'Utilisateur du Rayonnement Electromagnétique (LURE). L'énergie des positrons de l'anneau est de 1,86 GeV, pour un courant initial de 300 mA, ce qui permet la production de rayons X durs.

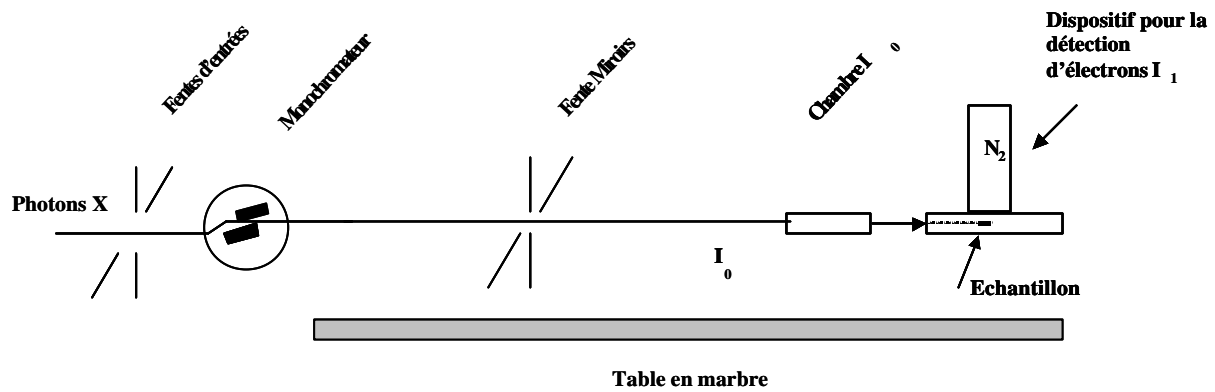


Figure D-2 : Schéma de la ligne de faisceau

Le dispositif expérimental schématisé sur la figure 2 utilisant la détection d'électrons comporte :

- un monochromateur composé de cristaux de silicium ou de germanium taillés suivant un plan défini par les indices de Miller. Dans notre cas des cristaux de silicium taillés suivant le plan (111) pour réaliser la partie EXAFS permettent de sélectionner à partir d'un faisceau de lumière blanche une longueur d'onde λ donnée suivant la loi de Bragg. La partie XANES nécessitant une meilleure résolution en énergie a été réalisée en prenant un cristal de silicium taillé suivant le plan (311), car la résolution en énergie est proportionnelle à la somme des carrés des indices de Miller.
- des fentes horizontales et verticales, avant et après le monochromateur permettent d'ajuster la dimension du faisceau à celle de l'échantillon.
- une chambre à ionisation sert à mesurer l'intensité du courant incident I_0 . Cette chambre peut être remplie d'argon, d'air ou d'hélium suivant la gamme d'énergie utilisée.

Seule une faible épaisseur de l'échantillon doit être analysée correspondant si possible à l'épaisseur soumise au faisceau d'ions. Au lieu de la technique de mesure du coefficient en transmission, nous avons eu recours à la technique de détection d'électrons. Le détecteur est constitué d'une chambre contenant l'échantillon remplie d'hélium munie d'une électrode polarisée positivement. Pour améliorer le rapport signal sur bruit plusieurs enregistrements sont nécessaires. En effet pour chaque échantillon analysé, 3 scans de 30 minutes chacun sont nécessaires. L'expérience que nous avons réalisé sur 2 échantillons (vierge et « amorphe ») au seuil de Ti et au seuil de Sr a duré au moins 12 heures. Pour diminuer l'effet de l'agitation thermique donc du terme $e^{-2k^2s^2}$, l'échantillon est refroidi à la température de l'azote liquide (-195°C) à l'aide d'un cryostat.

Analyse des données

Obtention du signal EXAFS $\chi(k)$

Au cours d'une expérience, les données enregistrées sont les intensités avant (I_0) et émis par l'échantillon (I) en fonction de l'énergie. Dans le cas de la détection d'électrons, le coefficient d'absorption est calculé par $\mu x = I / I_0$ en détection d'électrons.

Le signal de fond est d'abord soustrait au coefficient d'absorption (ligne de base dans la figure D-3). L'absorption atomique μ_0 , nécessaire pour calculer le signal $\chi(E)$ (éq D-3) est modélisée en général par un polynôme de degré 5. Les oscillations EXAFS (figure D-4) s'expriment en fonction de k , ceci nécessite de convertir l'énergie en vecteur d'onde, donc de choisir une énergie seuil E_0 . Cette énergie seuil est déterminée de manière arbitraire, comme par exemple la mi-hauteur du saut d'absorption d'abord.

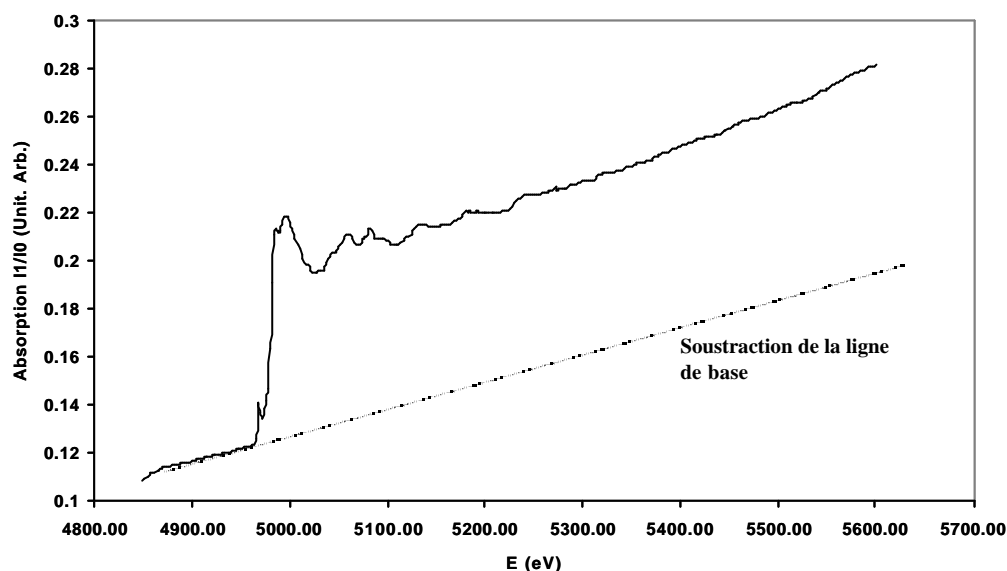


Figure D-3 : traitement des données EXAFS

Filtrage du signal par transformée de Fourier directe et inverse

Un exemple est donné figure D-4, la transformée de Fourier du signal k . $\chi(k)$ fait passer de l'espace des k vers l'espace des distances et permet de décorrélérer les contributions des différentes couches atomiques aux oscillations EXAFS. Le calcul d'une transformée Fourier conduit à 2 fonctions, correspondant à la partie imaginaire et l'autre à la partie réelle du signal. Généralement, on représente le module comme sur la figure D-5.

Ce module présente plusieurs pics centrés à des distances r'_i dont les amplitudes sont proportionnelles au nombre de voisins N_i dans la couche i . Les distances r'_i sont décalées par

rapport aux distances cristallographiques réelles r_i , ceci est dû au déphasage $\psi(k)$ qui intervient dans l'expression des oscillations EXAFS (éq D-5).

La suite du traitement consiste à sélectionner un ou plusieurs pics de la transformée de Fourier (figure D-5) et en effectuer la transformée de Fourier inverse, pour obtenir dans l'espace des k un signal EXAFS $\chi_p(k)$ partiel associé à la (ou les) couche(s) atomique(s) sélectionnée(s) dans l'espace direct (figure D-6). toutes ces étapes sont effectuées avec le logiciel de Michalowicz [1].

Il faut ensuite modéliser le signal EXAFS partiel pour en extraire la valeur des paramètres structuraux N , r et σ^2 . Pour réaliser la modélisation il est néanmoins nécessaire de connaître les fonctions de rétrodiffusion $f(k,p)$ et de phase $\psi(k)$ (éq D-5). Elles peuvent être soit calculées ab initio, soit mesurées à partir d'échantillon de référence.

L'affinement entre le résultat expérimental et le modèle est effectué grâce à un programme de minimisation du carré des écarts. La difficulté de l'affinement réside dans le choix des hypothèses à envisager en termes de nature de voisins, nombres et distances. La présence de phases parasites complique le problème de l'affinement. C'est en combinant les résultats de la partie seuil (XANES) et de la partie des oscillations que les hypothèses de départ réalistes peuvent être faites.

Les simulations sont effectuées avec le logiciel de Michalowicz en prenant les phases et amplitudes calculées ab-initio par le logiciel FEFF [2]. Quand le nombre de contributions à prendre en compte est trop grand, on utilise le logiciel FEFFIT [3] pour les simulations.

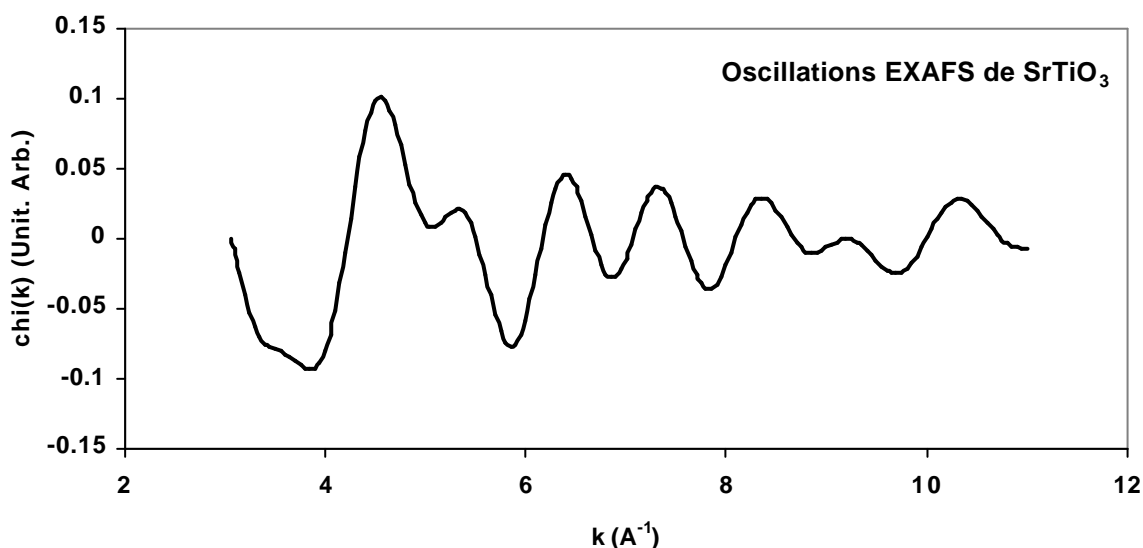


Figure D-4 : Oscillations sur le coefficient d'absorption de SrTiO₃ au seuil du Ti.

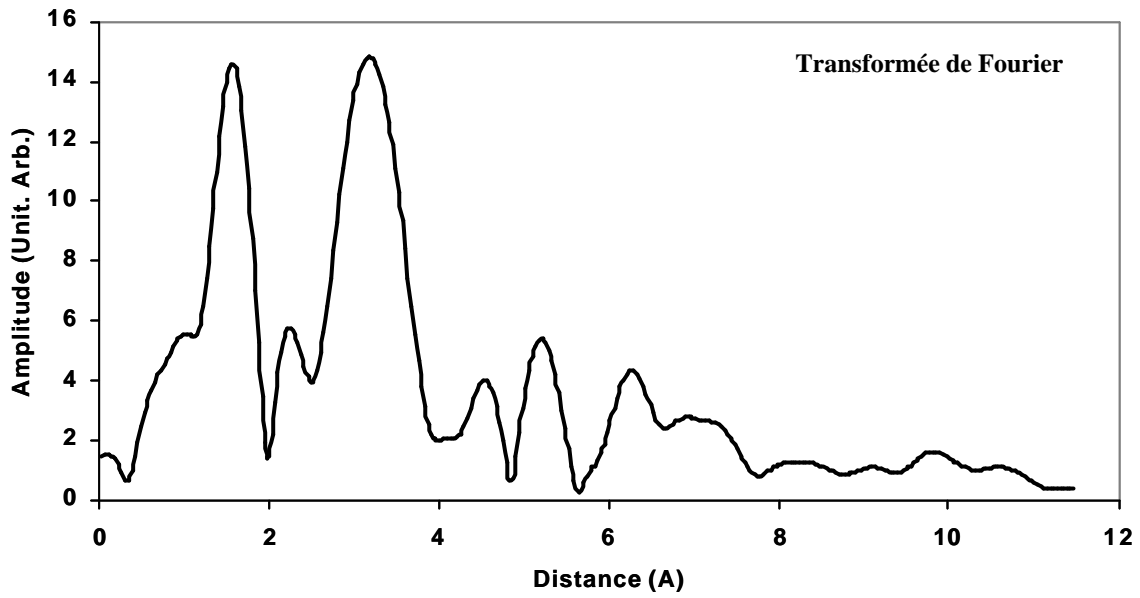


Figure D-5 : Signal EXAFS $\chi(k)$ et module de sa transformée de Fourier, exprimés en unités arbitraires.

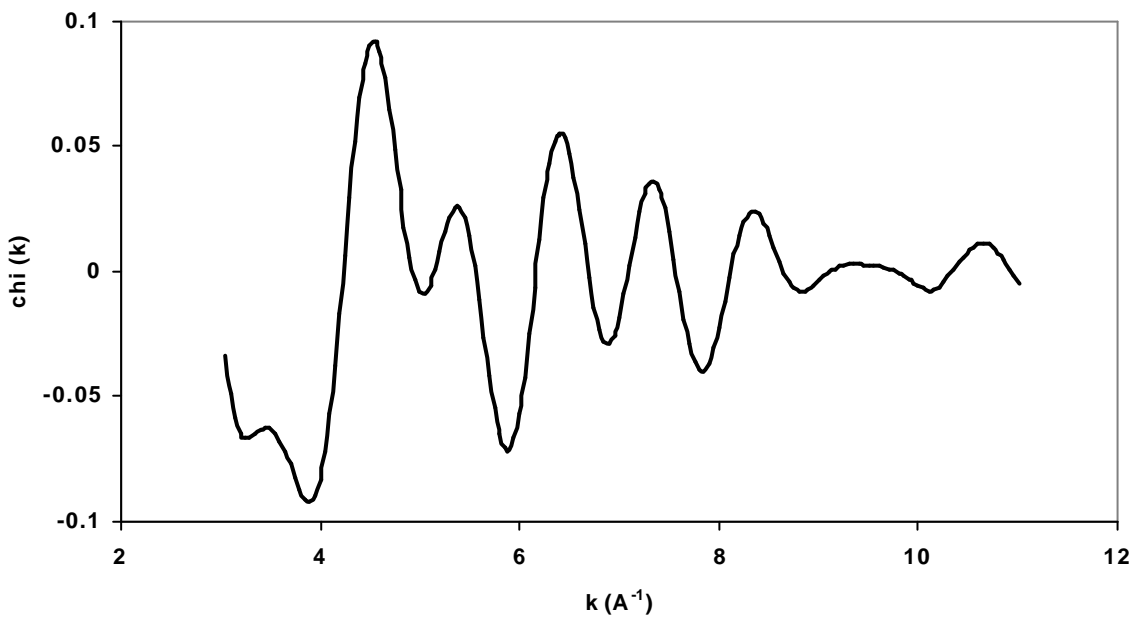


Figure D-6 : Transformée de Fourier inverse de $0,8 \text{ \AA}$ à 4 \AA de la contribution de la première couche de la pseudo fonction de distribution radiale.

REFERENCES

- [1] A. Michalowicz, Logiciels pour la chimie, Ed. Soc. Française de Chimie, Paris 1991, 102
- [2] Ankudinov A. L. and Rehr J.J., Phys. Rev. B, 62 (2000), 2434
- [3] Stren E.A., Newville M., Ravel B., Yacoby Y., Haskel D., Physica B 208&209 (1995) 117

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier sincèrement Jacques Chaumont, qui pendant ces trois années de thèse a assuré ma formation avec une disponibilité sans pareille. Je tiens aussi à remercier mes deux autres directeurs de thèse: Christophe Guy comme correspondant au CEA Cadarache, sans qui cette thèse n'aurait pas pu avoir lieu et Jean-Claude Krupa de l'IPN d'Orsay pour sa bonne humeur et ses bons conseils.

J'adresse mes sincères remerciements à J. M. Montel et J. C. Petit pour avoir bien voulu juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également C. Fillet, H. Doubre et C. Ricolleau pour avoir participé à mon jury.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à l'équipe dans laquelle j'ai évolué pendant ma thèse: Odile Kaitasov, Sébastien Gautrot, Sophie Collin et Marie-Odile Ruault avec qui j'ai travaillé au MET en ligne avec l'implanteur IRMA; Claire Boukari, Catherine Clair et Sylvain Henry pour les travaux par faisceaux d'ions et Nicolas Chauvin. Je voudrais plus particulièrement remercier Claire et Sophie pour avoir trouvé en elles de véritables amies.

Je voudrais vivement remercier Agnès Traverse pour le travail extraordinaire réalisé en XAS, Fabienne Audubert ainsi que Michel Genet et Nicolas Dacheux qui m'ont été de bons conseils.

Je n'oublie pas les fidèles des pauses méridiennes: François, Jean-François, Pascal et Jean-Pierre. Un grand merci à toute l'équipe administrative du CSNSM (Annie, Michèle, Elisabeth,...) et bien sûr l'accueil ensoleillé de Claudine.

Je tiens à remercier l'ensemble des thésards et permanents du laboratoire: Cyril, Gypaos, Nicoz, Hélène, Luc, Billy, Laurent, Alex, Aurélie, Gaël, Graciella pour leur aide et la bonne ambiance à l'intérieur et à l'extérieur du laboratoire.

Enfin, je ne voudrais pas conclure ces remerciements sans avoir une pensée affectueuse pour Christophe et remercier mes parents pour m'avoir aidé et encouragé durant toute la durée de mes études.