



HAL
open science

Caractérisation de l'endommagement de matériaux apatitiques irradiés aux ions lourds et recuits thermiquement

Raphaël Tisserand

► **To cite this version:**

Raphaël Tisserand. Caractérisation de l'endommagement de matériaux apatitiques irradiés aux ions lourds et recuits thermiquement. Physique [physics]. Université de Franche-Comté, 2004. Français. NNT: . tel-00008573

HAL Id: tel-00008573

<https://theses.hal.science/tel-00008573>

Submitted on 24 Feb 2005

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.

Thèse

présentée à

l'U.F.R. Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté

pour obtenir le grade de :

Docteur en Chimie-Physique de l'Université de Franche-Comté

Caractérisation de l'endommagement de matériaux apatitiques irradiés aux ions lourds et recuits thermiquement.

par **Raphaël TISSERAND**

Soutenue le **02 Décembre 2004** devant le jury composé de :

Rapporteurs

S. BOUFFARD

Ingénieur CEA, Docteur d'Etat, CIRIL, Caen

J.L. LACOUT

Professeur à l'Université Toulouse III, ENSIACET,
Institut National Polytechnique

Examineurs

J. CARPENA

Professeur à l'Université Aix-Marseille III, CEREGE

B. FAHYS

Professeur à l'Université de Franche-Comté

M. GRIVET

Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté

M. REBETEZ

Professeur à l'Université de Franche-Comté

«Labor omnia vincit improbus...» (Virgile)

Je tiens tout d'abord à évoquer la mémoire de M. Alain Chambaudet, pour la confiance qui m'avait été accordée en étant accueilli dans son laboratoire. La succession à la tête du laboratoire est actuellement assurée par M. Michel Fromm, directeur du Laboratoire de Microanalyses Nucléaires Alain Chambaudet.

Mes remerciements vont en premier lieu chaleureusement à Michel Rebetez et Manuel Grivet, formant la direction bicéphale, mais néanmoins complémentaire, de cette thèse. Leurs compétences scientifiques, leurs disponibilités et leurs ingéniosités ont permis à ce travail de voir le jour dans des conditions exemplaires, tant du point de vue scientifique que du point de vue humain. Ayant su l'un et l'autre me communiquer leur passion (et bien d'autres choses...), qu'ils trouvent ici tous deux l'expression de ma gratitude et de mon amitié.

Ce travail n'aurait bien sûr pas été abouti sans l'implication fondamentale de Joëlle Carpéna, pour qui les apatites n'ont plus beaucoup de secret... La richesse de ses connaissances et la pertinence de ses critiques ont très fortement enrichi les discussions que nous avons eu et ont ainsi fortement contribué à donner son aspect final à ce travail.

Je souhaite adresser ici mon plus profond respect à Jean-Louis Lacout, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Toulouse, et Serge Bouffard, Ingénieur CEA, qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce travail, et à Bernard Fahys, Professeur à l'Université de Franche-Comté, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Tout le travail décrit dans ce mémoire est le fruit de rencontres et de collaborations, souvent fructueuses et toujours chaleureuses... Dans une même pensée, je souhaite ainsi assurer de ma profonde reconnaissance :

- Serge Bouffard, Abdenacer Benyagoub et Francis « CHEXPIR » Levesque, du CIRIL, pour avoir facilité grandement l'accès et l'utilisation des équipements d'irradiation aux ions lourds du GANIL et pour leur aide (souvent tardive...mais toujours avec le sourire) lors des nuits passées devant les moniteurs de contrôle,
- Gilbert Blondiaux, Thierry Sauvage et Yves Tessier, du CERI, pour leur accueil et leur aide lors des séances de RBS canalisée (Pschttttt !),
- Brice Ravat, du CEA Valduc, et Jérôme Chapovaloff, stagiaire de maîtrise, pour l'important travail réalisé sur le recuit des britholites,

- Marcel Toulemonde, du CIRIL, pour m'avoir aimablement communiqué le programme et guider dans l'utilisation du modèle de la pointe thermique,
- Franck Palmino, du CREST, pour les nombreuses heures passées ensemble sur l'AFM à la recherche de traces,
- Gérard Panczer, du LPCML, pour son accueil et pour m'avoir permis d'accéder aux équipements de Raman et de luminescence,
- Christina Trautmann (GSI), Michel Fialin (Jussieu) et Serge Vives (CREST) pour leur apport précieux, respectivement pour les irradiations d'échantillons, les analyses par microsonde et les analyses complémentaires par diffraction X.

Toutes ces expériences n'auraient bien sûr pas eu lieu dans les meilleurs conditions sans le financement du GdR NoMaDe et, surtout, sans l'expérience et la gentillesse de Marcel Boué et Didier Convert, litholamelleurs de leur état, que je souhaite ici remercier pour leur aide dans la préparation des échantillons.

Je tiens aussi à associer à ces remerciements l'ensemble des personnes en compagnie desquelles j'ai eu la possibilité de travailler (ou non) lors de ces quelques années, et plus particulièrement quelques éminents collègues :

- Sylvain (tu avais à peine 29 ans), colocataire de longue date, pour avoir placé le rupteur (?) en position haute et dont les oreilles ne pourront désormais plus jamais supporter un bruit de clavier d'ordinateur (ça, c'est fait !)...
- Nico, nippophile convaincu et bassiste méconnu, pour ses fonds d'écran à géométrie variable et son imagination (malheureusement) sans limites...
- JB, véritable ~~crooner~~ rocker des temps modernes, malheureusement trop jeune pour avoir pu joué dans *Easy Rider*...
- JEG, cruciverbiste de son état, membre actif de multiples sections (imaginaires) du CNU et gardien du sceptre...
- Sylvie-Anne, toujours disponible et souriante, et qui n'a sans doute pas eu de chance d'occuper un bureau situé sur le chemin de la photocopieuse...
- Sin olvidar (bien sûr) todos los miembros del equipo « Es la ora » (Freddy, Madjid,...) et tous ceux qui ont contribué à créer une ambiance de travail agréable...

Je terminerai enfin en remerciant chaleureusement ma famille, mes amis (de Besançon et d'ailleurs...) et, bien sûr, Christelle pour la patience dont ils ont fait preuve pendant tant d'années et pour leur soutien infailible...

«il faut être patient avant de devenir docteur...»

SOMMAIRE

Sommaire.....	I
---------------	---

Introduction générale.....	IV
----------------------------	----

Chapitre I

I. Les potentialités d'utilisation des apatites en tant que céramiques nucléaires	1
<i>I.1. Contexte global : le problème des déchets nucléaires, les nouvelles matrices.</i>	<i>1</i>
<u>I.1.A La gestion des déchets nucléaires en France</u>	1
I.1.A.1 Définition	1
I.1.A.2 Etat actuel	1
I.1.A.3 La loi Bataille et les programmes de recherche	3
I.1.A.4 Les déchets de haute activité	4
I.1.A.5 Le stockage géologique	6
I.1.A.6 La séparation poussée	7
I.1.A.7 Voie séparation-incinération : transmutation	8
I.1.A.8 Voie séparation-conditionnement spécifique	9
I.1.A.9 La modélisation à long terme	10
I.1.A.10 Conditions auxquelles devront répondre matrices et cibles. Etudes nécessaires	11
<u>I.1.B Les Céramiques nucléaires</u>	13
I.1.B.1 Le phénomène d'Oklo	13
I.1.B.2 Les principales céramiques nucléaires étudiées : matrices de conditionnement et cibles de transmutation.	14
<i>I.2. Les matériaux apatitiques de l'étude</i>	<i>17</i>
<u>I.2.A Les apatites</u>	17
I.2.A.1 Le choix et les propriétés des apatites	17
I.2.A.2 Cristallographie et propriétés des apatites	20
I.2.A.3 Domaines de recherche sur les apatites	22
I.2.A.4 Utilisation potentielle des apatites dans le domaine nucléaire	23
<u>I.2.B Les britholites</u>	25
I.2.B.1 Les britholites de synthèse : différents modes de préparation	25
I.2.B.2 Caractérisation du matériau vierge	26
<i>I.3. Interactions des rayonnements avec la matière</i>	<i>30</i>
<u>I.3.A Définition du pouvoir d'arrêt.</u>	30
I.3.A.1 Pouvoir d'arrêt nucléaire	31
I.3.A.2 Pouvoir d'arrêt électronique	32
I.3.A.3 Straggling énergétique	33
I.3.A.4 Parcours des ions dans la matière	33
I.3.A.5 Distribution spatiale de l'énergie déposée et effet de vitesse	34
I.3.A.6 SRIM : Logiciel de simulation de la pénétration des ions dans la matière	34
<u>I.3.B Les principaux modèles d'endommagement</u>	35
I.3.B.1 Action du pouvoir d'arrêt nucléaire	35
I.3.B.2 Action du pouvoir d'arrêt électronique	37

<i>I.4. Comportement sous irradiation des matériaux cristallins et des céramiques nucléaires</i>	39
<u>I.4.A Etat de l'art sur les études d'irradiation des matériaux apatitiques dans le domaine de pouvoir d'arrêt nucléaire (basses énergies)</u>	41
I.4.A.1 Etudes sur les matériaux apatitiques	41
I.4.A.2 Données existantes sur les autres céramiques nucléaires. Généralisation	49
<u>I.4.B Etat de l'art sur les études d'irradiation dans le domaine de pouvoir d'arrêt électronique (hautes énergies)</u>	49
I.4.B.1 Etudes sur le grenat d'yttrium fer (YIG)	50
I.4.B.2 Généralisation. Données provenant d'autres matériaux.	52
I.4.B.3 Etudes sur la fluoroapatite de Durango	53
I.4.B.4 Quelques résultats sur les céramiques nucléaires	55
<u>I.4.C Bilan de l'étude bibliographique</u>	58
 Bibliographie Chapitre I.....	 61

Chapitre II

II. Etude des dégâts produits par irradiation aux ions lourds et de leur recuit thermique dans des matériaux apatitiques	70
 <i>II.1. Choix des techniques utilisées</i>	 70
 <i>II.2. Etude de l'endommagement par ions lourds de matériaux apatitiques</i>	 71
<u>II.2.A Etude de l'endommagement des britholites</u>	71
II.2.A.1 Dispositif et conditions d'irradiation.	71
II.2.A.2 Etude structurale.	75
II.2.A.2.a Rappel sur la diffraction des rayons X. Présentation de CHEXPIR	75
II.2.A.2.b Résultats	81
II.2.A.3 Caractérisation structurale et élémentaire par d'autres techniques d'analyse	96
<u>II.2.B Etude de l'endommagement des fluoroapatites</u>	104
II.2.B.1 Dispositif et Conditions d'irradiation.	104
II.2.B.2 Etude en RBS canalisée	106
II.2.B.2.a Rappel sur la technique de canalisation	106
II.2.B.2.b Conditions expérimentales	107
II.2.B.2.c Principaux résultats	109
<u>II.2.C Comparaison de l'endommagement de deux matériaux apatitiques</u>	110
<u>II.2.D Simulation de la création de défauts par ions lourds dans les matériaux apatitiques. Utilisation du modèle de la pointe thermique</u>	113
II.2.D.1 Principales équations régissant le modèle. Description rapide du modèle et du programme TSPIKE02 (Dufour 92, 93, Wang 94/95, Toulemonde 96, 00)	113
II.2.D.2 Conditions d'utilisation	114
II.2.D.2.a Détermination des paramètres du modèle	114
II.2.D.2.b Principe de calcul des rayons d'endommagement à partir des résultats du modèle	114
II.2.D.2.c Ajustement du paramètre λ	115
II.2.D.2.d Estimation des incertitudes	116

II.2.D.3	Comparaison avec les résultats de caractérisation de l'endommagement	116
II.2.D.3.a	Britholite (Diffraction X)	116
II.2.D.3.b	Fluoroapatite (RBS canalisée)	117
II.2.D.4	Analyse des résultats et conclusion	118
II.3.	<i>Etude du recuit thermique des britholites</i>	119
II.3.A	<u>Conditions expérimentales</u>	119
II.3.B	<u>Résultats DRX / Britholite</u>	120
Bibliographie Chapitre II.....		128

Chapitre III

III.	Etude de la dissolution de matériaux apatitiques par microscopie à force atomique	131
III.1.	<i>Généralités sur l'attaque chimique des apatites.</i>	131
III.2.	<i>Structure des traces et conséquences lors de la révélation : le phénomène de fragmentation</i>	132
III.3.	<i>Techniques d'observations microscopiques des traces latentes et révélées</i>	133
III.3.A	<u>Techniques « classiques »</u>	133
III.3.B	<u>Techniques de microscopies à champ proche</u>	134
III.4.	<i>AFM : Dispositif expérimental</i>	135
III.5.	<i>Protocole expérimental</i>	137
III.6.	<i>Objectifs principaux de l'étude de dissolution</i>	139
III.7.	<i>Résultats issus de la microscopie à force atomique</i>	140
III.7.A	<u>Etude de la dissolution par une solution d'acide nitrique de fluoroapatites irradiées aux ions lourds rapides</u>	140
III.7.A.1	Etude de faisabilité (HNO ₃ 5%)	140
III.7.A.2	Influence des conditions de révélation sur la morphologie des traces révélées	144
III.7.A.2.a	Dispersion des mesures	144
III.7.A.2.b	Evolution de la dissolution en fonction des paramètres expérimentaux	145
III.7.A.3	Evolution de la dissolution en fonction de l'énergie déposée dans le matériau	148
III.7.A.4	Détermination des vitesses d'attaque chimique dans les fluoroapatites de Durango	153
III.7.B	<u>Conclusion</u>	160
Bibliographie Chapitre III.....		161

Conclusion générale et perspectives.....VII

Index des figures, tableaux et photographies.....X

INTRODUCTION

Introduction générale

La gestion des déchets radioactifs, et principalement des déchets de haute activité et à vie longue, est l'un des défis les plus importants auxquels sont confrontés les scientifiques et les dirigeants politiques des pays producteurs d'énergie nucléaire. En France, depuis 1991, la législation impose des recherches concernant 3 axes pour la gestion de ces déchets. Outre l'amélioration des conditions d'entreposage et de stockage, les deux voies envisagées après la séparation poussée des déchets de haute activité sont la transmutation (transformation des déchets en isotopes ou en éléments à vie plus courte) et le conditionnement spécifique (incorporation des radioéléments dans des matrices adaptées pour résister à l'action conjuguée de l'irradiation et des éventuels flux aqueux).

Pour ces deux solutions, les déchets devront être incorporés dans des matériaux de confinement (céramiques nucléaires) garantissant un isolement de la biosphère. Dans le cas de la transmutation, la matrice «cible» utilisée lors du processus en réacteur doit être aussi capable d'assurer le confinement des déchets. Ainsi, en plus des qualités spécifiques requises pour les matrices destinées à la transmutation en réacteur (telle une faible section efficace de capture des neutrons ou une température de fusion élevée), toutes les matrices envisagées doivent être thermiquement et chimiquement stables sur des périodes pouvant atteindre plusieurs centaines de milliers d'années.

Les apatites sont un des matériaux pressentis dans le cadre du stockage des déchets de haute activité, comme matrice de conditionnement spécifique des actinides ou comme cible pour la transmutation. Leur intérêt réside tout d'abord dans leur capacité naturelle à incorporer des quantités importantes de lanthanides et d'actinides. De plus, les apatites naturelles sont de bons analogues des céramiques envisagées. Cette grande souplesse dans les substitutions est complétée par une bonne résistance à l'irradiation, comme le révèle les résultats d'études sur ces analogues naturels. En effet, certaines apatites gardent une très bonne périodicité cristalline en dépit de dose cumulée importante d'événements alpha (apatites de l'In Ouzzal, Hoggar) (**Carpena 88**) ou de forte irradiation neutronique, comme l'attestent les apatites découvertes dans les réacteurs nucléaires fossiles d'Oklo (Gabon) (**Naudet 91**), qui ont fonctionné pendant des durées comprises entre 600 000 ans et 1 million d'années. Il est ainsi évident que des mécanismes particulièrement efficaces de guérison des défauts sont intervenus dans les structures apatitiques, celles-ci se comportant en véritable "matrices de confinement" sur des périodes géologiques (environ 2 milliards d'années).

Ces études sur les apatites naturelles ont permis de définir une composition optimale pour les matrices de conditionnement des actinides et ont mené à la synthèse de la britholite monosilicatée $\text{Ca}_9\text{Nd}_1(\text{SiO}_4)_1(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$, dans laquelle Nd simule la présence d'un actinide. Ce matériau est le centre de cette thèse, dans laquelle une fluoroapatite phosphocalcique naturelle, l'apatite de Durango de stœchiométrie proche de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, est étudiée en parallèle pour suivre le comportement d'un analogue naturel du matériau nucléaire.

L'étude fondamentale des propriétés physico-chimiques des matériaux apatitiques passe particulièrement par celle de leur résistance à l'irradiation. En effet, l'action des différents rayonnements émis par les déchets est le premier responsable potentiel de la dégradation des matrices de confinement. Les modifications structurales induites ainsi dans la matrice (telles que le gonflement ou l'amorphisation) sont susceptibles d'augmenter la solubilité de la matrice et de diminuer ses propriétés mécaniques. Afin de prédire le

comportement à long terme de ces matrices, il est donc nécessaire de connaître l'état d'endommagement de la matrice, qui est fonction de la balance entre l'accumulation et la cinétique d'autoguérison des défauts.

Dans le présent travail, nous nous plaçons dans un contexte de recherche fondamentale en ne considérant que l'irradiation par des ions lourds rapides simulant les produits de fission, afin de mieux comprendre la formation et l'accumulation des défauts dans ce matériau, et de compléter la gamme de conditions d'irradiation existantes sur ces matériaux (**Ouchani 97b, Soulet 00**). Notre objectif est ainsi la compréhension des effets de l'irradiation par ions lourds et de la reconstruction thermique des apatites sur leur tenue à la dissolution, en associant les résultats structuraux obtenus au suivi des paramètres morphologiques des figures de dissolution. Enfin, cette étude est faite à la lumière des connaissances acquises sur les traces de fission dans l'apatite (création, recuit, révélation), phénomène naturel étudié depuis de nombreuses décennies dans le cadre de la thermochronologie. En effet, un tel cristal isolant enregistre le passage de particules chargées par la création de traces, zones fortement désordonnées situées le long de la trajectoire des particules.

Dans un premier chapitre, des généralités sur les déchets nucléaires, leur conditionnement et leur transmutation sont rappelées, afin de donner une vue globale et actuelle des problèmes que ces déchets posent et les solutions pouvant être apportées. Après avoir rappelé les éléments qui ont conduit au choix des compositions retenues pour cette étude à partir des résultats sur les minéraux naturels, nous ferons une description de la structure et des propriétés physico-chimiques des matériaux apatitiques. Ce chapitre traite ensuite des théories du ralentissement des ions dans un solide et des mécanismes connus de création des défauts dans les matériaux isolants. Une synthèse des données disponibles est alors présentée concernant le comportement sous irradiation, notamment aux ions lourds, des céramiques nucléaires et plus particulièrement des matériaux apatitiques.

Le second chapitre concerne la mesure du désordre engendré par la création et la guérison des défauts dans les matériaux apatitiques. Une première étude, réalisée à l'aide du diffractomètre X in situ CHEXPIR installé sur la sortie moyenne énergie du GANIL, nous permet de mesurer l'endommagement de britholites monosilicatées par irradiation aux ions lourds par le biais du calcul d'un rayon efficace d'endommagement R_e . Les irradiations, réalisées avec une gamme d'ions allant de Ar à Xe et d'énergie de quelques centaines de MeV, correspondent au régime de pouvoir d'arrêt électronique. En complément, les modifications structurales et élémentaires des échantillons irradiés sont examinées par des techniques telles que le MEB, la microsonde électronique ou encore la spectroscopie Raman. La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford associée à la canalisation (CRBS) est, quant à elle, utilisée pour suivre le niveau de désordre au cours de l'irradiation dans des échantillons monocristallins de fluoroapatites naturelles de Durango. L'utilisation de deux techniques spécifiques au type de matériau étudié nous permet de suivre l'accumulation de l'endommagement dans les deux compositions d'apatite. En complément, un calcul théorique à l'aide du modèle de la pointe thermique est appliqué à ces matériaux pour savoir si les hypothèses posées dans ce modèle sont réalistes dans le cas des apatites et permet de retrouver les rayons des traces déduits des expériences.

Cette étude est complétée par celle du recuit thermique isotherme à 300°C des défauts générés par l'irradiation aux ions lourds dans la britholite monosilicatée. La diffraction X est dans ce cas utilisée pour suivre la reconstruction structurale d'un échantillon de britholite en fonction de la durée du recuit thermique.

Enfin, un troisième chapitre est consacré à l'étude de la dissolution en milieu acide des fluoroapatites de Durango et présente une première approche des effets de l'irradiation sur la vitesse de dissolution de la fluoroapatite. L'utilisation de la microscopie à force atomique (AFM) autorise l'observation des figures de dissolution dans ce matériau en fonction des paramètres expérimentaux (temps de révélation, concentration en acide), mais aussi en fonction de l'énergie déposée par les ions lourds dans le matériau. A partir de ces mesures, l'établissement d'hypothèses sur les vitesses d'attaque dans le matériau sain et irradié introduit le rôle de la cristallographie du matériau sur la morphologie des figures de dissolution.

CHAPITRE I

I. Les potentialités d'utilisation des apatites en tant que céramiques nucléaires.

I.1. Contexte global : le problème des déchets nucléaires, les nouvelles matrices.

I.1.A La gestion des déchets nucléaires en France

I.1.A.1 Définition

Un déchet nucléaire, selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), répond à la définition suivante : *"toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle"*. Ces matières doivent être conditionnées avec objectif de confiner l'ensemble des radionucléides qu'elles contiennent jusqu'au terme de leur radiotoxicité, en constituant un barrage efficace à l'action des rayonnements ionisants.

La production de déchets nucléaires en France était, en 2002, d'environ 1 kg par an et par habitant (dont 20 grammes environ de déchets de haute activité). Les domaines de production de ces déchets sont variés : on peut citer les hôpitaux, les laboratoires de recherche ou encore l'industrie horlogère. Néanmoins, la majeure partie de ces déchets (85% en 2002) sont produits par l'industrie électronucléaire, à travers les 58 Réacteurs à Eau sous Pression (REP) et les 2 Réacteurs à Neutrons Rapides (RNR) du parc nucléaire français (**CDC 02**).

Les valeurs limites de radioactivité en deçà desquelles aucune contrainte de traitement, de recyclage ou de rejet n'est imposée et celles établies pour le classement des différents déchets sont régies par l'Agence Nationale des Déchets Radioactifs (ANDRA).

I.1.A.2 Etat actuel

En France, les déchets nucléaires sont classés en quatre catégories selon trois critères principaux :

- la nature des éléments qu'ils contiennent,
- leur période de décroissance radioactive : vie courte ou vie longue (période > 30 ans),
- leur degré de nuisance : activité, type de rayonnement (α , β , γ), dégagement thermique.

Quatre grandes catégories sont distinguées selon ces trois critères (**CDC 02, Andra**) :

- les déchets de très faible activité (TFA) : ils proviennent essentiellement du démantèlement des installations nucléaires ($2 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ d'ici 2020),
- les déchets de faible activité (catégorie A, qui inclut également certains déchets d'activité moyenne) : ils renferment principalement des radioéléments émetteurs β et γ , de période inférieure ou égale à 30 ans, et des émetteurs α d'activité inférieure ou égale à $3700 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ après 300 ans. Leur provenance est diverse (équipements d'installations nucléaires, laboratoires de recherche, utilisateurs médicaux, industriels) et leur volume atteindra $5 \cdot 10^5 \text{ m}^3$ d'ici 2020, soit près de 90 % du volume des déchets A, B et C. Leur radioactivité représente, quant à elle, moins de 1% de l'activité totale,

- les déchets de moyenne activité (catégorie B) : ils contiennent des radioéléments, généralement des actinides, émetteurs α d'activité supérieure à 3700 Bq.g^{-1} et de période supérieure à 30 ans, mais sans dégagement important de chaleur. Les usines de fabrication et de retraitement du combustible, ainsi que les centres de recherche du CEA, sont les principaux producteurs de ces déchets qui, pour la plupart, sont des restes des structures ayant contenu du combustible nucléaire (déchets « technologiques »). Le volume de ces déchets est évalué à 6.10^4 m^3 à l'horizon 2020, soit près de 10% du volume des déchets et 4 % de l'activité radioactive,
- les déchets de haute activité (catégorie C) : cette catégorie concernent les radioéléments émetteurs α , β et γ avec des périodes supérieures à 30 ans. Ils sont constitués majoritairement d'actinides et de solutions de produits de fission et d'activation issues du traitement des combustibles usés, ainsi que de combustible usé non-valorisable. Leur volume représentera en 2020 environ 5000 m^3 . Ces déchets, bien que représentant moins de 1% du volume total des déchets produits, contribuent à plus de 95 % de la radioactivité.

Suivant leur nature et leur dangerosité potentielle, tous les déchets sont ainsi conditionnés dans des colis à base de bitumes, de liants hydrauliques (ciments, mortiers, bétons) et de verres. Il existe donc, à l'heure actuelle, différentes filières de gestion correspondant à ces quatre grandes catégories de déchets (Tableau I-1) :

- déchets TFA : leur statut définitif est encore à l'étude (recyclage ou décharge dédiée) pour une gestion des déchets par filières adaptées à leurs caractéristiques. En particulier, les déchets TFA du CEA sont actuellement entreposés à Cadarache, à raison d'une activité massique moyenne et maximale respectivement de 10 et 100 Bq.g^{-1} pour les émetteurs β - γ et de 1 et 10 Bq.g^{-1} pour les émetteurs α ,
- déchets FA : ils sont actuellement stockés en surface, dans deux centres : celui de la Manche (désormais plein) et celui de l'Aube. Pour les déchets de faible activité à vie longue, tels les déchets radifères et les déchets de graphite, des stockages spécifiques sont à l'étude,
- déchets MA : actuellement vitrifiés, ou stabilisés dans des matrices en ciment ou en bitume (notamment pour les boues), ils font actuellement l'objet d'un entreposage provisoire dans l'attente du développement de solutions à long terme,
- déchets HA : à l'instar des déchets de Moyenne Activité, les déchets de Haute Activité sont actuellement vitrifiés et entreposés de façon provisoire à la Hague et à Marcoule. L'activité, une fois le confinement réalisé au sein du verre, est de l'ordre de 10^{10} à 10^{13} becquerels par litre de verre.

	Vie Courte ($T_{1/2} < 30$ ans)	Vie longue ($T_{1/2} > 30$ ans)
Très Faible Activité (TFA)	Entreposage Stockage spécifique* et filières de recyclage*	
Faible Activité (FA)	Stockage de surface	Stockage spécifique*
Moyenne Activité (MA)	Conditionnement et entreposage provisoire	
	Stockage spécifique* pour les déchets tritiés	Loi Bataille*
Haute Activité (HA)	Vitrification et entreposage Loi Bataille*	

Tableau I-1 : Classification des déchets nucléaires en France, situation des filières de gestion actuelles et prévues* (d'après CDC 02).

Les déchets nucléaires sont de différentes natures : solide (déchets « technologiques », sodium, graphite, sources radioactives), liquide (notamment des solutions de produits de fission) ou encore boues (provenant des stations de traitement des effluents). Selon la législation, la plupart des combustibles usés ne sont pas considérés comme tels, puisque retraitables. La quantité actuelle entreposée est toutefois de 3500 tonnes (CDC 02).

L'entreposage de surface est pour l'instant le mode de gestion principal des déchets nucléaires en France. Un ouvrage d'entreposage est généralement posé sur une formation géologique superficielle, recouverte d'une couverture (système d'étanchéité et de drainage), dont le rôle est de limiter les flux d'eau susceptibles de pénétrer en profondeur dans le sous-sol. Les déchets sont placés au sein d'un système composé de barrières multiples : une barrière géologique, une barrière ouvragée, un surconteneur et un « colis », comprenant un conteneur en métal ou en béton et la matrice confinant les déchets. A cet égard, il est important de choisir des matériaux et des formations géologiques adaptés aux propriétés physico-chimiques des déchets et de connaître la variabilité de leurs propriétés en conditions de stockage.

La notion de confinement implique donc que les déchets soient gérés pour retarder au maximum l'émission de flux polluants dans l'environnement, de façon idéale pour un rejet zéro ou pour une suppression totale de leur toxicité. C'est pourquoi, dans le but d'assurer des solutions de remplacement à l'entreposage actuel, la législation « impose » depuis 1991 le déroulement de recherches sur la gestion à long terme des déchets radioactifs, notamment en ce qui concerne les déchets de haute activité et à vie longue.

I.1.A.3 La loi Bataille et les programmes de recherche

La gestion des déchets nucléaires à vie longue implique de trouver des solutions pour protéger l'homme et son environnement dans un futur proche, mais aussi sur des échelles de temps de l'ordre de la centaine de milliers d'années. En France, différentes solutions ont été envisagées depuis le début de la production électronucléaire et furent rapidement abandonnées (envoi de colis de déchets dans l'espace, enfouissement des déchets dans les sédiments marins ou dans les zones de subduction). Une des solutions les plus réalistes fut le stockage en formation géologique profonde, ce qui impliqua dans le courant des années 80 plusieurs études sur les critères de choix d'un site de stockage profond (Rapports Castaing et Goguel).

Aujourd'hui incorporée au Code de l'environnement, la loi 91-1381 du 30 décembre 1991 (aussi connue sous le nom de loi « Bataille », du nom de son rapporteur) relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs est donc issue de ces premières études et de la décision du gouvernement de commander un rapport dans le cadre de l'Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques. Assortie d'un moratoire de quinze ans sur toute décision sur le devenir à long terme de ces déchets, la loi a tracé les contours d'un programme de recherches à réaliser pendant la durée du moratoire et stipule que le Parlement devra se voir remettre en 2006 un rapport global d'évaluation de ces recherches.

Dans son article 4, cette loi propose 3 axes de recherche (**Andra**) :

- axe 1 : recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue,
- axe 2 : étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans diverses formations géologiques profondes, recherches pilotées par l'ANDRA dans le cadre de laboratoires souterrains,
- axe 3 : étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface (et en subsurface) des déchets radioactifs à vie longue et à haute activité.

Ces axes ont donné naissance au programme Pace (Programme sur l'Aval du Cycle Electronucléaire), organisé autour de cinq groupements de recherches (GdR) traitant de thématiques précises et associant en leurs seins organismes de recherche publique, laboratoires universitaires et partenaires « industriels »:

- Paris (Physico-chimie des Actinides et autres Radioéléments aux Interfaces et en Solution) : études du comportement physico-chimique des polluants susceptibles de migrer,
- Gedeon (GEstion des DEchets par des Options Nouvelles) : études des systèmes sous-critiques pour la transmutation assistés par accélérateur et des combustibles à base de thorium,
- Nomade (NOuvelles MATrices DEchets) : études des nouvelles matrices de conditionnement et de transmutation des déchets,
- MoMas (MOdélisation MATHématique et Simulations numériques) : développements de moyens de simulation liés aux problèmes de gestion des déchets nucléaires,
- Forpro (FORmation géologique PROfonde) : recherches à conduire dans les laboratoires souterrains expérimentaux.

I.1.A.4 Les déchets de haute activité

Au regard de leur radiotoxicité, la loi Bataille concerne avant tout les déchets C. Du fait de l'absence d'intérêt énergétique, ils sont considérés comme les déchets ultimes du cycle du combustible électronucléaire. Ces déchets radioactifs de haute activité et à vie longue proviennent pour l'essentiel des combustibles usés du parc électronucléaire. En effet, l'irradiation en réacteur des combustibles conduit à la formation de radionucléides, résultant de réactions nucléaires de fission ou de capture impliquant les noyaux lourds (uranium et plutonium) ou, à un degré moindre, d'activation d'autres éléments présents dans le combustible ou les structures environnantes.

Suite aux réactions de fission, outre une émission de divers rayonnements (X , α , β , γ) à fort pouvoir thermique, de nombreux produits de fission, solides ou gazeux, sont créés au sein du combustible usé. La Figure I-1 montre leur distribution en fonction de leur masse atomique. Beaucoup de ces éléments ont une durée de vie inférieure à 300 ans. Néanmoins, certains d'entre eux sont des isotopes radioactifs à vie très longue (notamment ^{99}Tc , ^{129}I , ^{135}Cs), ayant une période de plusieurs milliers, voire de plusieurs millions d'années (Tableau I-2). Ces produits de fission sont très abondants dans le combustible usé. Ils sont généralement émetteurs β et sont dotés d'une mobilité chimique importante. Ils représentent de ce fait un danger potentiel pour l'intégrité à long terme des conditions de stockage et peuvent avoir un impact radiologique sur l'environnement.

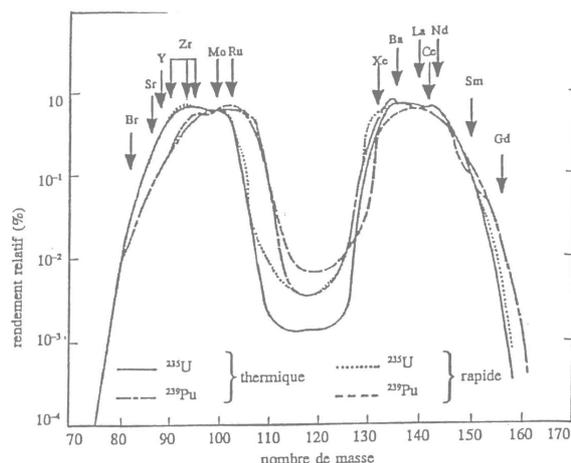


Figure I-1 : Distribution en masse des produits de fission, dans le cas de deux matériaux fissiles (^{235}U et ^{238}Pu) et selon le type de réacteurs utilisé.

D'autre part, suite aux réactions de captures successives de neutrons à partir des isotopes 235 et 238 de l'uranium, de nombreux noyaux lourds sont formés. Ceux-ci sont des actinides, classés en actinides majeurs (isotopes de l'uranium et du plutonium) et mineurs (neptunium, américium et curium), ainsi qualifiés à cause de leur faible quantité. Ils composent en effet moins de 0,1 % de la masse du combustible utilisé. Les actinides mineurs, majoritairement émetteurs α (probabilité faible de fission spontanée), sont constitués d'éléments comportant au moins un isotope ou un produit de filiation à vie longue. Le Tableau I-2 recense les principaux éléments à vie longue, actinides mineurs et produits de fission, présents dans un combustible utilisé.

Nature	Elément	Isotope	Emission	Période (ans)	Masse (g.t^{-1})	Teneur isotopique (%)
Actinides mineurs	Np	237	α	2140000	430	100
	Am	241	α	432,2	220	67
		243	α	7380	100	31
	Cm	243	α	28,5	0,3	1
		244	α	18,1	24	94
		245	α	8530	1	5
Produits de fission	Se	79	β	65000	4,7	9
	Zr	93	β	1500000	710	20
	Tc	99	β	210000	810	100
	Pd	107	β	6500000	200	16
	Sn	126	β	100000	20	40
	I	129	β	15700000	170	81
	Cs	135	β	2300000	360	10

Tableau I-2 : Principaux éléments à vie longue présents dans un combustible utilisé à base d'oxyde d'uranium, déchargé à 33 GW.j.t^{-1} (d'après CDC 02).

L'ensemble de ces déchets est hautement radioactif et thermogène, même si des produits de fission à forte émission β présents en fortes concentrations (^{90}Sr et ^{137}Cs) ont une vie courte et ainsi une activité qui décline après les premières décennies de leur existence. La Figure I-2 montre l'évolution au cours du temps de l'inventaire radiotoxique d'un combustible utilisé. Elle indique que la contribution des actinides mineurs à la radiotoxicité

devient plus importante que celle des produits de fission à partir de 100 ans, notamment par le biais d'une descendance radioactive qui peut être à vie très longue (cas du neptunium 237 par exemple). Les principales sources de radiotoxicité à long terme sont ainsi, outre quelques produits de fission à vie longue, les désintégrations α issues des actinides et les transitions γ accompagnant ces émissions. Le niveau radiotoxique de l'uranium minier est atteint au bout de 10000 ans pour les actinides mineurs et de 100000 ans pour le plutonium.

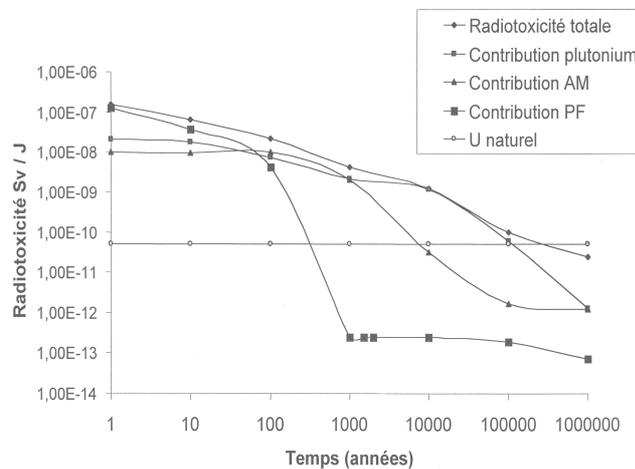


Figure I-2 : Evolution au cours du temps de l'inventaire radiotoxique (en sievert par jour), d'un combustible usé à base d'oxyde d'uranium (enrichi à 3,7 % en uranium 235), déchargé à un taux de combustion de 45 Gw.j.t^{-1} et refroidi 5 ans. Les actinides majeurs représentent environ 96 % et les déchets C (actinides mineurs et produits de fission) 4 % de la masse du combustible usé (d'après CDC 02).

I.1.A.5 Le stockage géologique

L'entreposage n'est par définition pas une solution définitive et doit permettre à tout moment une réversibilité totale du processus, pour reconditionnement ou incinération. En effet, l'entreposage en surface ou subsurface est lié à la nécessité de surveillance accrue par la proximité de l'environnement humain et ne constitue donc pas une solution envisageable pour des durées séculaires. Quelque soit le choix défini quant à l'incinération ou au conditionnement spécifique des déchets séparés, les déchets restants seront vraisemblablement destinés à être stockés en profondeur. Les recherches sur ce type de stockage doivent donc tenir compte d'une réversibilité possible. Elles doivent en outre permettre la définition de conditions tenant compte de phénomènes aussi divers que la protection contre la corrosion ou les événements tectoniques et climatiques.

Dans cette optique, les déchets seraient incorporés dans des colis, fabriqués selon des techniques visant à limiter le relâchement des radionucléides au cours du temps, et placés dans une zone de stockage souterraine, déployée sur plusieurs centaines de mètres (400 à 500 m de profondeur). Autour des colis, des barrières ouvragées artificielles seraient placées, ralentissant la diffusion des déchets vers la formation géologique qui abrite le stockage, la formation rocheuse elle-même étant choisie d'après ses propriétés physico-chimiques et mécaniques (absence de fractures) afin de préserver l'intégrité du site de stockage. Une très faible perméabilité globale à l'échelle du massif rocheux est ainsi requise pour assurer le confinement des déchets. De la même façon, les installations doivent permettre de veiller à une grande stabilité chimique des eaux souterraines afin de maîtriser la corrosion possible des colis de déchets. En effet, le retour des radioéléments vers la biosphère se ferait tout d'abord par altération du colis, puis migration à travers les différentes barrières.

Dans tous les cas de figures, la décision d'un stockage à long terme en profondeur des déchets ne se fera que pour des déchets préalablement séparés.

I.1.A.6 La séparation poussée

La majorité de la masse du combustible usé peut aujourd'hui être séparée et destinée à un recyclage ou une possibilité de conditionnement spécifique. En premier lieu, le procédé hydrométallurgique PUREX (Plutonium Uranium Refining by EXtraction) permet d'extraire l'uranium et le plutonium de la solution des produits de fission et de la majorité des actinides mineurs et ensuite de les séparer. Dans ce procédé, le combustible est dissous dans de l'acide nitrique bouillant puis l'uranium et le plutonium sont sélectivement extraits par un solvant, le phosphate tributylrique (TBP), avec un taux de récupération proche de 99,9 %.

Le TBP possède la propriété d'extraire les actinides sous formes cationiques aux degrés d'oxydation IV et VI. Par ailleurs, les actinides mineurs présentent tous une forme stable de nombre d'oxydation impair, trivalente ou pentavalente. Néanmoins, dans des conditions acides telles que celles du retraitement, le neptunium présente aussi une stabilité sous sa forme hexavalente (Tableau I-3) et un cycle supplémentaire de retraitement est donc nécessaire pour le séparer (procédé PURETEX).

	Degrés d'oxydation	III	IV	V	VI
Actinides majeurs	U				×
	Pu		×		
Actinides mineurs	Np			×	×
	Am	×			
	Cm	×			

Tableau I-3 : Degrés d'oxydation stables des actinides dans les conditions du procédé Purex.

Le concept de séparation peut être élargi aux autres radioéléments possédant une forte radiotoxicité et une durée de vie longue. Ainsi, pour l'extraction du curium et de l'américium, tous deux stables à l'état trivalent, un programme de séparation nommé ACTINEX a été développé. Ce programme a débouché sur la conception du procédé DIAMEX pour l'extraction conjointe des actinides et des lanthanides, mettant en jeu une molécule organique sélective des cations trivalents de la famille des diamides. La séparation des lanthanides et des actinides fait l'objet du programme SANEX (développement de molécules particulièrement sélectives, telles que celles de la famille des bis-triazinyl-pyridine) et le procédé SESAME vise à séparer l'américium du curium, en mettant à profit une oxydation et une complexation sélective de l'américium. En ce qui concerne les produits de fission, l'iode et le technétium peuvent, à l'instar du neptunium, être séparés par un aménagement du procédé PUREX. Pour le césium, des molécules « couronnes » spécifiques, les calixarènes, ont été développées pour leurs qualités de sélectivités. La Figure I-3 recense ces différents procédés, pour lesquels le stade de la faisabilité technique a été atteint (SPR 02).

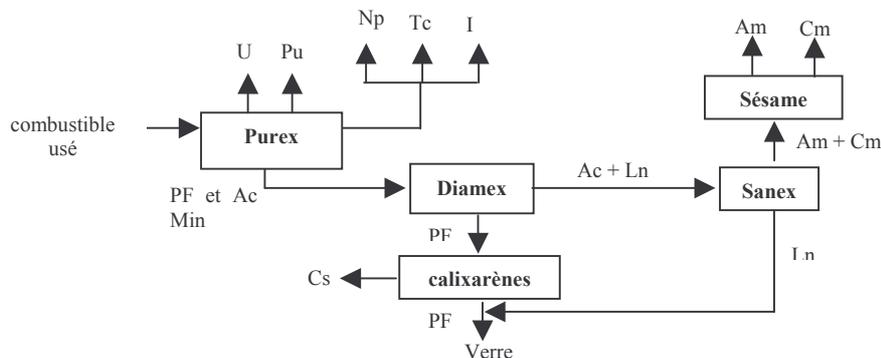


Figure I-3 : Schéma de référence pour la séparation des radionucléides à vie longue (d'après CDC 02).

Le plutonium et l'uranium sont aujourd'hui recyclables sous forme de combustible. Concernant les actinides mineurs et les produits de fission à vie longue, il est possible techniquement de procéder à une séparation poussée, afin d'extraire chacun des éléments les plus radiotoxiques du flux des déchets en vue de leur incinération (transmutation) ou de leur conditionnement spécifique. La séparation de ces déchets permet d'obtenir des déchets ultimes présentant des volumes et une radiotoxicité beaucoup moins importants.

I.1.A.7 Voie séparation-incinération : transmutation

L'incinération des déchets n'étant vraiment efficace que si les éléments sont séparés, ces recherches sont effectuées dans le cadre du programme SPIN (Séparation – Incinération) qui étudie les possibilités de transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans les déchets, afin de les transformer en éléments de durée de vie plus courte et moins radiotoxiques. La transmutation de ces déchets est basée sur des réactions nucléaires induites par un flux de neutrons et conduisant à deux processus principaux : la fission et la capture neutronique radiative. Techniquement, elle peut être réalisée en réacteurs par le bombardement de noyaux cibles avec diverses particules (photons, neutrons, protons). Ainsi, un faisceau de protons peut induire, par une réaction dite de spallation, la fragmentation d'un noyau atomique et la libération de différentes particules, dont des neutrons de haute énergie pouvant donner lieu à des réactions de fission ou de capture. Cette voie est à la base des concepts de réacteurs « hybrides », couplant un accélérateur de protons de haute intensité et un réacteur fonctionnant en mode sous-critique, c'est-à-dire incapable d'entretenir à lui seul une réaction de fission en chaîne. La voie « classique » consiste en l'utilisation des neutrons produits en grande quantité au cœur des réacteurs existants.

Au contraire de la capture neutronique, génératrice en majorité d'émetteurs α à vie longue, la fission conduit à des noyaux plus légers, émetteurs β^- et γ , à vie généralement plus courte que l'élément père. Concernant les actinides mineurs, la compétition entre ces deux phénomènes doit donc être favorisée au bénéfice de la fission, par le biais notamment du contrôle des flux neutroniques et du choix du type de réacteur. Le Tableau I-4 indique les valeurs des rapports entre les sections efficaces moyennes de fission σ_f et de capture neutronique σ_c pour les deux types de réacteurs existants et montre une tendance globale à privilégier les réactions de fission des actinides mineurs avec des neutrons rapides.

Isotopes	Masse (g.t ⁻¹)	σ_f/σ_c (R.E.P.)	σ_f/σ_c (R.N.R.)
²³⁷ Np	430	0,02	0,19
²⁴¹ Am	220	0,01	0,13
²⁴² Am		4,3	5,5
²⁴³ Am	100	0,01	0,12
²⁴² Cm		0,25	0,58
²⁴³ Cm	0,3	6,3	7,2
²⁴⁴ Cm	24	0,06	0,7
²⁴⁵ Cm	1	6,8	5,7

Tableau I-4 : Rapports entre les sections efficaces de fission et de capture neutronique des actinides mineurs dans le cas des champs neutroniques générés par un réacteur à eau pressurisée et un réacteur à neutrons rapides.

La conversion du noyau originel d'actinide en produits de fission à vies relativement courtes permet de limiter la production en chaîne d'actinides mineurs aussi toxiques que le produit de départ. A titre d'exemple, la transmutation par fission du neptunium est envisageable par neutrons rapides, alors que celle du curium peut s'avérer problématique.

En effet, l'introduction de curium peut avoir une incidence sur les caractéristiques du cœur du réacteur et donc sur son fonctionnement, les isotopes 243 et 244 du curium étant de forts émetteurs de γ durs et le ^{244}Cm , un émetteur neutronique spontané. Inversement, les neutrons thermiques favorisant la capture, les R.E.P. pourraient être principalement dédiés à la transmutation des produits de fission. La transmutation du technétium 99, particulièrement radiotoxique, est ici un cas d'école. Cet émetteur β^- a en effet une période de l'ordre de 210000 ans mais, après capture neutronique, produit du ^{100}Tc qui décroît avec une période de 15,8 secondes (par émission β^-) en ruthénium 100 stable. Pour les autres produits de fission à vie longue, la situation est tout aussi problématique que celle du curium, la transmutation de ^{129}I étant rendue difficile par la faible probabilité de captures neutroniques de cet isotope. Quant au cas du ^{135}Cs , une séparation préalable des isotopes 133 et 134 est exigée, puisque ces éléments conduisent sous flux de neutrons à la reformation de césium 135. Enfin, une voie actuellement étudiée est la transformation de l'américium en curium par capture de neutrons thermiques, ^{243}Cm et ^{245}Cm ayant exceptionnellement une propension à la fission en spectre thermalisé. La solution pourrait être ici l'utilisation d'un réacteur à neutrons rapides dans lequel les neutrons seraient ralentis une fois la transmutation des actinides réalisée.

A ces différents impératifs techniques s'ajoutent des contraintes provenant du mode de recyclage choisi. Il existe en effet deux voies d'introduction des éléments à transmuter dans le combustible. Dans la première, dite homogène, les éléments transmutables sont incorporés en faible quantité au combustible standard. La seconde, dite hétérogène, ne contient pas de limitation en terme de teneurs d'éléments incorporables, puisque dans ce cas, ces éléments sont placés dans des « cibles » spécifiques situées en périphérie du réacteur. Cette voie est néanmoins limitée par les caractéristiques physico-chimiques des matériaux constituant les cibles, mais permettrait plusieurs passages en réacteur (multirecyclage). Le recyclage du neptunium s'envisage systématiquement en mode homogène, alors que celui des autres actinides mineurs et des produits de fission est présagé sous forme de cibles multirecyclées.

La démonstration expérimentale de la possibilité de transmutation de Am et Tc a été récemment réalisée, grâce à l'irradiation expérimentale de composés (**SPR 02**) avec des matériaux cibles, dont les propriétés seront définies plus loin (cf I.1.B). Cependant, la manipulation de tous les éléments du dispositif, ainsi que le pilotage des réacteurs sont dans ce cas des opérations délicates. C'est pourquoi, devant les difficultés techniques imposées par le processus de transmutation, la voie du conditionnement spécifique est elle aussi étudiée pour les déchets séparés.

I.1.A.8 Voie séparation-conditionnement spécifique

Dernier axe de la loi, la voie séparation-conditionnement spécifique est une alternative possible à la transmutation des déchets, notamment en ce qui concerne les actinides mineurs et les produits de fission à vie longue. Ainsi, si on considère qu'après séparation poussée on se trouve en présence d'éléments chimiques purs en petites quantités, il est envisageable de confiner ces radioéléments dans des matrices spécifiques et ceci, pour des durées comparables au temps d'extinction de leur radioactivité. Cette notion de confinement implique aussi l'utilisation combinée de plusieurs barrières physiques, comme défini précédemment. Ainsi, de nombreuses matrices innovantes ont été élaborées durant les dernières années pour tenter de répondre au problème du conditionnement spécifique, suite à l'avènement des techniques de séparation poussée. Ces études avaient été initiées dès les années 50, où des phases minérales telles que les feldspaths avaient été pressenties puis rejetées à cause de leur spécificité à accueillir un seul type de radionucléides. L'utilisation de la vitrification des déchets, processus comportant l'avantage de pouvoir confiner une solution de plusieurs dizaines d'éléments différents, commença alors.

Eu égard aux diverses conditions potentielles, en situation de stockage (irradiation, chaleur, dissolution), un véritable « cahier des charges » pour le choix et l'élaboration de ces nouvelles matrices a été défini, tenant compte notamment de (**SPR 02**) :

- la spécificité du radionucléide à confiner : activité, période de décroissance, filiation radioactive, type de rayonnement et dégagement de chaleur,
- la stabilité structurale de la matrice : encombrement stérique du radionucléide, position de celui-ci dans le réseau cristallin, type de liaison engagée entre minéral et élément inséré, absence de processus diffusif, résistance aux dégâts d'irradiation et à la dissolution aqueuse,
- la capacité d'insertion de la matrice : environ 5 % en masse pour Cs et I, 10 % pour les actinides mineurs et 15 % pour Tc émettant peu de chaleur.

En fonction de ces différents critères, afin de maintenir une stabilité thermodynamique et physico-chimique, la solution la plus pertinente pour la phase hôte des déchets est d'incorporer ces derniers directement dans sa structure cristalline. Ce lien permet d'assurer une faible évolution de la matrice, en limitant notamment les processus de diffusion des radioéléments.

De ces spécificités sont nées de véritables contraintes concernant les procédés d'élaboration. Ceux-ci doivent tenir compte de la nature physique du déchet : une matrice spécifiquement dédiée à un élément volatil tel que l'iode implique nécessairement de développer des procédés à basse température ou à haute pression. De même, afin de limiter les surfaces d'échange avec les solutions aqueuses et de faciliter le transport, le conditionnement doit se présenter sous la forme d'un solide densifié au maximum. Enfin, le choix du procédé doit permettre, en plus des propriétés physico-chimiques propres de la matrice, de renforcer sa durabilité en influant sur ses propriétés mécaniques, sa porosité, sa conductivité thermique, sa cristallinité ou encore son homogénéité.

Néanmoins, pour s'assurer de la pérennité à long terme des matrices, leurs pouvoirs de confinement et les processus de dégradation doivent être étudiés sur des échelles de temps de l'ordre de grandeur des périodes radioactives mises en jeu. Pour cette raison, les études menées sont nécessairement complétées par l'étude d'analogues naturels de ces matrices et par une modélisation des phénomènes en présence, tenant compte des paramètres correspondant aux différentes situations de stockage.

I.1.A.9 La modélisation à long terme

Faute de pouvoir expérimenter directement le comportement à long terme des colis de déchets, l'apport de la modélisation est fondamental pour prévoir les durées de vie des différents éléments d'un dispositif de stockage ou d'entreposage, aussi bien au niveau de l'environnement géologique que de celui des radioéléments intégrés dans les matrices. Ces études doivent avant tout permettre l'extrapolation sur des échelles de temps et d'espace très importantes des mécanismes physico-chimiques guidant chacun des principaux phénomènes étudiés (eau, chaleur, rayonnements,...). Cette démarche doit mener à l'élaboration de modèles de comportement suffisamment simples pour pouvoir être intégrés dans des procédures globales d'évaluation des modes de gestion (modèles prédictifs, dits « opérationnels »). Toutefois, cette situation implique des limites : les modèles globaux sont relatifs à des systèmes complexes, mais ne sont que la combinaison de modèles reflétant des phénomènes à différentes échelles de temps et d'espace. Il est donc important de veiller à définir parfaitement les domaines de validité de chaque modèle.

De plus, il est très difficile à l'heure actuelle de pouvoir disposer d'un modèle vraiment représentatif du milieu géologique. Deux approches sont possibles : l'une, déterministe, basée sur la mesure des propriétés moyennes du massif rocheux; l'autre, probabiliste, basée sur l'acquisition d'un grand nombre de mesures locales qui sont exploitées au moyen de techniques géostatistiques. Par ailleurs, les modélisations sur le comportement à long terme des colis doivent systématiquement envisager les différents contextes possibles (entreposage, stockage profond), mais aussi tenir compte de trois grands types de conditions d'environnement :

- en système fermé : l'intégrité du colis est respectée, celui-ci subit une évolution interne mais n'échange pas de matière avec son environnement. Dans ce cadre sont étudiées les réactions chimiques et radiolytiques pouvant provoquer une corrosion interne et un gonflement sous l'effet des gaz radiogéniques,
- en système ouvert insaturé en eau : la matrice subit également des agressions extérieures par un milieu non saturé en eau. Les principaux agresseurs sont l'air (plus ou moins humide) et les gaz corrosifs se formant par radiolyse de l'air au contact des colis. Cette situation critique simule partiellement les conditions d'un entreposage,
- en système ouvert saturé en eau : du fait de la saturation en eau, les phénomènes de corrosion et d'altération aqueuse peuvent mener jusqu'à la détérioration des barrières de confinement et à la migration des radioéléments. Cette situation reflète les conditions qui pourraient régner dans un stockage profond après quelques milliers d'années.

La complexité du problème implique un nombre d'approximations importantes. Il faut aussi rester conscient que tout système a une part chaotique dans son comportement. Néanmoins, les modélisations de type multiéchelles déjà existantes et, surtout, l'étude de modèles naturels (tels que les réacteurs naturels fossiles) fournissent des références indispensables à l'étape de validation des modèles aux échelles requises.

I.1.A.10 Conditions auxquelles devront répondre matrices et cibles. Etudes nécessaires.

Les matériaux choisis pour la transmutation ou pour un conditionnement spécifique, que nous regrouperons par abus de langage sous le terme générique de céramiques nucléaires, auront à subir diverses agressions internes et externes, notamment à travers l'action des rayonnements et de la température. De plus, selon les conditions de stockage ou d'entreposage, les colis de déchets seront soumis à des conditions d'environnement contraignantes, notamment en ce qui concerne la présence d'eau.

Conditions énergétiques (rayonnements, température)

Les particules émises lors du processus de transmutation et la décroissance radioactive des radionucléides vont tendre à désorganiser les matériaux-cibles et les matrices. Ces phénomènes d'irradiation et d'auto-irradiation, principales causes de dommage potentiel à court et à long terme, vont s'accompagner d'un dégagement de chaleur principalement lié à l'émission des rayonnements. Les principales sources de rayonnements dues aux déchets de haute activité ayant déjà été évoquées plus tôt, le Tableau I-5 recense les conditions énergétiques moyennes dans le cas du conditionnement spécifique et de la transmutation.

	Type de rayonnement / particules	Origine	Energie moyenne (MeV)	Interactions	Gamme de température attendue	
Conditionnement spécifique	α	particule α	Actinides	5	Electronique (99%)	De -20 à 250°C, 500°C accidentel
		noyaux de recul		0,1	Nucléaire	
	β	Produits de fission	0,1 à 3,5	Electronique		
	γ	α, β				
Transmutation	Fragments de fission		100	Electronique	De 500 à 2000°C, avec un fort gradient	
	Neutrons					

Tableau I-5 : Principales sources de rayonnements, conditions énergétiques et thermiques moyennes envisagées selon le choix de traitement des déchets.

En dehors des principales sources de rayonnements citées, les matrices de conditionnement auraient à subir une faible irradiation neutronique provenant de quelques fissions spontanées. De la même façon, les processus de transmutation pourront induire la présence d'émetteurs alpha à vie courte. Par ailleurs, la thermalisation des particules alpha en fin de leur parcours va générer un nombre important d'atomes d'hélium. Dans le cas de la transmutation, la production de gaz de fission ($7-20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ d'actinide mineur) s'ajouterait à l'hélium radiogénéré ($10-40 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) (**Cibles 01**).

Conditions de stockage (dissolution)

Quelque soit le concept de stockage choisi, les conteneurs de déchets devront résister à la corrosion et les matrices de confinement devront donc présenter une forte résistance à la dissolution aqueuse. Selon l'ANDRA, les eaux souterraines présentes dans des conditions de stockage géologique seraient basiques ($\text{pH} \approx 8$) et réductrices et apparaîtraient au bout de quelques milliers d'années. En situation d'entreposage, il faut en plus tenir compte de la contribution possible des eaux de surface, généralement acides et oxydantes. Ainsi, dans tous les cas de figure, la lixiviation aqueuse et la corrosion sont susceptibles de diminuer la durabilité chimique de la matrice et du colis en général.

Etudes nécessaires

En plus des études sur la durabilité chimique, d'autres études s'avèrent nécessaires selon le contexte. Ainsi, à la vue des conditions en réacteur (puissance de 10 à $400 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1}$) et de l'énergie importante venant des réactions de fission, les cibles de transmutation doivent posséder des caractéristiques telles que (**Cibles 01, Konings 02**) :

- une bonne conductivité thermique et une température de fusion élevée, afin de permettre l'évacuation de chaleur. La référence est sur ce point UO_2 ($2,7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 1000°C , $T_f > 2000^\circ\text{C}$),
- une stabilité chimique et structurale sous irradiation des diverses particules et une faible activation de leurs éléments. Elle doit en outre avoir une propriété de rétention importante des produits de fission,
- une résistance mécanique importante : l'hélium et les gaz de fission provoquent un fort gonflement de la matrice. S'y ajoute une possible dilatation thermique différentielle si la cible est multiphasée,
- une compatibilité chimique par rapport au caloporteur et à la gaine.

Ces contraintes impliquent la réalisation d'expériences aussi bien en réacteur (tenue aux neutrons) qu'en laboratoire (mesures des propriétés mécaniques par exemple).

Dans le cas des matrices de conditionnement, et dans l'optique d'une longue période de confinement (10^4 à 10^5 ans), les principales études doivent porter sur :

- le changement de propriétés physico-chimiques de la matrice, telles que l'amorphisation ou le changement de phase,
- les effets de la température : résistance à l'échauffement, mais aussi recristallisation possible du matériau endommagé,
- les effets de l'hélium radiogénéré : gonflement, diffusion thermiquement activée,
- la tenue mécanique préservant l'intégrité du conteneur, les différents phénomènes évoqués pouvant provoquer des contraintes importantes.

Il est à noter que l'ensemble de ces études doit tenir compte également du confinement des descendants. Par ailleurs, les études sur la pérennité des matrices potentielles doivent prendre en compte les effets de couplage entre les différents comportements, notamment entre irradiation et lixiviation.

Enfin, il faut veiller à ne pas comparer directement des résultats issus de diverses méthodes de simulation des irradiations (bombardement ionique, dopage en actinides, bombardement neutronique) ou de mesure des taux de dissolution. Sur ce point, il est important de préciser que, quelque soit la méthode choisie pour simuler une irradiation, les effets obtenus ne sont qu'une image moyenne de ceux qui seraient présents dans les matrices. Cette difficulté dans la transposition des résultats obtenus est notamment présente lors de la simulation par bombardement ionique externe. De la même façon, l'étude de phases naturelles ne peut donner qu'une approche globale du comportement possible des matrices, les conditions connues à l'état naturel ayant varié sur des échelles de temps très importantes.

I.1.B Les Céramiques nucléaires

I.1.B.1 Le phénomène d'Oklo

Les travaux sur l'utilisation de phases minérales pour le conditionnement des déchets nucléaires ont été largement alimentés et générés par les recherches effectuées sur les réacteurs naturels d'Oklo (Gabon).

La possibilité théorique de déclenchement naturel de réactions en chaîne de fissions est connue depuis longtemps. Néanmoins, c'est le résultat de l'analyse du rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans des échantillons d'uranium naturel de la mine d'Oklo qui a établi la preuve expérimentale de ce phénomène. Les résultats de cette analyse ont mis en évidence un rapport appauvri : $(7,171 \pm 0,010) \cdot 10^{-3}$ au lieu de $(7,254 \pm 0,007) \cdot 10^{-3}$ (**Bodu 72**), attribué, après des analyses isotopiques des terres rares dans le minerai, à l'existence de réactions nucléaires de fission dans ce gisement d'uranium il y a près de deux milliards d'années (**Dozol 75**). La fission de ^{235}U produit en effet des isotopes de terres rares dans des proportions différentes des proportions naturelles et ces réactions nucléaires "fossiles" n'ont été possibles qu'à une époque où l'isotope 235 était plus abondant que maintenant. A titre d'exemple, le rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ était, il y a 1,95 milliards d'années, de $3,68 \cdot 10^{-2}$ (**Naudet 91**). Ainsi, près d'une vingtaine de réacteurs naturels ont fonctionné sur des périodes de l'ordre du million d'années, produisant énergie et déchets nucléaires. Différents facteurs ont permis le déclenchement de ces réactions (présence d'eau, rapport isotopique, absence de substance neutrophage, température), finalement très proches de celles actuellement réalisées dans l'industrie électronucléaire (Tableau I-6).

	Réacteurs d'Oklo	REP de 1300 MWe
Composition du combustible	UO ₂ à 3.68 %	UO ₂ enrichi entre 3 et 4 %
Modérateur	H ₂ O	H ₂ O
Production de ²³⁹ Pu	Oui	Oui
Résidu de fission	Agrégats métalliques (Ru, Rh, Te, Pd)	Nodules insolubles
Produits de fission détectés	Lanthanides, Cs, Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Se, Te, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb	Lanthanides, Kr, Xe, Cs, Rb, Sr, Ba, Y, Zr, Se, Te, Mo, I, Br, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb
Durée des réactions (années)	60000 à 1000000	3
Températures atteintes (°C)	200-400	300-1300
Pressions atteintes (bar)	500-1500	120
Quantité d'uranium consommée	6 tonnes (estimation)	104 tonnes

Tableau I-6 : Comparaison du fonctionnement du réacteur naturel d'Oklo et d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée (d'après Sere 96).

Les éléments produits par ces réactions nucléaires, notamment les produits de fission, se sont donc accumulés dans les zones de réaction d'Oklo. Les études géochimiques des minéraux trouvés sur place ont permis d'obtenir des renseignements sur le confinement à long terme des radioéléments et de définir une classe de phases minérales susceptibles d'accepter ces éléments en leur sein.

I.1.B.2 Les principales céramiques nucléaires étudiées : matrices de conditionnement et cibles de transmutation.

Les études minéralogiques et géologiques ont permis de mettre en évidence des candidats pour l'immobilisation des radionucléides (**Sere 96, Carpena 97, Ewing 99, Ewing 01**). La présence actuelle de ces minéraux cristallins sur des sites tels que celui d'Oklo tend à démontrer de grandes capacités de stabilité au cours du temps. De plus, certaines de ces phases minérales ne sont pas trouvées naturellement à l'état métamicté, ce qui implique que leur réseau cristallin n'a pas été détérioré par les phénomènes d'irradiations interne et externe.

Matrices de conditionnement spécifique

Sur cette base et selon les différents paramètres définis plus haut (densification, structure, processus de fabrication), de nombreux matériaux ont été sélectionnés pour le conditionnement à long terme des radionucléides et peuvent être classés en 2 grandes catégories (**Weber 98**) :

- Céramiques multiphasées, telles que les supercalcinats, les matrices vitro-céramiques et le Synroc, matériau polycristallin dont la phase principale est la zirconolite et qui a été proposé par l'ANSTO (Australian Nuclear Science and Technology Organization) pour confiner les solutions de produits de fission,
- Céramiques monophasées (phases cristallines) dont les grandes classes étudiées sont les perovskites, les pyrochlores, les zirconolites, les zircons, les apatites, les monazites ou encore les sphènes.

Le Tableau I-7 donne une liste non-exhaustive des principales matrices étudiées à travers le monde. Ces différentes céramiques sont classées selon leur structure (oxydes, titanates, phosphates...) et la nature des déchets théoriquement incorporables est précisée (Ln : lanthanide ; Ac : actinide mineur ; les produits de fission sont indiqués par leurs symboles).

Famille	Structures-Matériaux	Formule générale	Nature déchet
Oxydes	Zircone	ZrO ₂	Ln, Ac
	Cerianite	CeO ₂	Ln, Ac
	Thorianite	ThO ₂	Ln, Ac
	Uraninite	UO ₂	Ln, Ac
Titanates	Pyrochlores	Ln ₂ Ti ₂ O ₇ (Ln=Gd, Er...)	Ln, Ac
	Zirconolite	CaZrTi ₂ O ₇	Ln, Ac
	Perovskites	CaTiO ₃ , SrTiO ₃	Sr, Cs, Ln, Ac
	Hollandite	BaAl ₂ Ti ₆ O ₁₆	Cs, Sr
Silicates	Sphene (titanite)	CaTiSiO ₅	Ln, Ac
	Zircon	ZrSiO ₄	Ln, Ac
	Nepheline	NaAlSiO ₄	Cs
Phosphates	Monazites	LnPO ₄ (Ln = Ce, Y, Lu...)	Ln, Ac
	NZP	NaZr ₂ (PO ₄) ₃	Cs, Sr, Ln, Ac
	Apatite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ X ₂	Cs, Sr, Tc, Ln, Ac
	Phosphate diphosphate de thorium	Th ₄ (PO ₄) ₄ P ₂ O ₇	Ln, Ac
Phosphates / Silicates	Britholite	Ca _{10-x} Ln _x (PO ₄) _{6-x} (SiO ₄) _x X ₂ (Ln = Nd, La, Gd...)	Cs, Ln, Ac
Vanadate	Apatite vanado-plombeuse	Pb ₁₀ (VO ₄) ₆ X ₂	I

Tableau I-7 : Aperçu des principales phases cristallines monophasées potentielles pour les déchets nucléaires étudiées dans le monde (d'après Weber 98).

En France, dans le cadre de l'axe 3 de la loi Bataille, les recherches entreprises dans le cadre du GDR NoMaDe ont montré que le stade de la faisabilité scientifique a été atteint ou est en voie de l'être pour certaines compositions de matrices (Tableau I-8). Ce stade correspond à un ensemble de caractérisations réalisées sur les matériaux non-actifs (élaboration, comportement à la lixiviation, comportement à l'irradiation externe, modélisation) et sur leurs analogues naturels (**Nomade 02**).

Radionucléides		Matrices	Formule
Actinides mineurs	Valences 3 et 4	Britholite	Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂
		Zirconolite	(Ca _{1-x} Nd _x)ZrTi _{1,8} Al _{0,2} O ₇
		Monazites	NdPO ₄
	Valence 4	PDT	Th ₄ (PO ₄) ₄ P ₂ O ₇
Césium		Hollandite	BaCs _{0,28} (Fe _{0,82} Al _{1,46})Ti _{5,72} O ₁₆
		Rabdophane	CaCsNd(PO ₄) ₂
Iode		Apatite	Pb ₁₀ (VO ₄) _{4,8} (PO ₄) _{1,2} I ₂

Tableau I-8 : Matrices ayant atteint le stade de la faisabilité scientifique (d'après SPR 02, Nomade 02).

D'autres phases sont encore en cours d'études. Citons pour exemple les pyrochlores pour les actinides mineurs ou encore les matrices phosphatées de type CsTh₂(PO₄)₃ et les perlites pour le conditionnement du Cs (**Nomade 02**). Les résultats obtenus jusqu'à présent sur ces différents composés montrent des capacités d'incorporation des radioéléments élevées (7% en masse pour I, 5 % pour Cs et 10 % pour les actinides mineurs). Les études de dissolution récemment réalisées ont permis de suivre leurs cinétiques de dissolution et montrent une durabilité chimique élevée pour toutes les classes de céramiques (**Bois 01, Robisson 02, Trocellier 01**).

Les études concernant la tenue à l'irradiation montrent quant à elles des comportements variables selon les matrices et seront détaillées plus loin. Néanmoins, ces études sont réalisées pour la plupart par irradiation externe ou sur des analogues naturels et il faut attendre les résultats d'expériences d'autoirradiation, comme celle réalisée par dopage en ^{238}Pu et ^{239}Pu de la zirconolite (**Défis 03**), pour comparer les différents comportements sous irradiation.

En outre, en parallèle des recherches sur le conditionnement des déchets de haute activité issus de l'industrie électronucléaire, certaines des matrices évoquées sont développées pour le conditionnement direct du plutonium, qu'il soit d'origine civile ou militaire (**Brevet 98, Weber 98, Ewing 99**).

Cibles pour la transmutation

Concernant les cibles pour la transmutation, les différentes matrices envisagées dépendent du mode de recyclage choisi (**SPR 02, Cibles 01, Konings 02**) :

- en mode homogène : sous forme d'oxydes ou de nitrures d'actinides mélangés au combustible standard,
- en mode hétérogène : les oxydes d'actinides sont dispersés dans des matrices inertes oxydes, céramiques ou métalliques, donnant lieu à des composites « cermet » (céramique-céramique) ou « cermet » (céramique-métal).

Les matrices inertes céramiques de référence sont la magnésite MgO , le spinelle MgAl_2O_4 et la zirconite stabilisée en phase cubique par l'yttrium. Il est à noter que l'ajout de Zr à haut point de fusion permet d'augmenter la température de fusion de la matrice. Les études actuelles portent principalement sur des solutions solides d'actinides et de zirconite stabilisée du type $(\text{An}, \text{Y}, \text{Zr})\text{O}_{2-x}$, seules ou dispersées dans des matrices céramiques MgO , MgAl_2O_4 ou métalliques Mo, Fe, Zr, W, Nb (**Fernandez 03, Konings 02**). Certaines études portent aussi sur l'incorporation d'actinides ou d'oxydes d'actinides dans MgO (**Beauvy 98, Sors 99**), MgAl_2O_4 (**Wiss 03**), des composites magnésite-pyrochlore (**Lutique 03**) ou encore $(\text{An}, \text{Zr})\text{N}$ (**Streit 03**).

Concernant les irradiations réalisées en réacteur (expériences MATINA et EFFTRA notamment), plusieurs types de cibles sont utilisées, avec des teneurs en actinides allant de 0,5 à 2,5 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ et différentes morphologies (solution solide, microdispersion, macromasses) correspondant à des tailles de particules allant de 5 à 300 μm environ). La durée de l'irradiation et du refroidissement ne permet pas encore de conclure sur les possibilités de chaque composition. Néanmoins, les études réalisées par bombardement externe, qui seront détaillées plus tard, permettent de connaître la résistance des céramiques à l'irradiation par les produits de fission.

Les matériaux apatitiques, présents sous forme cristalline à Oklo, comptent parmi les céramiques nucléaires les plus étudiées, que ce soit pour le conditionnement des actinides ou celui des produits de fission, et ce, sous de multiples formes. Ce sont ces matériaux, et plus particulièrement la fluoroapatite phosphocalcique et la britholite monosilicatée, qui feront l'objet de notre étude.

I.2. Les matériaux apatitiques de l'étude

I.2.A Les apatites

I.2.A.1 Le choix et les propriétés des apatites

L'apatite est le minéral phosphaté le plus abondant sur terre, car le plus stable thermodynamiquement. En effet, dans un milieu naturel, tous les phosphates de calcium vont évoluer vers la structure apatitique. On le retrouve ainsi comme un des principaux constituants des os et des dents de tous les vertébrés. L'idée d'utiliser les apatites pour confiner les déchets nucléaires est venue de la géologie. En premier lieu, des études ont révélé que certaines apatites naturelles ont la capacité d'incorporer sous forme d'éléments en traces dans leur structure près d'un tiers des éléments de la classification périodique (**Tooms 69**). D'autre part, des études sur la géochimie des roches profondes (citons pour exemple **Carpena 85**) ont révélé la très grande stabilité thermique et chimique des apatites sous irradiation au cours des temps géologiques. Les résultats de ces études ont été corroborés par celles réalisées sur les apatites présentes à Oklo (**Bros 96, Sere 96**). Les apatites d'Oklo ont en effet démontré une capacité à intégrer un grand nombre d'éléments de tailles différentes dans leur réseau cristallin (Tableau I-9).

Eléments incorporés (Valence +)	Rayon ionique (Å)
Cs (I)	1,67
Rb (I)	1,47
Sr (II)	1,12
Ba (II)	1,34
Zr (IV)	0,79
Y (III)	0,92
Terres rares (III)	0,94-1,06
Pb (II)	1,20
Bi (III)	0,96
Th (IV)	1,02
U (IV)	0,97
Pu (IV)	0,93

Tableau I-9 : Liste des principaux éléments incorporés dans les apatites d'Oklo.

Les apatites ont ainsi intégré une multitude d'éléments en quantités plus ou moins importantes, tels que des produits de fission (Sr, I, Zr, Hf...), des terres rares (Nd, Sm) et des actinides (U, Pu). Des analyses à la microsonde ont montré que ces apatites sont majoritairement phosphocalciques (à environ 98%), fluorées (à 97%) et ne présentent qu'une légère substitution du phosphore par le silicium sur le site anionique tétraédrique (0,14 atomes par maille) (**Sere 96**). Par ailleurs, le rapport isotopique $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ inhabituellement élevé a été expliqué par la désintégration du ^{239}Pu incorporé et a ainsi permis de confirmer que la cristallisation des apatites a eu lieu avant la fin des réactions (**Bros 96**).

Ces apatites ont résisté à des fortes doses d'irradiation, à savoir :

- une irradiation externe neutronique (flux estimé à 10^{21} neutrons.cm⁻²)
- une irradiation interne α , liée à l'incorporation d'actinides (doses de 8.10^{18} désintégrations α .g⁻¹),
- une irradiation interne β et γ ,
- un nombre important de fissions spontanées : $1,7.10^{17}$ fissions.m⁻³

Malgré l'intensité et la complexité de l'irradiation, les apatites du site d'Oklo n'ont pas été affectées par le phénomène de métamictisation. Les éléments incorporés sont restés confinés sur des échelles de temps géologiques en résistant à des taux d'irradiation élevés, mais également à la température et à la corrosion aqueuse (**Carpena 97, Bros 96**). Il faut toutefois préciser que la dose alpha reçue à Oklo est à comparer avec les doses critiques d'amorphisation obtenues en laboratoire et nécessaires pour rendre complètement métamictite une apatite en absence de recuit. Ces valeurs sont de l'ordre de 5.10^{18} désintégrations $\alpha.g^{-1}$ pour une apatite totalement phosphatée (**Ewing 95**) et 10^{19} désintégrations $\alpha.g^{-1}$ pour le même minéral complètement silicaté (**Weber 97, 98**) : l'irradiation alpha subie à Oklo ne permet donc qu'une conclusion partielle sur la résistance à long terme des apatites à l'auto-irradiation alpha. Enfin, il semble nécessaire de préciser que des études ont mis en évidence un événement thermique ($T > 130^{\circ}C$) au cours de l'histoire de ce gisement d'uranium, favorisant ainsi les phénomènes de recuit (**Sere 96**).

En marge de l'étude des apatites d'Oklo, le cas des apatites trouvées dans les gisements de carbonatites du môle In Ouzzal (Hoggar, Algérie) est très intéressant. En effet, les apatites de ce gisement, de formule générale $Ca_{10-x}(TR, U, Th)_x(SiO_4)_x(PO_4)_{6-x}(F, Cl)_2$ contiennent de grandes quantités de terres rares et d'actinides, notamment de l'uranium et du thorium (**Carpena 88**). L'analyse de la composition chimique de ces minéraux révèle qu'ils sont partiellement silicatés, d'où le terme de britholite, permettant ainsi, par la substitution d'un groupement silicate à un phosphate, la compensation de charges nécessaires à l'incorporation de terres rares trivalentes. Ces britholites présentent un nombre de silicates variable, dépendant de la quantité d'actinides et de lanthanides incorporés. Les doses d'irradiation totales reçues, principalement dues à la présence de quantités relativement importantes de U et Th, sont variables selon les échantillons (**Soulet 00, Carpena 88**) :

- entre $1,1.10^{19}$ et 3.10^{19} désintégrations $\alpha.g^{-1}$
- entre $4,5.10^{15}$ et $1,4.10^{17}$ fissions.m⁻³

Comme pour Oklo, ces valeurs sont bien entendu à comparer avec la dose critique d'amorphisation définie précédemment. Bien qu'ayant reçu des doses de 2 à 3 fois supérieures à celle-ci, les britholites d'In Ouzzal sont restées cristallines, sauf parmi les plus silicatées qui sont devenues métamictes. Ce résultat est en accord avec les études réalisées par Weber (**Weber 97, 98**) sur l'amorphisation de la céramique $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ dopée avec ²⁴⁴Cm et par Soulet (**Soulet 00, 01c**) sur l'influence du rapport SiO_4/PO_4 dans la fluoroapatite.

Des propriétés remarquables expliquent cette stabilité au cours des temps géologiques. En premier lieu, les apatites sont thermodynamiquement très stables et les apatites fluorées plus particulièrement (**Zhu 91**). Le Tableau I-10 montre les valeurs d'enthalpies de formation pour les 3 compositions principales d'apatites.

Formule	ΔH°_f (kJ.mol ⁻¹)
$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	- 6,817.10 ³
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	- 6,688.10 ³
$Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$	- 6,591.10 ³

Tableau I-10 : Enthalpies de formation de trois compositions d'apatites à 25 °C, sous une pression de 1 bar (d'après Zhu 91)

La stabilité thermique est elle aussi fortement dépendante de la composition : les hydroxyapatites phosphocalciques se transforment aux alentours de 1000°C en oxyhydroxyapatites en perdant de l'eau puis se décomposent de façon plus complexe au-delà de 1250°C, les fluoroapatites se décomposent vers 1200°C, alors que les apatites silicatées ne se décomposent pas en-dessous de 1500°C (**Elliott 94**).

Les apatites sont très peu solubles en milieu neutre et basique, et cette solubilité est rétrograde, donc diminue avec la température. La durabilité chimique des apatites augmente ainsi dans ces conditions. En ce qui concerne la composition, les apatites fluorées sont moins solubles en milieu acide que les apatites hydroxylées ou chlorées (**Duff 72, Valsami-Jones 98**). De récentes études tendent aussi à montrer que la résistance chimique des apatites est améliorée par l'introduction de silicates (**Carpenna XX**). Au vu de ces résultats, la stabilité chimique et thermodynamique des apatites semble être d'autant plus importante que celles-ci sont fluorées et silicatées. La présence d'ions fluorures dans les tunnels du réseau et de tétraèdres silicates semble ainsi conduire à la stabilisation du réseau.

D'autre part, les nombreuses études (citons par exemple **Fleischer 75**) sur le recuit thermique de traces de fission de l'uranium dans les apatites naturelles ont permis de mettre en lumière les effets de la température sur la stabilité des défauts nucléaires dans les apatites. Ainsi, il faut une durée de recuit de 10000 ans à une température de 105°C pour guérir totalement le réseau cristallin de tous les défauts nucléaires l'affectant. Pour un million d'années, cette température devient 65°C (**Wagner 72**). Les études sur les apatites d'Oklo confirment cette capacité d'autoguérison. Néanmoins, les dégâts occasionnés dans le réseau cristallin n'ont pas la même stabilité suivant la composition chimique des apatites : la guérison thermique est plus facile dans les apatites fluorées que dans les apatites chlorées. Le recuit thermique est aussi d'autant plus efficace que les apatites sont substituées sur les sites cationiques. Ce dernier phénomène peut être expliqué par une forte distorsion au niveau du réseau cristallin, favorable au recuit (**Carpenna 98**).

En conclusion, les études sur les apatites d'Oklo ont montré que les apatites présentaient une structure capable de confiner des produits de fission et des actinides sur 2 milliards d'années. Ces études, combinées à l'examen des propriétés intrinsèques des apatites et des propriétés souhaitées pour les céramiques nucléaires (résistance à l'irradiation et à la dissolution), permettent de définir une composition apatitique « idéale » (**Soulet 00**) :

- présence de calcium sur le site cationique (apatites phosphocalciques),
- présence de fluor, favorisant la guérison des défauts et limitant la dissolution,
- substitution sur les sites cationiques, favorisant la guérison des défauts nucléaires. Cette substitution peut permettre l'incorporation d'actinides,
- présence de silicates, qui permettent la compensation de charges due à l'incorporation d'actinides. Les observations sur les britholites d'In Ouzzal montre que le rapport SiO_4/PO_4 doit être faible pour garantir une bonne tenue à l'auto-irradiation alpha.

Il convient aussi de préciser que les conditions thermiques d'un stockage géologique sont aussi favorables pour les apatites, la température diminuant leur solubilité et favorisant le recuit des dégâts d'irradiation. Ainsi, afin d'établir le meilleur compromis entre résistance aux dégâts d'irradiation et résistance à la lixiviation et en utilisant Nd comme simulant un actinide mineur trivalent, nous retiendrons la britholite monosilicatée de formule $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ (**Brevet 98, Boyer 98**) comme le matériau utilisé pour cette étude. Cependant, nous montrerons l'intérêt de compléter celle-ci par l'étude en parallèle d'un analogue naturel, en l'occurrence la fluoroapatite phosphocalcique issue du gisement de Durango (Mexique). Il est donc nécessaire au préalable de présenter la structure cristallographique et les propriétés physico-chimiques caractérisant ces matériaux.

I.2.A.2 Cristallochimie et propriétés des apatites

La formule générale des apatites est $M_{10}(XO_4)_6Y_2$, où M est généralement un cation divalent, XO_4 un groupe anionique trivalent et Y un anion monovalent. L'arrangement quasi-compact des anions trivalents constitue le squelette de la structure apatitique. Cet assemblage rigide fait apparaître deux types de tunnels et de sites Ca comme le montre la Figure I-4 :

- le premier tunnel, d'un diamètre de 2,5 Å environ dans le cas de la fluoroapatite phosphocalcique, est occupé par les cations M. Ceux-ci, au nombre de 4 par maille, présentent une symétrie de site C_3 et le site occupé est communément appelé site I. Ces cations sont placés sur les axes ternaires et sont entourés de 9 atomes d'oxygène.
- le second, d'un diamètre de 3 à 4,5 Å est formé par les 6 autres cations M. Ils sont situés à la périphérie du tunnel et présentent une symétrie de site C_6 , ce site étant appelé site II. Les cations sont situés aux niveaux 1/4 et 3/4 de la maille suivant l'axe c, formant des triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Ces cations sont entourés de 6 atomes d'oxygène et définissent un tunnel dans lequel sont distribués les anions Y. Ces anions sont relativement peu liés au reste du réseau qui constitue l'édifice stable. La dimension du tunnel leur confère une certaine mobilité et autorise par conséquent divers échanges.

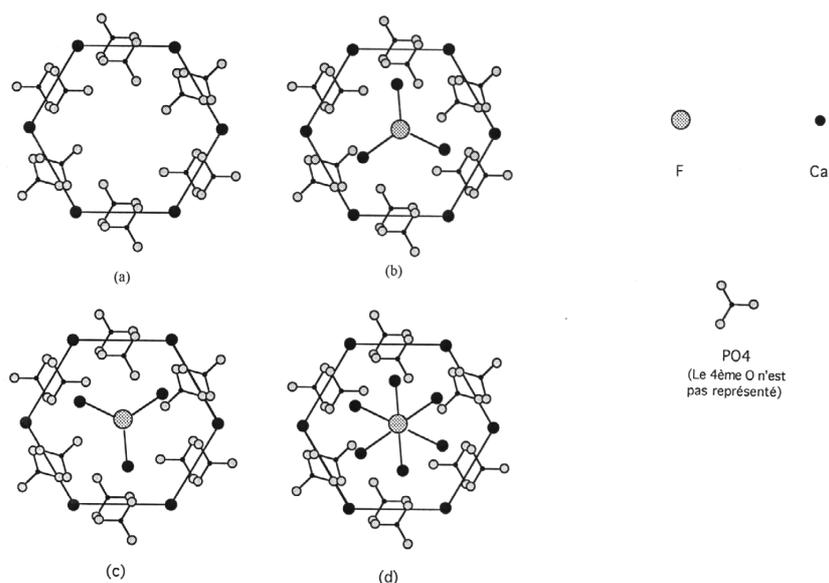


Figure I-4 : Représentation schématique de la structure de la fluoroapatite. Quatre niveaux de remplissage en z sont représentés : (a) remplissage au niveau z=0, (b) remplissage en z=0 et 1/4, (c) remplissage en z=0 et 3/4, (d) remplissage complet, en z=0, 1/4, 3/4 et 1 (d'après Elliott 94, Ben Ghouma 95).

Les apatites contiennent en général des groupements phosphatés, mais de nombreuses substitutions sont possibles (Tableau I-11). Les apatites naturelles les plus courantes sont les phosphates de calcium de stœchiométrie proche de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F, Cl)_2$. Il est à noter que des lacunes peuvent être localisées sur les sites M et Y, mais jamais sur les groupements anioniques tétraédriques.

M		(XO ₄)	Y
Ca ²⁺	Cd ²⁺	PO ₄ ³⁻	F ⁻
Sr ²⁺	Ba ²⁺	AsO ₄ ³⁻	Cl ⁻
Pb ²⁺	Na ⁺	VO ₄ ³⁻	OH ⁻
K ⁺	Cs ⁺	MnO ₄ ³⁻	Br ⁻
Rb ⁺	La ³⁺	SO ₄ ²⁻	I ⁻
Nd ³⁺	Al ³⁺	CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻
An ³⁺ (actinides)	U ⁴⁺	HPO ₄ ²⁻	O ²⁻
Pu ⁴⁺	Th ⁴⁺	SiO ₄ ⁴⁻	

Tableau I-11 : Liste non exhaustive des différentes substitutions possibles dans les apatites (d'après Bros 96, Carpena 97)

Ces différentes substitutions sont souvent couplées pour conserver l'électroneutralité. Elles peuvent entraîner une variation des paramètres de maille car les ions substitués sont rarement de taille identique. Ainsi, l'incorporation d'actinides dans la structure peut se faire par 4 voies de substitution. Parmi celles-ci, la substitution couplée (Ca²⁺, PO₄³⁻) ⇌ (An³⁺, SiO₄⁴⁻) permet d'obtenir une britholite caractérisée par des teneurs en groupements silicates et phosphates variables.

Du point de vue cristallographique, l'apatite appartient au groupe de symétrie hexagonale P6_{3/m}. On peut trouver dans le cristal différentes familles de plans cristallographiques, dont les plus importants sont les plans prismatiques et le plan basal (Figure I-5).

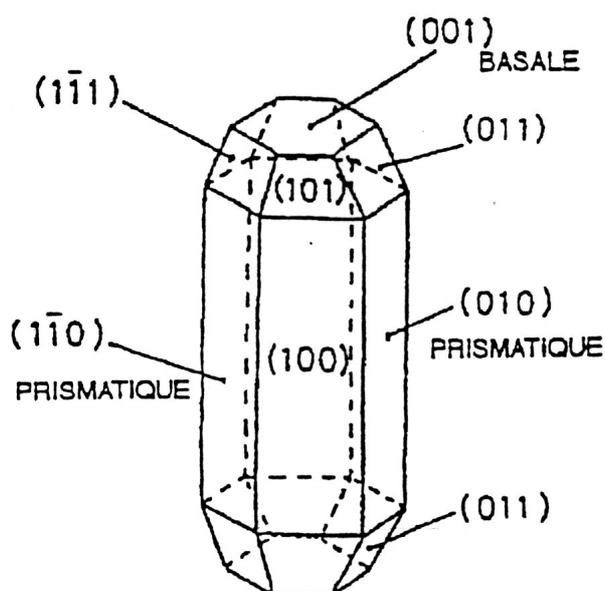


Figure I-5 : Principaux plans de croissance de l'apatite (d'après Arends 81)

Les nombreuses études minéralogiques sur les apatites ont permis de connaître les propriétés physico-chimiques fondamentales concernant ce matériau. Le Tableau I-12 recense les données générales moyennes recueillies sur les propriétés des apatites. En effet, ces propriétés peuvent varier selon la composition du matériau (**Ben Ghouma 95**).

Propriétés	Valeur
Groupe de symétrie	P6 _{3/m} (hexagonal)
Paramètres de maille	a = 9,41-9,44 Å ; c = 6,84-6,94 Å
Densité réelle et théorique	3,15 à 3,30 g.cm ³ en général, d _{th} = 3.1992 g.cm ³
Capacité calorifique	769,4 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ à 298 K
Coefficient thermique d'expansion	11-14.10 ⁻⁶ K ⁻¹
Point de fusion	1615°C (Durango)
Constante diélectrique	7,5 à 10 (fréquences radio), 2,7 (fréquences optiques)
Indice de réfraction et biréfringence	n _ε = 1,642, n _ω = 1,646-1,651 Uniaxe négatif
Couleur	Diverses (jaune, rose, bleu, verte...)
Dureté	5 (apatite = référence sur échelle de Mohs)

Tableau I-12 : Recueil des données générales moyennes sur les apatites.

Les valeurs données dans ce tableau concernent principalement la fluoroapatite. Il faut noter que les différences de couleur, ainsi que certaines propriétés de photoluminescence, sont généralement attribuées aux impuretés dans le réseau (notamment aux terres rares) et non aux défauts cristallins. Par ailleurs, la structure hexagonale implique que peu d'apatites aient des propriétés piézo-électriques. La valeur de sa susceptibilité électromagnétique, comme calculée dans le cas de l'apatite de Durango, est faible, ce qui en fait un matériau non magnétique (**Young 69**).

La fluoroapatite utilisée dans notre étude a été extraite d'un gisement de fer situé près de Durango (Mexique). Les paramètres de maille de cette apatite sont a = 9,416 Å et c = 6,883 Å, pour une densité de 3,216 ± 0,002 g.cm⁻³ (**Mac Connell 73**). D'après Young (**Young 69**), la composition chimique détaillée de cette apatite est la suivante :



où TR représente les terres rares. La fluoroapatite de Durango incorpore ainsi en son sein des concentrations en uranium de l'ordre de quelques centaines de ppm, avec une répartition homogène dans le minéral. Cette propriété est à l'origine de la méthode de datation par traces de fission, utilisée couramment par les géologues. Les apatites phosphocalciques sont utilisées dans de nombreuses autres disciplines, applications qui seront détaillées brièvement dans le paragraphe suivant.

I.2.A.3 Domaines de recherche sur les apatites

Outre les études déjà évoquées sur la datation dans les minéraux naturels par traces de fission de l'uranium 238 (**Fleischer 75**), de nombreuses études sont menées sur les matériaux apatitiques dans divers domaines. Il existe donc de nombreuses données concernant la synthèse, la caractérisation physico-chimique ou encore la dissolution des apatites.

Ainsi, de nombreuses équipes travaillent sur la synthèse et la caractérisation chimique et mécanique d'hydroxyapatites et de fluoroapatites pour fabriquer des prothèses céramiques composites biocompatibles, l'hydroxyapatite étant un des composants de l'os humain (Rey 95, Rodriguez-Lorenzo 03, Bernache-Assolant 02, Raynaud 02a, 02b, 02c, Senamaud 97, Ababou 94). De nombreuses études récentes portent sur la dissolution de ces matériaux biocompatibles (Tang 03, Fulmer 02). Les champs disciplinaires étudiés sont très variés : citons par exemple les apatites dopées avec Yb pour des applications laser (DeLoach 94) ou les études sur les capacités de sorption des métaux (Valsami-Jones 98, Arnich 03, Ioannidis 03). Toutes ces études permettent d'aider à définir, comme nous le verrons plus loin, une série de techniques de mesures adaptées à ce matériau. Toutefois, la majorité de celles-ci concernent des apatites hydroxylées et relèvent de conditions particulières à chaque domaine d'étude. Il faut donc plus particulièrement s'intéresser aux études réalisées sur les apatites dans le domaine du stockage des déchets nucléaires.

I.2.A.4 Utilisation potentielle des apatites dans le domaine nucléaire

Outre le conditionnement des actinides mineurs, plusieurs études ont été engagées, et quelquefois abandonnées, sur l'utilisation des matériaux apatitiques dans le domaine des déchets nucléaires. Les différents procédés développés, de basse et haute température, permettent de prendre en compte la nature du déchet et l'application ciblée, comme le montre le Tableau I-13 (Carpena 98b).

Procédés	Conditions de température et de pression	Applications principales	Formulations principales
Ciment apatitique (céramique de basse température)	Voie hydrothermale, 200°C, 1,56 MPa	1	HAp
Frittage (haute température)	700-1100°C, 25MPa	1	IAP
	950°C-1600°C, pression atmosphérique, atmosphère réductrice	2,3	FBr
Fusion-cristallisation (très haute température)	1700°C, pression atmosphérique	3	FBr

Tableau I-13 : Aperçu des principaux procédés développés pour l'utilisation d'apatites comme matériaux de conditionnement (d'après Carpena 98b). Les différentes applications considérées sont, sans tenir compte des utilisations potentielles en tant qu'adjuvant dans les barrières ouvragées ou comme matériau de blocage notamment dans l'option stockage direct du combustible, en tant que matrices de conditionnement pour les déchets volatils (1), les déchets mixtes (2) ou matrice spécifique pour les actinides mineurs et les produits de fission (3). Les différentes compositions indiquées sont : HAp : hydroxyapatite, FBr : fluorbritholite ; IAP : iodoapatite vanadoplombeuse.

Des matrices apatitiques spécifiques ont été ainsi développées pour le conditionnement des produits de fission. Parmi ceux-ci, l'iode 129 possède une période de $1,57 \cdot 10^7$ ans et son conditionnement nécessite une matrice stable sur plusieurs milliers d'années. Le choix des études de conditionnement s'est ici porté sur la synthèse d'une iodoapatite vanadoplombeuse $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$, obtenue par frittage de PbI_2 et de l'orthophosphovanadate de plomb $Pb_3(VO_4)_{1,6}(PO_4)_{0,4}$ réalisé à 700°C sous une pression de 25 MPa (Audubert 95, 97, Brevet 94). Les études sur l'altération aqueuse de cette céramique montrent que sa résistance est du même ordre de grandeur que celle des fluoroapatites naturelles : environ $2 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$ à 90°C (CDC 02).

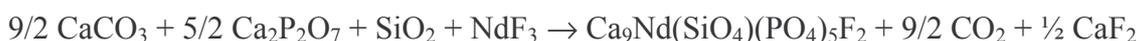
L'insertion du césium dans la structure apatitique a également été étudiée. La formulation de l'apatite permettant de confiner le césium avec des proportions de quelques pourcents massiques, est une britholite contenant un groupe silicate et du fluor, qui a été élaborée par frittage réactif sous charge (**Senamaud 98**). Dans la même optique, des hydroxyapatites ont été élaborés à partir de ciments apatitiques et de différentes charges (phosphate tricalcique β qui évolue vers l'apatite à pH élevé, phosphate de zirconium et charbon actif), en tant que matériau de blocage de I et Cs des assemblages de combustibles nucléaires usés dans le cadre du stockage direct et ceci afin de freiner la dissolution des produits de fission labiles en cas de contact avec l'eau (**Carpenna 01b**). Les différentes études sur les compositions d'apatites destinées au domaine du stockage nucléaire ont montré un nombre de qualités importantes pour les matériaux apatitiques. La formulation retenue pour notre étude est $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$, il convient donc de s'intéresser plus particulièrement à ses modes de synthèse et à sa caractérisation.

I.2.B Les britholites

Le nom de britholite, datant de 1901 (en référence à "brithos", par rapport à sa densité importante), regroupe des minéraux naturels de la famille des apatites ayant la formule suivante : $(\text{Na,Ca,TR})_{10}(\text{Si,P})_6\text{O}_{24}(\text{OH,F})_2$, avec TR = terres rares. Outre les gisements de carbonatites d'In Ouzzal, peu de gisements de britholites naturelles existent dans le monde. Elles sont parfois riches en thorium et sont généralement groupées en deux familles (**Oberti 01**) : britholite-(Ce) ou lessingite, beckelite, pravdite (Groenland, Québec, Péninsule de Kola en Russie, Italie, Guinée...), britholite-(Y) ou abukumalite (Groenland, Japon, Ile de Skye en Ecosse...). A titre d'exemple, on peut trouver des britholites monosilicatées ou pleinement silicatées telles que celles d'In Ouzzal ou encore une composition avec $\text{Si} \approx \text{P} \approx 3$ comme dans le gisement d'Oka (Québec). Ce sont des témoins de l'existence d'une solution solide en milieu naturel. Par ailleurs, les paramètres cristallographiques (paramètres de maille) et physiques (dureté) sont généralement proches de ceux des apatites phosphocalciques.

I.2.B.1 Les britholites de synthèse : différents modes de préparation

Plusieurs voies de synthèse en laboratoire des britholites ont été élaborées. La méthode développée dans le cadre du conditionnement spécifique, et notamment pour obtenir des britholites monosilicatées et fluorées, est largement détaillée dans différents travaux (**Boyer 97, 98, 98b, Brevet 98**). Cette méthode est fondée sur le principe de substitution couplée défini précédemment, la terre rare se substituant au calcium et la compensation de charge se faisant avec un groupement silicate. Elle consiste en une réaction chimique en phase solide entre les divers réactifs pesés en proportions stœchiométriques (CaCO_3 , SiO_2 , $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et soit Nd_2O_3 , CaF_2 , soit NdF_3), conduisant à la structure apatitique (rapport Me/X = 1,667) et à la phase minérale souhaitée. En utilisant NdF_3 comme réactif de départ, la réaction de synthèse est la suivante :



Après une mise en forme de la pastille sous pressage uniaxial à froid, celle-ci est calcinée et subit un frittage avec des cycles temps-température déterminés, le temps de chauffage dépendant du rapport $\text{SiO}_4 / \text{PO}_4$ et la vitesse de réaction dépendant de la température de synthèse. L'étude des différents paramètres de la synthèse (température, pression, durée, atmosphère) et de leur influence sur l'homogénéité de la répartition du Nd et la concentration en fluor ont permis de déterminer les conditions optimales de synthèse (Tableau I-16) (**Boyer 98**).

Température	1500°C
Durée	Palier de 6 heures
Vitesses de montée et descente en température	5°C/minute
Atmosphère	N ₂
Réactifs	CaCO ₃ , SiO ₂ , Ca ₂ P ₂ O ₇ , NdF ₃

Tableau I-14 : Conditions optimisées pour la synthèse de la britholite monosilicatée $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ par frittage réactif (d'après Boyer 98). Les monocristaux sont obtenus par chauffage à 1700°C pendant 2 heures avec un refroidissement de 50 °C/minute (Boyer 98b).

Pour les raisons de sûreté évoquées précédemment, la densification des matrices doit être la plus importante possible pour éviter la formation de fissures dans le matériau. La britholite obtenue possède une densification proche de 99,5% et des grains de taille micrométrique.

D'autres méthodes de synthèse des britholites ont été élaborées. Parmi celles-ci, on peut citer la synthèse de britholite monosilicatée au néodyme (poudre) par pyrolyse d'aérosol (Veilleux 01). Par ailleurs, les méthodes de synthèse par frittage ont permis de réaliser des hydroxyfluoroapatites phosphocalciques (Senamaud 97), des oxybritholites au lanthane dopées ou non aux terres rares (Boyer 98, El Ouenzerfi 01), des oxybritholites complètement silicatées $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (Weber 82) ou encore des britholites « dopées » à l'yttrium et à l'euporium (Marimuthu 01) ou au baryum (Veilleux 01).

I.2.B.2 Caractérisation du matériau vierge

De nombreuses techniques ont été utilisées pour caractériser la cristallochimie (microstructure, paramètres de maille, homogénéité de la composition, environnement atomique,...) et les propriétés de comportement à long terme (tenue à la dissolution, tenue mécanique,...) de la britholite monosilicatée au néodyme.

Caractérisations structurales

Plusieurs caractérisations structurales de la britholite $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ ont été réalisées au stade de la synthèse de ce matériau (Boyer 98). En premier lieu, la caractérisation des poudres obtenues par DRX a permis de définir que les composés obtenus avaient une phase apatitique unique, appartenant bien au groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$ (Figure I-6).

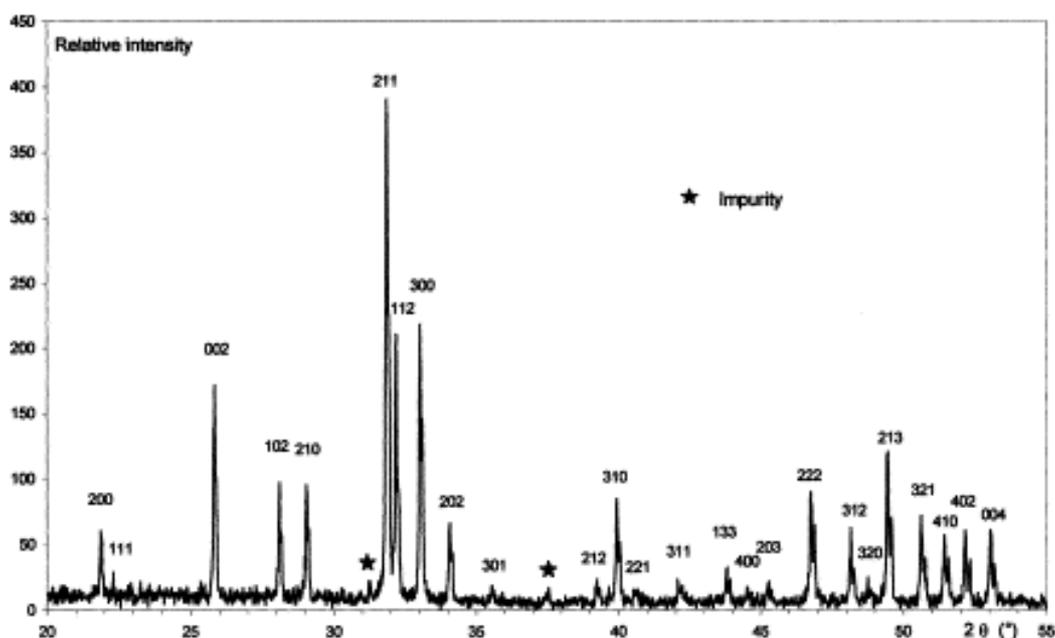


Figure I-6 : Diagramme de diffraction X sur poudres de $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ (d'après Boyer 98)

Par ailleurs, le volume du tétraèdre défini par les silicates est plus important que celui des phosphates, ce qui entraîne une variation des paramètres de maille. Ceux-ci ont été calculés, après synthèse de tous les termes de la solution solide $\text{Ca}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$ ($0 \leq x \leq 6$), et suivent la loi de Végard du pôle phosphaté au pôle silicaté, ce qui indique que Nd et Si sont bien insérés dans la maille cristallographique (Tableau I-15).

Formule	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	9,374	6,888	524,2
Ca ₉ Nd(SiO ₄)(PO ₄) ₅ F ₂	9,405	6,906	529,0
Ca ₈ Nd ₂ (SiO ₄) ₂ (PO ₄) ₄ F ₂	9,438	6,938	535,2
Ca ₇ Nd ₃ (SiO ₄) ₃ (PO ₄) ₃ F ₂	9,463	6,964	540,1
Ca ₆ Nd ₄ (SiO ₄) ₄ (PO ₄) ₂ F ₂	9,494	6,981	544,9
Ca ₅ Nd ₅ (SiO ₄) ₅ (PO ₄)F ₂	9,508	6,996	547,7
Ca ₄ Nd ₆ (SiO ₄) ₆ F ₂	9,527	7,013	551,2

Tableau I-15 : Paramètres de maille et volume de la maille pour Ca_{10-x}Nd_x(SiO₄)_x(PO₄)_{6-x}F₂ (0 ≤ x ≤ 6) (d'après Boyer 98)

Des variations identiques ont été observées par le même auteur sur d'autres solutions solides de fluorbritholites et d'oxybritholites au lanthane, synthétisées pour étudier l'influence de la nature de l'anion d'une part et pour des études de luminescence d'autre part. Ces solutions solides ont été caractérisées par IR, l'attribution des bandes de vibration des phosphates et des silicates se faisant à partir de la fluororapatite utilisée comme référence. Une étude similaire a permis de caractériser par spectroscopies IR et Raman des oxybritholites au lanthane (**El Ouenzerfi 02**).

L'obtention de monocristaux, ne présentant pas ou peu de défauts cristallographiques, a rendu possible la détermination par diffraction Laue des différents paramètres structuraux. Les principales caractéristiques des britholites obtenues sont consignées dans le Tableau I-16.

a (Å)	9,3998
c (Å)	6,9013
V (Å ³)	527,40
Groupe d'espace	P6 ₃ /m
Densité mesurée (g.cm ⁻³) (pycnométrie à eau)	3,40
Composition	Ca _{9,02} Nd _{0,98} (SiO ₄) _{0,9} (PO ₄) _{5,1} F _{1,53} O _{0,27} □ _{0,20}

Tableau I-16 : Principaux paramètres caractérisant les britholites obtenues par Boyer. L'analyse élémentaire a été réalisée avec une microsonde électronique en prenant la structure de l'apatite comme point de départ (Boyer 98, 98b). □ représente une lacune anionique.

Ainsi, les résultats sur l'affinement de la structure indiquent que les atomes de Nd sont présents sur les deux sites cationiques : 17% en site I et 83% en site II. Les tunnels contenant les anions sont eux partiellement remplis avec environ 77 % de F⁻, 13 % de O²⁻ et 10 % de lacunes (**Boyer 98b, Carpena 01**). Cette étude a aussi permis de calculer les différentes longueurs de liaisons et les angles entre celles-ci. Ainsi, la valeur obtenue pour les liaisons (P, Si)-O (1,545 Å) est proche de la moyenne des mesures de cinq liaisons P-O et une liaison Si-O dans les tétraèdres. Concernant les liaisons entre les cations en sites I et II et l'oxygène, les valeurs obtenues sont proches de celles préalablement mesurées dans la fluoroapatite et plus courtes que celles mesurées dans Nd_{9,33}□_{0,67}(SiO₄)₆O₂ (**Christensen 97**). Ces observations montrent que le remplacement de Ca par Nd, au rayon ionique inférieur, couplée à la présence de silicates, ne crée pas de distorsions importantes dans la structure (**Carpena 01**). Enfin, des études de DRX sur poudres par la méthode Rietveld sur Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂ corroborent les résultats obtenus en montrant que le calcium est situé majoritairement en site I et le néodyme en site II (**Fahey 85**).

De nombreuses études de luminescence existent dans la bibliographie concernant la localisation de lanthanides dans des apatites complètement phosphatées (citons par exemple **Piriou 87**). Celles-ci montrent un emplacement exclusif pour la terre rare dans le site II. L'étude réalisée par Boyer (**Boyer 98, 00**), afin de comprendre l'influence de l'incorporation de silicates dans la structure et en utilisant les propriétés de luminescence de Eu^{3+} , tend à montrer une occupation préférentielle du site cristallographique II pour les lanthanides dans la structure apatitique silicatée. Elle confirme ainsi les résultats obtenus par diffraction Laue et l'influence prépondérante de l'anion du tunnel ayant une liaison avec ce site cationique. Ces résultats corroborent des résultats similaires obtenus notamment par des études de luminescence de Eu^{3+} , Ce^{3+} et Eu^{2+} dans la solution solide $\text{Ca}_{2+x}\text{La}_{8-x}(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_2$ ($x=0, 3, 6$) (**El Ouenzerfi 01, 02, 03**). Les études sur les britholites (**Oberti 01**) et apatites (**Iqdari 03**) naturelles montrent aussi une localisation prédominante des terres rares sur le site II. Inversement, des études de diffusion de l'euporium dans les hydroxyapatites montrent que le site I est favorisé après une irradiation avec des ions bismuth de quelques centaines de keV (**Martin 00**).

L'ensemble de ces résultats peut s'expliquer par le fait que le lanthanide situé en site II développe une liaison à caractère covalent avec l'anion situé dans les tunnels, plus proche que les atomes d'oxygène des tétraèdres. Les tétraèdres PO_4 , plus compacts, augmentent le degré de covalence de la liaison. Les différentes études sur l'influence de l'anion du tunnel (**Fleet 94, 95, 97, Boyer 98**) mettent par ailleurs en évidence que la longueur de liaison entre le site cationique II et l'anion diminue si une terre rare remplace le calcium pour une fluoroapatite et augmente si celle-ci est hydroxylée. L'incorporation de fluor dans la structure, très électronégatif, va diminuer la distance avec l'anion et ainsi renforcer encore le caractère covalent, stabilisant la structure.

Pour compléter l'étude des paramètres intrinsèques des britholites monosilicatées, une étude récente a été réalisée sur ses propriétés mécaniques et thermiques (**Brégiroux 03**). Les principaux résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau I-17. Le comportement mécanique est trouvé proche de celui des hydroxyapatites phosphocalciques (**Halouani 94**). Cette étude vient compléter les rares études déjà effectuées sur les caractéristiques mécaniques des britholites, une des seules valeurs étant 96 GPa pour la mesure du module d'Young.

Propriétés mécaniques	Ténacité K_{IC}	0,75 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
	Résistance à la flexion σ_r	95 MPa
	Module d'Young E	108 GPa
	Coefficient de Poisson ν	0,30
	Module de cisaillement G	41 GPa
Propriétés thermiques	Conductivité spécifique (298 K) C_p	0,75 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ = 794 $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
	Conductivité thermique (298 K) λ	1,15 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
	Coefficient moyen d'expansion thermique (293-1273 K) α	$21\cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$
	Résistance aux chocs thermiques : différence de température pour "craquer" le matériau R	30 K

Tableau I-17 : Principaux paramètres mécaniques et thermiques mesurés sur la britholite monosilicatée (d'après Brégiroux 03)

Caractérisations chimiques

Concernant les études sur la caractérisation chimique du matériau, des études par microsonde électronique ont été réalisées sur les britholites frittées, ainsi que sur des monocristaux (**Boyer 98, Carpena 01**). Elles ont permis de vérifier l'homogénéité des compositions chimiques et notamment l'incorporation du fluor dans la structure.

Des études préliminaires de dissolution de la britholite en milieu acide ont montré que celle-ci était incongruente, les vitesses de relâchement étant plus grandes pour les éléments les plus labiles : $V_{it\ F} > V_{it\ Ca} > V_{it\ P}$ (**Gestion 02**). Les premiers résultats, réalisés en mode statique et basés sur les taux de relâchement de Ca, indiquent un taux de dissolution initial de l'ordre de $10^{-2} \text{ g.m}^{-2}.\text{jours}^{-1}$ (90°C , $\text{pH} = 5,7$), fortement dépendant du pH dans des conditions acides (de 4 à 7) comme le montre la Figure I-7. Une énergie d'activation de 15 kJ.mol^{-1} (pour $\text{pH} = 4$) montre une faible influence de la température ($25\text{-}200^\circ\text{C}$). Par ailleurs, des études réalisées en MET, DRX et XPS après altération aqueuse mettent en évidence une couche néoformée de cristaux de phosphate de type monazite NdPO_4 à l'interface solide / solution.

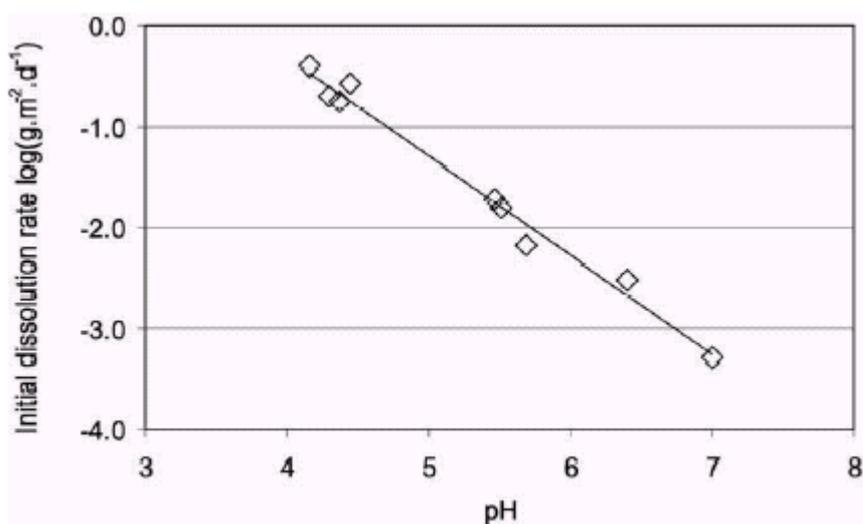


Figure I-7 : Taux de dissolution initial de britholites en fonction du pH. Les mesures sont réalisées en mode statique, à 90°C et dans de l'eau initialement pure (d'après Guy 02).

Toutes les données expérimentales issues de ces différentes études constituent un support pour la définition de potentiels analytiques pour la modélisation atomistique de l'incorporation d'éléments (produits de fission, actinides) dans les apatites et, plus particulièrement, dans la britholite monosilicatée au néodyme (**Louis-Achille 00, Meis 00, 01**). Ces études portent sur l'incorporation, dans ce matériau, de plutonium trivalent et tétravalent et de césium (**Meis 00, 01**) et sur l'incorporation de césium dans différentes compositions de britholites au lanthane (**Chartier 01**). Les principaux résultats issus de ces études théoriques confirment partiellement les études de luminescence : le plutonium se substitue majoritairement au calcium sur le site II quelque soit sa valence (**Meis 00**), mais le césium présente une préférence sensible pour le site I, quelque soit la nature de l'anion (F^- ou OH^-) et la nature du lanthanide déjà incorporé dans la structure en site II (La ou Nd) (**Meis 00, Chartier 01**).

L'ensemble des études sur les propriétés intrinsèques donnent les bases nécessaires à l'étude du comportement à long terme de ce matériau, notamment sa résistance à l'irradiation.

Il est donc à présent utile de décrire les différents paramètres intervenant dans l'évolution d'un matériau sous irradiation.

1.3. Interactions des rayonnements avec la matière

1.3.A Définition du pouvoir d'arrêt.

Le passage d'une particule chargée, et notamment un ion, à travers la matière, génère une région endommagée le long de sa trajectoire. L'endommagement du matériau cible résulte alors de diverses interactions entre la particule incidente et les atomes (noyaux et électrons) de la cible liées à deux processus de ralentissement :

* Interactions nucléaires : diffusion élastique avec les noyaux des atomes constituant la cible. Elles constituent la source principale des déplacements atomiques. Ces collisions élastiques sont prépondérantes pour des ions ayant des énergies de quelques keV.u⁻¹. Ce domaine correspond aux ions lourds de faible énergie, mais aussi à la fin du parcours d'un ion d'énergie plus importante.

* Interactions électroniques : interactions inélastiques entre les champs électriques de la particule incidente et des électrons de la cible. Ce processus peut conduire à l'excitation et l'ionisation des atomes de la cible et s'accompagne de nombreux processus secondaires (émission d'électrons, de photons et de phonons). Dans ce domaine, la particule incidente a une trajectoire rectiligne sur la majorité de son parcours (du fait de sa forte masse relative par rapport aux électrons, elle ne subit que de faibles déviations à chaque interaction). Ces interactions sont prédominantes pour des énergies supérieures à la centaine de keV.u⁻¹.

Les contributions respectives de ces deux mécanismes d'interactions vont être dépendantes, outre l'énergie de la particule incidente, de sa masse (et donc de sa vitesse), de son état de charge effectif et de la nature des atomes cibles. Dans les deux domaines définis, le ralentissement des ions lourds dans la matière est caractérisé par son pouvoir d'arrêt -dE/dx, généralement exprimé en keV.nm⁻¹. Si on se place du point de vue de la cible, cette valeur devient positive et est nommée perte d'énergie par unité de parcours ou transfert d'énergie linéique (TEL). L'abus de langage entre ces notions sera couramment fait. En première approximation, le pouvoir d'arrêt total d'un ion dans la matière est la somme des pertes d'énergie par interactions nucléaires et électroniques, considérées comme indépendantes l'une de l'autre :

$$(dE/dx)_{\text{total}} = (dE/dx)_{\text{nucléaire}} + (dE/dx)_{\text{électronique}} \quad (\text{I-1})$$

L'expression de la perte d'énergie totale par unité de parcours peut alors être exprimée, en mécanique classique, à partir des expressions de la section efficace de Rutherford et de celle du paramètre d'impact pour un processus de diffusion entre un projectile de charge q₁, de masse M₁ et d'énergie E₁ et une particule cible au repos de charge q₂ et de masse M₂ :

$$-\frac{dE}{dx} = 2\pi N \left(\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{M_2 V_1^2} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \frac{dT}{T} \quad (\text{I-2})$$

où N est le nombre d'atomes cibles par unité de volume et T±dT la quantité d'énergie cinétique transférée de la particule incidente à la particule cible. Comme la particule incidente

interagit simultanément avec les électrons et les noyaux des atomes cibles, les deux types d'interactions décrites précédemment doivent être prises en compte séparément pour résoudre l'équation (I-2).

I.3.A.1 Pouvoir d'arrêt nucléaire

L'application de l'équation (I-2) pour l'interaction entre un ion incident et un noyau de la cible peut s'exprimer par la relation suivante :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = 2\pi N \left(\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{M_2 V_1^2} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_e * Z_2 \frac{m_e}{M_2} \quad (\text{I-3})$$

où les bornes T_{\min} et T_{\max} correspondent respectivement aux énergies minimales et maximales transférées aux noyaux cibles. Cette équation permet d'obtenir une comparaison des pertes énergétiques globales engendrées par les deux types d'interactions.

Lorsque l'énergie transférée par la particule incidente à un atome de la cible est supérieure à l'énergie de déplacement Ed , cet atome, généralement appelé « primaire », est éjecté et crée un défaut ponctuel.

Dans le cas d'un solide cristallin, on distingue deux types de défauts :

- les défauts ponctuels (lacune, interstitiel, substitution) : le couple lacune-interstitiel forme une paire de Frenkel lors d'une irradiation,
- les défauts étendus, agglomérat de défauts ponctuels, pouvant être mono- (dislocations), bi- (boucle de dislocations) ou tridimensionnels (cavités).

Le nombre d'atomes déplacés par un primaire sera fonction de son énergie cinétique T (**Kinchin 55**) :

$$\begin{aligned} v(T) &= 0 \text{ pour } T < Ed \\ v(T) &= 1 \text{ pour } Ed \leq T \leq 2Ed \text{ (seul le primaire est déplacé)} \\ v(T) &= T/(2Ed) \text{ pour } 2Ed \leq T \end{aligned}$$

Ainsi, en plus des atomes directement en interaction avec la particule incidente, des atomes seront déplacés par un transfert d'énergie venant des atomes préalablement touchés : c'est le phénomène de cascade de déplacements. Le nombre de déplacements sera donc différent du nombre d'ions bombardés sur la cible. On peut alors définir le nombre de déplacements par atome (dpa), 1 dpa correspondant au fait que chaque atome du volume irradié a été en moyenne déplacé une fois de sa position d'équilibre dans le réseau (**Irrad 01**) :

$$dpa = \phi \cdot \sigma(E) \quad (\text{I-4})$$

$$\text{où : } \sigma(E) = \int_0^{T_{\max}} v(T) \sigma(E, T) dT \quad (\text{I-5})$$

avec ϕ = fluence d'implantation, σ = section efficace de déplacement pour une particule d'énergie E produisant un primaire d'énergie T .

Il faut noter toutefois que ce type de calcul surestime le nombre de paires de Frenkel stables, puisqu'il omet de prendre en compte les recombinaisons de lacunes et d'interstitiels.

I.3.A.2 Pouvoir d'arrêt électronique

Dans le cas des collisions inélastiques avec les électrons, l'énergie cinétique de la particule incidente n'est pas conservée du fait de processus tels que l'excitation ou l'ionisation. Il est alors possible de définir différents mécanismes pour le ralentissement du projectile en fonction de sa vitesse.

Pour le domaine des hautes vitesses (toutefois non-relativistes), correspondant à une énergie de l'ion incident très supérieure aux énergies des électrons de la cible, ceux-ci peuvent être considérés comme libres et indépendants. Il est alors possible d'appliquer l'équation (I-2) à une interaction considérée comme élastique entre l'ion incident et un électron, soit :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = 2\pi NZ_2 \left(\frac{q_1 e}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{m_e V_1^2} \ln\left(\frac{2 m_e V_1^2}{I}\right) \quad (I-6)$$

où NZ_2 représente la densité des électrons contribuant à la perte d'énergie électronique de l'ion et I , le potentiel moyen d'ionisation des atomes de la cible. La partie logarithmique variant lentement avec la vitesse, le pouvoir d'arrêt électronique évolue quasiment comme V_1^{-2} .

Lorsque la vitesse du projectile diminue et qu'elle devient de l'ordre de grandeur de celle des électrons de cœur, l'ion incident échange des charges avec les atomes de la cible. Le terme Z_1 doit alors être remplacé par la charge effective $Z_1^* = \gamma Z_1$, le terme γ étant dépendant de la vitesse de l'ion incident. Dans ce domaine de vitesses, le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse de l'ion.

Il est enfin possible de tenir compte des effets relativistes, par le biais de l'introduction d'une vitesse réduite $\beta = V_1/c$ et d'un terme tenant compte de l'effet de polarisation aux vitesses relativistes.

Dans le domaine énergétique des ions lourds rapides, le pouvoir d'arrêt électronique a deux caractéristiques principales, comme le montre la Figure I-8 :

- il est prépondérant devant le pouvoir d'arrêt nucléaire pour des énergies supérieures à $0,1 \text{ MeV}\cdot\text{u}^{-1}$,
- il atteint un maximum pour une vitesse de l'ion similaire à celle des électrons. Cette zone est appelée « pic de Bragg ».

Par ailleurs, il est important de préciser que le pouvoir d'arrêt électronique augmentera pour une vitesse (ou énergie) donnée avec la charge Z_1 de l'ion incident. De même que le dépôt d'énergie nucléaire, les excitations électroniques sont susceptibles d'endommager le matériau cible. Différents modèles d'endommagement existent et seront développés dans les paragraphes suivants.

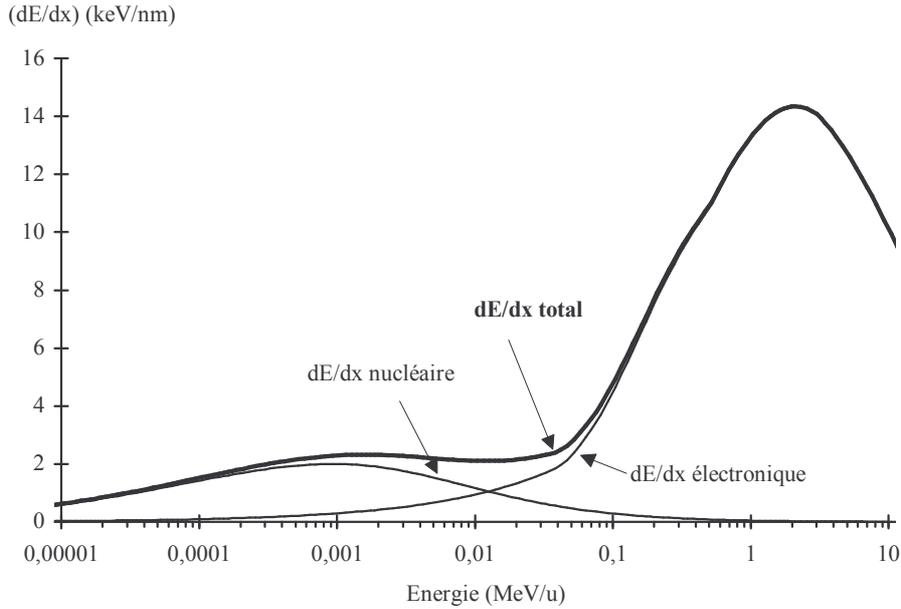


Figure I-8 : Comparaison des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire pour du ^{86}Kr dans la fluoroapatite (d'après Villa 97).

I.3.A.3 Straggling énergétique

Les ions pénétrant dans la matière vont perdre leur énergie jusqu'à thermalisation. Les chocs nucléaires étant soumis à des fluctuations aléatoires, ils induisent alors une dispersion en énergie ΔE du faisceau. Ce phénomène est appelé straggling énergétique. La loi statistique représentant ce phénomène peut être considérée, à haute énergie, comme gaussienne, si $\Delta E < 0,15 E$. Dans ce cas, ΔE vaut alors $2,356 \sigma$, où σ est l'écart-type calculé sur la distribution des valeurs d'énergie.

I.3.A.4 Parcours des ions dans la matière

Le parcours d'un ion lourd dans la matière est par définition la distance qu'il peut parcourir avant de s'arrêter par thermalisation. Ce parcours total de l'ion peut être donné par la formule suivante :

$$R = \int_{E_0}^0 \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE \quad (\text{I-7})$$

La notion la plus communément utilisée est celle de la longueur projetée du parcours (R_p), qui est la projection de R sur la direction incidente de l'ion et qui correspond à la profondeur de pénétration de l'ion par rapport à la surface du matériau cible. Le calcul du parcours tient compte des effets combinés des interactions électroniques et nucléaires. Par ailleurs, la répartition statistique en profondeur des parcours, si on la considère comme gaussienne, est centrée sur R_p et caractérisée par un écart-type ΔR_p et une largeur à mi-hauteur (FWHM) $\Delta X_p = 2,356 \Delta R_p$.

I.3.A.5 Distribution spatiale de l'énergie déposée et effet de vitesse

La répartition spatiale de l'énergie déposée peut être décrite par des simulations se basant sur les sections efficaces d'ionisation et sur le suivi du ralentissement des électrons éjectés (Waligorski 86). En effet, les ionisations primaires sont produites en grand nombre dans un cylindre de quelques nanomètres de rayon, appelé cœur de la trace. Si l'énergie est suffisante, des cascades d'électrons peuvent créer à leur tour des ionisations et former une zone dite de halo. La Figure I-9 montre, à titre d'exemple, que la répartition de l'énergie radiale est différente pour deux régimes de vitesses différents, de part et d'autre du pic de Bragg. La densité d'énergie déposée est plus élevée au centre de la trace dans le cas de faibles vitesses. Ce phénomène est appelé effet de vitesse.

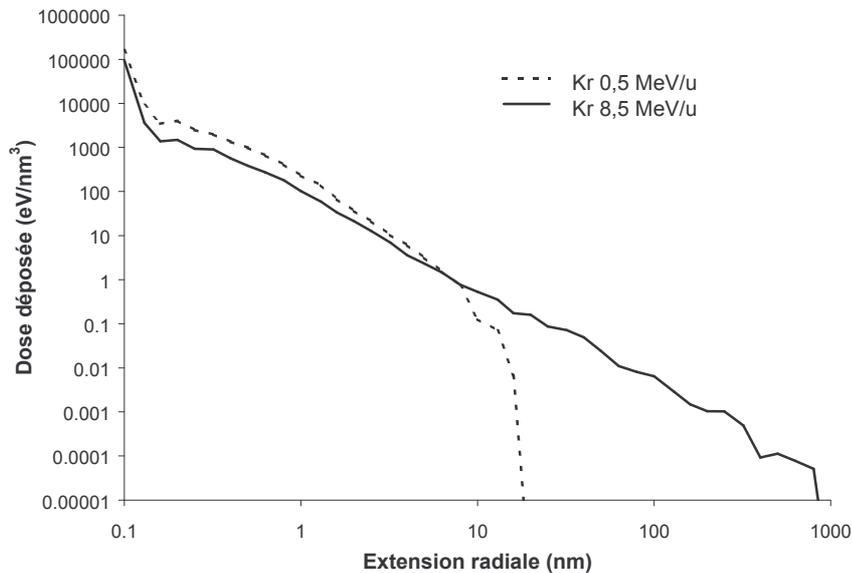


Figure I-9 : Répartition radiale de la dose déposée dans SiO₂ pour des ions Kr de même pouvoir d'arrêt à l'entrée dans le matériau (9 keV.nm⁻¹) et de vitesses différentes (d'après Bouffard).

I.3.A.6 SRIM : Logiciel de simulation de la pénétration des ions dans la matière

Le logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) (Ziegler 00) permet de simuler la pénétration d'un projectile dans une cible constituée d'atomes placés aléatoirement. Dans cette méthode Monte-Carlo, les valeurs de pouvoir d'arrêt utilisées ont été établies à partir de tables semi-empiriques et l'énergie transférée à un atome-cible est analysée pour donner les résultats suivants :

- * la distribution en profondeur des ions incidents et le parcours moyen R_p ,
- * la distribution en profondeur des déplacements atomiques et des défauts générés, ce qui permet de calculer le nombre de dpa,
- * la distribution en profondeur de l'énergie déposée par ionisation et des phonons produits.

Le code SRIM couple deux méthodes : celle de Kinchin-Pease, permettant de déterminer le nombre total d'atomes déplacés dans le matériau et celle de la cascade de collisions, qui permet le suivi des atomes-cibles jusqu'à ce que leur énergie devienne inférieure à E_d . Il est important de préciser que cette simulation ne tient pas compte de la cristallographie du matériau, ni des éventuelles recombinaisons.

I.3.B Les principaux modèles d'endommagement

Le passage d'un ion lourd dans la matière crée des défauts suite aux interactions électroniques et nucléaires entre l'ion et les atomes constitutifs de la cible. L'accumulation de ce désordre localisé dans une structure cristalline peut conduire à son endommagement et à son amorphisation.

I.3.B.1 Action du pouvoir d'arrêt nucléaire

On distingue généralement deux types de modèles pour la création de l'amorphisation :

- le modèle hétérogène, reposant sur l'idée que chaque ion implanté crée un cylindre amorphe et qu'une couche amorphe résulte du chevauchement de ces cylindres,
- le modèle homogène, dans lequel le matériau s'amorphise lorsque la concentration de défauts atteint une valeur critique en un point du système.

Les études sur la création de désordre dans les céramiques nucléaires ont déjà été nombreuses, notamment dans le cas de l'autoirradiation alpha ou de la simulation de celle-ci par des ions, où la majorité des défauts est créée par chocs élastiques des noyaux de recul. Ces études montrent que cette création dépend principalement de l'énergie seuil de déplacement des atomes et de l'efficacité du recuit thermique intracascade (**Weber 98**). Toutes les études effectuées sur les céramiques nucléaires indiquent que l'amorphisation se produit de façon hétérogène. De ce fait, si on considère F_A la fraction amorphe du matériau, le taux d'amorphisation peut être exprimé de la façon suivante (**Weber 00**) :

$$dF_A/dt = \sum_i P_{Ai} g_i(F_A) \quad (I-8)$$

avec P_{Ai} , le terme de production de matière amorphe par le processus i , et $g_i(F_A)$, la probabilité pour le processus i à une valeur donnée de F_A . On distingue alors deux processus principaux.

Le modèle d'amorphisation directement dans la cascade ou modèle d'impact direct

Dans ce modèle, le temps de dissipation de l'énergie sous forme de chaleur est plus rapide que le retour en position d'équilibre des atomes déplacés. Les cascades de défauts engendrées par chaque ion créent ainsi, chacune, un petit volume amorphe. La valeur de P_A est fonction de l'expérience (**Weber 00**) :

* dans le cas de l'amorphisation par un faisceau d'ions :

$$P_A = \sigma_A \phi \quad (I-9)$$

avec σ , section efficace d'amorphisation, et ϕ , le flux d'ions

* dans le cas de la désintégration alpha :

$$P_A = B_A * A \quad (I-10)$$

avec B_A , la masse ou le volume amorphe que crée chaque événement de désintégration, et A , l'activité.

Dans les deux cas, compte tenu du recouvrement des zones amorphes, la fonction de probabilité est donnée par le terme $(1-F_A)$. En supposant comme condition initiale que le matériau vierge a une fraction cristalline égale à 1 (100% cristallin), l'évolution de la fraction amorphe prend ainsi la forme exponentielle suivante (**Gibbons 72**) :

$$F_A = 1 - \exp(-\sigma_A D) \quad (I-11)$$

où D est la dose alpha ou la fluence d'irradiation ϕt .

Le modèle d'amorphisation par recouvrement de cascades

Ce modèle considère que, au cours de la dissipation de l'énergie ou juste après, il s'opère un réarrangement des atomes. Chaque projectile crée une zone désordonnée non amorphe et le désordre augmente lentement dans un premier temps. L'état amorphe est atteint par le recouvrement d'au moins deux cascades dans la même région et la probabilité de superposition devient de plus en plus grande lorsque la densité des zones amorphes augmente avec l'irradiation. A partir du nombre de recouvrements de cascades utiles pour produire localement une concentration critique de défauts nécessaire à l'amorphisation, on obtient la relation suivante (**Gibbons 72**) :

$$F_A = \sum_{k=0}^{m-1} \frac{\sigma^k \phi^k}{k!} \exp(-\sigma D) \quad (\text{I-12})$$

où σ est la section efficace totale d'endommagement, m le nombre d'impacts d'ions nécessaire à l'amorphisation et $(m-1)$ le nombre de recouvrements correspondants. Cette relation, notamment à l'ordre 2, permet de simuler aisément une dépendance sigmoïdale de la fraction amorphe vis-à-vis de la dose.

Enfin, dans certains cas, l'amorphisation peut être le résultat de la combinaison des différents processus : par exemple, l'ion incident peut créer directement une petite zone amorphe entourée d'une zone désordonnée qui s'amorphisera par recouvrement de cascade (**Weber 00**).

Expérimentalement, ces deux modèles s'appliquent bien respectivement au cas de la britholite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dopée au ^{244}Cm et du zircon ZrSiO_4 dopé au ^{238}Pu , comme le montre la Figure I-10. Dans l'exemple du zircon, il faut un recouvrement de 3 cascades pour créer un volume amorphe.

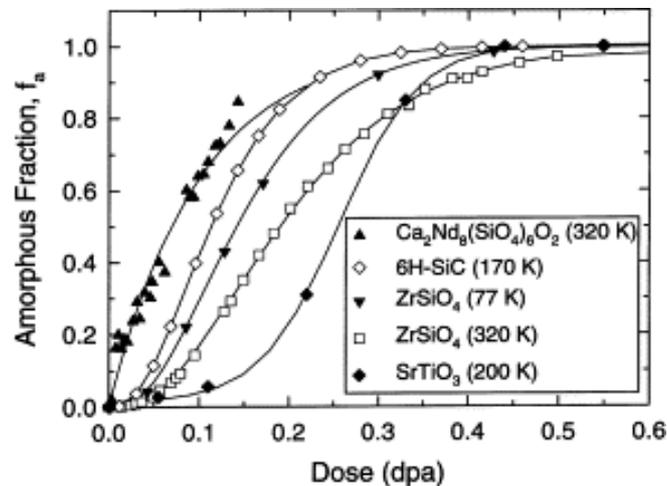


Figure I-10 : Evolution de la fraction amorphe en fonction de la dose pour différents matériaux dopés avec des émetteurs alpha (d'après Weber 00). Le nombre de dpa correspondant au nombre de désintégrations alpha est calculé à l'aide du logiciel SRIM.

Par ailleurs, à partir de la mesure de la pente à l'origine de la courbe d'amorphisation, il est possible d'accéder au volume amorphe moyen $V_0(T)$ créé par chaque désintégration alpha dans une zone vierge de défauts en prenant D comme la dose (nombre de désintégration alpha) par unité de volume. L'évolution de ce volume avec la température permet de mettre en évidence qu'il diminue avec la température et devient nul au delà d'une température critique T_C .

Si on définit D_C , la dose critique d'amorphisation, comme le dépôt d'énergie minimum nécessaire pour amorphiser le matériau cible, l'évolution thermique de ce volume peut être déduite des courbes donnant la dépendance de D_C en fonction de la température. Le volume désordonné $V_0(T)$ peut aussi être évalué expérimentalement à partir de la mesure du volume amorphe produit par chaque ion lors d'une irradiation, en supposant que les volumes créés sont proportionnels au nombre d'atomes déplacés calculés avec SRIM (**Soulet 00**). Les résultats concernant ces différents paramètres seront développés plus loin dans les cas des matériaux apatitiques.

Remarque : dans le cas de matériaux isolants, l'amorphisation par irradiation aux ions dans le domaine de pouvoir d'arrêt nucléaire n'est pas systématique. Les études réalisées tendent à montrer que les matériaux présentant un caractère ionique supérieur à 64 % restent cristallins sous irradiation (**Boccanfuso 01**).

I.3.B.2 Action du pouvoir d'arrêt électronique

Il existe deux grands types de création de défauts par excitation électronique :

- la radiolyse (excitation individuelle) : un faible transfert d'énergie (quelques dizaines d'eV) peut créer un défaut, notamment dans les cristaux ioniques,
- la création de traces latentes (excitation collective et dense) : le matériau est endommagé par le biais d'une réponse collective du matériau.

Nous nous intéresserons ici uniquement au second cas, les matériaux amorphisables avec de forts pouvoirs d'arrêt électronique ont généralement un caractère covalent et sont peu sensibles à la radiolyse.

Différents modèles ont été développés pour rendre compte de la formation de traces latentes dans les matériaux cristallins. Les deux modèles les plus courants, développés ici, sont le modèle de l'explosion coulombienne (ou pointe d'explosion ionique) et le modèle de la pointe thermique.

Modèle de l'explosion coulombienne

Ce modèle, proposé dès 1965 (**Fleischer 65, 75**) suppose que le passage de la particule incidente dans le matériau crée une zone restreinte d'atomes ionisés (par ionisation primaire) le long de son parcours. Si le taux d'ionisation est suffisamment élevé, les ions sont soumis à des forces électrostatiques telles qu'ils se repoussent mutuellement et quittent leurs positions initiales, créant des lacunes, et gagnant des positions interstitielles dans le réseau. Le matériau conserve la mémoire de ce passage, même après relaxation de la zone de contraintes. Ce modèle permet d'établir une relation entre la formation de traces et la résistivité des matériaux. Il rend assez bien compte de la différence observée entre des matériaux isolants, qui enregistrent les traces, et les matériaux conducteurs, dans lesquels la mobilité des électrons implique une neutralisation des ions formés avant que les phénomènes électrostatiques ne rentrent en jeu, et qui n'enregistrent donc que rarement les traces.

Modèle de la pointe thermique

Dans ce modèle, la particule incidente produit dans une région localisée près de son trajet une augmentation intense de la température locale du matériau. Celle-ci peut entraîner, si elle devient supérieure à la température de fusion du matériau, l'apparition d'une zone liquide (voire « gazeuse ») amorphe. La conductivité thermique du matériau influant sur la

vitesse de refroidissement de la zone en fusion, une trempe rapide peut empêcher la réorganisation du réseau cristallin.

Ce modèle, appliqué tout d'abord aux métaux (**Seitz 56**), a été ensuite adapté aux isolants, puis au domaine de l'irradiation aux ions lourds (**Toulemonde 92**). Le paramètre caractéristique de ce modèle est le paramètre d'expansion de l'énergie λ , définissant le rayon dans lequel l'énergie va être transmise aux atomes de la cible par les électrons émis lors de l'ionisation des atomes dans la zone « chaude ». Ce modèle permet de relier la conductivité thermique de la cible à la formation de traces. Une des améliorations principales de ce modèle a été donnée par Szenes (**Szenes 95**), en considérant notamment que le volume de la phase amorphe créée le long du trajet de l'ion est égal au volume maximal de la région « fondue » calculée à partir du modèle. Cette approximation permet toutefois un accord quantitatif avec les mesures expérimentales de section efficace d'amorphisation.

Structure des traces d'ions lourds

Des études menées par diffusion des rayons X aux petits angles sur des traces latentes dans divers minéraux (**Dartyge 79**) mettent en évidence que les traces sont constituées de chaînes linéaires de défauts étendus, de l'ordre de plusieurs nanomètres de diamètre, séparées entre elles par des régions riches en défauts ponctuels. Cette structure est illustrée sur la Figure I-11. D'autres études plus récentes proposent, quant à elles, des structures de traces pouvant être continues ou discontinues selon l'énergie déposée (cf : I.4.B.1.).

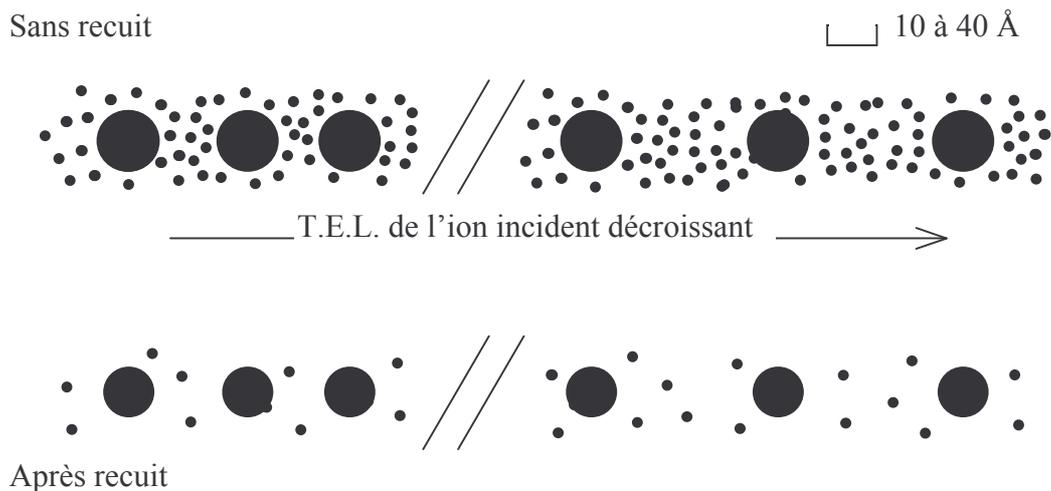


Figure I-11 : Structure d'une trace latente déterminée par diffusion de rayons X aux petits angles. L'action d'un recuit thermique entraîne la disparition des défauts ponctuels en premier lieu (d'après Villa 97).

Détermination de la section et du rayon efficace d'endommagement

Dans le cas d'un échantillon déjà irradié avec fluence ϕ et qui comporte une proportion V de surface vierge, la particule suivante (de section efficace A) aura de ce fait une probabilité V de toucher la partie vierge. Ceci revient alors à dire qu'une proportion AV de la partie initialement vierge sera irradiée après l'impact de la particule. Ainsi, lorsque l'endommagement présente une évolution exponentielle puis une saturation en fonction de la fluence d'irradiation, une distribution de Poisson permet de rendre compte du caractère probabiliste de l'évolution des fractions vierges et irradiées d'un matériau. Le modèle d'impact direct peut être appliqué dans le cas du pouvoir d'arrêt électronique pour suivre l'évolution de la fraction endommagée F_D :

$$F_D = 1 - \exp(-A\phi) = 1 - F_C \quad (\text{I-13})$$

où F_C est la proportion de minéral restée cristalline, F_D la fraction endommagée, A la section efficace d'endommagement (ou d'amorphisation) et ϕ la fluence d'irradiation cumulée. La relation (I-13) implique que la section efficace d'amorphisation représente une zone radiale d'endommagement dans laquelle l'amorphisation est totale. Cette description ne prend donc pas en compte une éventuelle répartition inhomogène de l'endommagement, comme le montre la Figure I-12.

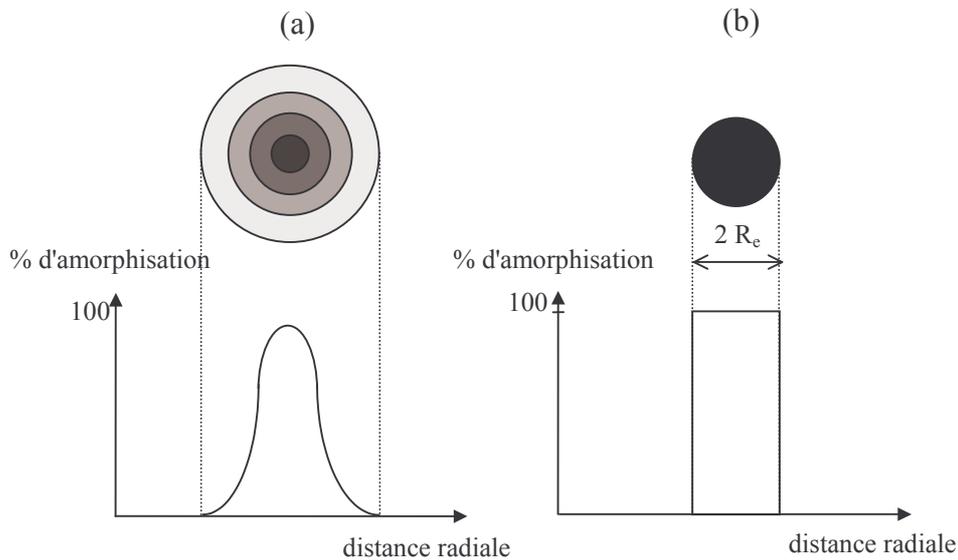


Figure I-12 : Répartition schématique de l'amorphisation dans une trace latente. Un endommagement progressif dans une trace latente (a) est descriptible par une section efficace d'amorphisation (b). Celle-ci correspond à la section théorique qu'aurait la trace latente si tout l'endommagement qu'elle contient était ramené à une amorphisation totale (d'après Villa 97).

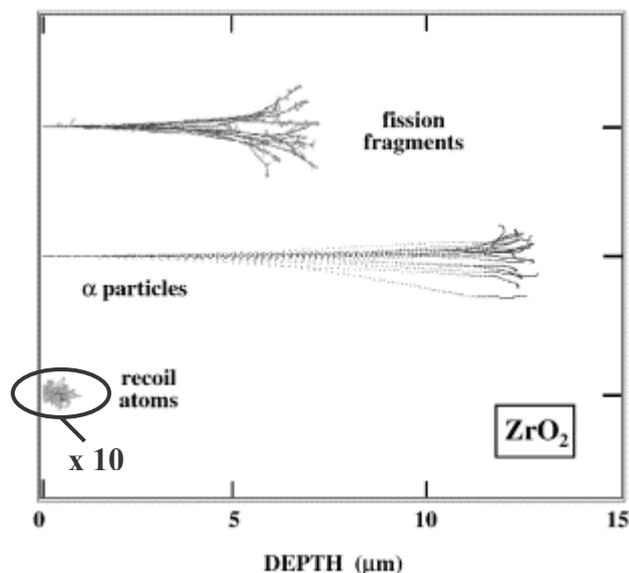
La répartition radiale de l'amorphisation, schématisée en (a) sur la Figure I-12, est hypothétique et ne s'appuie sur aucune détermination expérimentale. Cette modélisation autorise néanmoins le calcul d'un rayon efficace d'amorphisation associé à la section efficace A par :

$$R_e = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (\text{I-14})$$

L'ensemble de ces modèles autorise la comparaison de l'endommagement de différents matériaux et ce, dans deux domaines de pouvoir d'arrêt distincts. Les paragraphes suivants vont ainsi illustrer l'endommagement sous irradiation des matériaux cristallins, et plus précisément des céramiques nucléaires, dans ces deux domaines.

1.4. Comportement sous irradiation des matériaux cristallins et des céramiques nucléaires

Un des points-clés pour évaluer les céramiques nucléaires, matrices spécifiques ou cibles de transmutation, est la connaissance de leur comportement et de leur stabilité sous irradiation. Comme il a été détaillé précédemment, les sources de radiation sont diverses et différentes pour les deux cas envisagés, les principales étant la désintégration alpha (processus électronique et nucléaire) et la fission (processus majoritairement électronique). La simulation Monte-Carlo (SRIM) permet de déterminer les parcours typiques dans la matière et les densités de défauts produits par ces différentes sources de radiation comme le montre la Figure I-13 dans le cas de la zirconie (**Thome 01**).



Sources	Parcours moyen (μm)	Nombre de déplacements induits (ordre de grandeur).	Contexte principal étudié
particules α	10-20	100	Conditionnement
noyaux de recul	$2-3 \cdot 10^{-2}$	1000-2000	Conditionnement
fragments fission	5-10		Transmutation

Figure I-13 : Comparaison des parcours et densités de défauts des principales sources de radiation dans les céramiques nucléaires. L'échelle concernant le parcours des atomes de recul a été multipliée par un facteur 10 (d'après Thome 01). Les valeurs moyennes des parcours, des déplacements atomiques par collisions et le contexte d'étude principal sont indiqués dans le tableau.

Les différentes sources d'irradiation peuvent être simulées en utilisant l'irradiation externe par faisceaux d'ions (Matzke 99, Thome 01) :

- * particules α : ions He de quelques MeV
- * noyaux de recul : ions lourds de l'ordre de la centaine de keV
- * produits de fission : ions lourds de 70 à 100 MeV environ (typiquement des ions I de 72 MeV). L'étude des effets du dépôt d'énergie électronique justifie aussi l'utilisation d'ions lourds jusqu'à des énergies de quelques GeV.

Néanmoins, d'autres études, plus difficiles à mettre en place, peuvent aussi être réalisées par d'autres moyens : dopage en émetteurs alpha (matrices) ou irradiation directe en réacteur (cibles). Ainsi, les études sur les matrices de conditionnement comprennent majoritairement les effets des noyaux de recul (dE/dx nucléaire) et des particules alpha (dE/dx électronique). Les études sur les cibles de transmutation intègrent, quant à elles, les effets de produits de fission et l'étude de leur migration, mais aussi les effets de l'irradiation alpha et de la production d'hélium radiogénique (SPR 02). Par souci de lisibilité, les études concernant la production d'hélium et les effets des particules alpha seront présentées avec les résultats acquis dans le domaine des basses énergies. De la même façon, toutes les études concernant les fragments de fission seront regroupées dans un paragraphe consacré aux hautes énergies.

Les changements structuraux résultant de l'endommagement pourront alors affecter des paramètres physico-chimiques de la matrice tels que le volume, le taux de lixiviation ou les propriétés mécaniques. A l'inverse, l'énergie dégagée peut autoriser la reconstruction du réseau cristallographique. Enfin, la nature de cet endommagement est reliée à deux paramètres principaux : l'état physico-chimique de la matrice (cristalline ou amorphe, métal, isolant, conducteur...) et le domaine énergétique des particules incidentes.

I.4.A Etat de l'art sur les études d'irradiation des matériaux apatitiques dans le domaine de pouvoir d'arrêt nucléaire (basses énergies)

Beaucoup de données existant dans la bibliographie sur la simulation des radiations alpha et ses conséquences, un accent particulier sera porté tout d'abord sur les matériaux apatitiques, puis sera généralisé à l'ensemble des céramiques nucléaires.

I.4.A.1 Etudes sur les matériaux apatitiques

Les études portent principalement sur des britholites de type $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$, $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ et $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, ainsi que sur des fluoroapatites $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ naturelles ou synthétiques. Ces études, mis à part le dopage en ^{244}Cm de $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, ont toutes été réalisées par irradiation ionique.

Amorphisation

Dans le cas des collisions élastiques dans les structures cristallines, le principal phénomène rencontré est l'amorphisation du matériau, correspondant à une transformation de la structure cristalline en une structure amorphe. Ce désordre topologique résulte de la forte concentration de défauts située dans un petit volume et provoquant des réarrangements structuraux à l'échelle atomique : certains déplacements atomiques envoient des atomes dans des positions métastables et ceux-ci ne retrouvent pas leurs positions initiales. Les dégâts occasionnés par les particules alpha, beaucoup moins nombreux, peuvent intervenir sur la cinétique d'amorphisation par le biais de l'ionisation. Ainsi, il a été montré que beaucoup de matériaux apatitiques, qu'il s'agisse d'apatites naturelles (notamment provenant de Durango) ou synthétiques et quelque soit la teneur en phosphate ou en silicate (les études portent principalement sur les pôles phosphatés et silicatés), s'amorphisent :

- dans le cas d'un dopage au ^{244}Cm (**Weber 82, 83, 86, 86b, 92, 93, 97, 98, Ewing 95b**),
- par irradiation ionique de basse énergie (**Weber 94, 94b, 97, 98, Wang 95, Ewing 95b, Soulet 01, 01b, Ouchani 97**)

Les études menées sur la britholite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dopée au ^{244}Cm (émission d'une particule alpha de 5,8 MeV et d'un noyau de recul de 96 keV) ont montré que les dommages induits dans le matériau résultaient de l'accumulation de défauts structuraux simples (lacunes et interstitiels) et de régions amorphes mettant en évidence une perte d'ordre à longue distance. Ces régions amorphes, en se recouvrant, peuvent donner lieu à un état complètement amorphe (**Weber 86b**). Les études concernant la cinétique d'amorphisation, à partir de l'évolution de l'intensité de pics de diffraction X, montrent que l'évolution de la fraction amorphe F_A suit un modèle d'impact direct, avec $B_A = 4,42 \cdot 10^{-19}$ g (**Weber 92, 93, 97, 98**). Cette amorphisation est principalement due à l'effet des noyaux de reculs (**Weber 82, Ewing 95b**). En effet, des irradiations aux particules alpha (source de $^{238}\text{PuO}_2$) ne montrent pas d'amorphisation, mais uniquement une variation des paramètres de maille (**Weber 82, 90, 91**). Les mêmes études indiquent que ce matériau ne s'amorphise pas non plus sous irradiation

γ ou électronique, ni avec un faisceau d'ions Ar de 3 MeV, sans doute à cause d'une recombinaison des défauts dans la cascade de déplacements (Weber 82, 91).

Les études réalisées par diffraction électronique en MET sur des monocristaux de britholite $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ irradiée avec des ions de faible énergie (0,8 MeV Ne^+ et 1,5 MeV Kr^+) confirment que la cinétique d'amorphisation suit un modèle d'impact direct (Weber 94, 94b, 97, 98). Elles montrent une forte dépendance de la dose nécessaire pour l'amorphisation totale D_C en fonction de la température (Figure I-14).

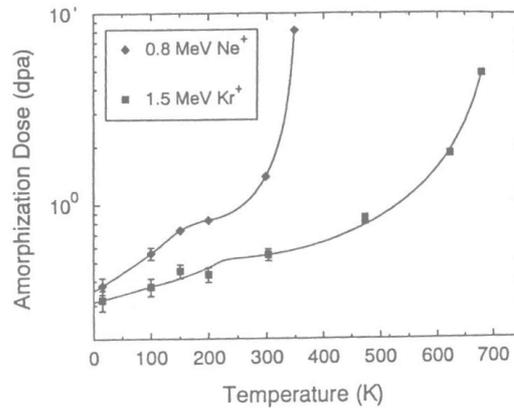


Figure I-14 : Evolution en fonction de la température de la dose nécessaire D_C pour amorphiser complètement une britholite $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ par irradiation aux ions (d'après Weber 94).

Cette étude révèle que D_C augmente avec la température en deux étapes, la seconde ayant une énergie d'activation plus élevée que la première ($0,13 \pm 0,02$ eV), associée à un accroissement sous irradiation de la mobilité des défauts. Elle indique aussi que la dose critique augmente inversement avec la masse de l'ion : les ions lourds déplaçant plus d'atomes, l'amorphisation se produit à une dose plus faible pour une température donnée. Les cascades plus petites créées par les ions plus légers impliquent ainsi que D_C augmente plus rapidement en fonction de la température, les températures critiques T_C étant évaluées respectivement à environ 360 K pour Ne^+ et environ 710 K pour Kr^+ (Weber 94, 94b, Ewing 95b). Enfin, la dose critique d'amorphisation est fonction de la composition comme le montre la Figure I-15.

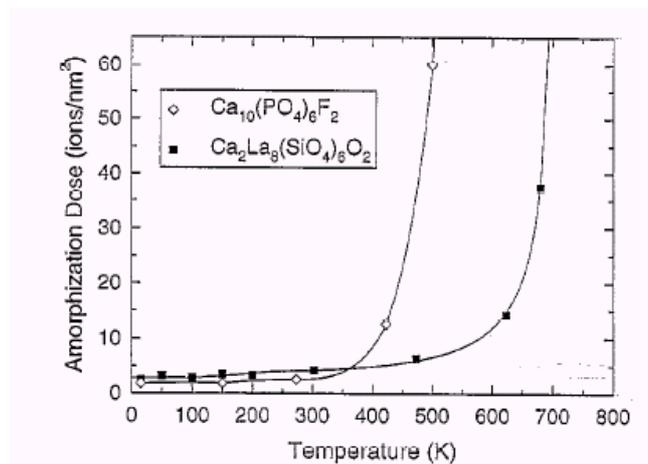


Figure I-15 : Evolution de la dose critique d'amorphisation en fonction de la température pour deux compositions d'apatite irradiées avec des ions Kr^+ de 1,5 MeV (d'après Ewing 95)

Une étude similaire a été réalisée par implantation d'ions Pb de 320 keV dans des britholites monosilicatées et des fluoroapatites synthétiques (Soulet 00, 01, 01b) et confirme le modèle d'impact direct pour les matériaux apatitiques (Figure I-16).

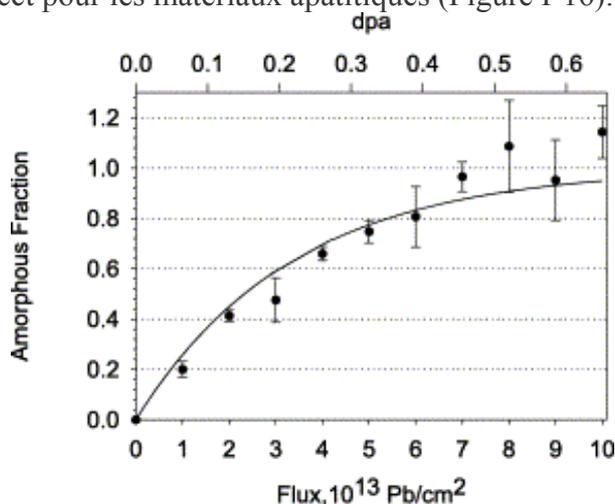


Figure I-16 : Evolution de la fraction amorphe en fonction de la fluence d'irradiation et du nombre de dpa correspondant pour une fluoroapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ irradiée avec des ions Pb de 320 keV (d'après Soulet 01).

	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$
Section efficace d'amorphisation (cm^2)	$(4,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-14}$	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-14}$
Rayon efficace d'amorphisation (nm)	$1,2 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,3$
Volume amorphe moyen (cm^3)	$(3,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-19}$	$(2,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-19}$

Tableau I-18 : Evolution en fonction de la composition des matériaux étudiés des rayons et sections efficaces d'amorphisation, ainsi que du volume amorphe moyen créé par chaque ion. Le rayon est obtenu par la formule précédemment définie. Le volume est calculé en supposant une épaisseur moyenne amorphisée par les ions Pb de 73 nm (d'après Soulet 00).

Le code de calcul SRIM permet par ailleurs de connaître le nombre de dpa correspondant à la dose d'amorphisation, ou à la dose maximale reçue en cas de non-amorphisation. En considérant une valeur moyenne de l'énergie de déplacement de 20 eV pour tous les atomes de la cible, le Tableau I-19 compare les valeurs obtenues pour les différentes études.

Composition	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$			$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	$\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$		$\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$		
	320 keV Pb	220 keV Pb	1,5 MeV Kr	320 keV Pb	800 keV Ne	1,5 MeV Kr	^{244}Cm	$^{238}\text{PuO}_2$	3 MeV Ar
Dpa	0,45	0,5	0,3	0,65	0,36	0,32	0,4	0,36*	14,5*

Tableau I-19 : Conditions d'irradiation et nombre de dpa correspondant pour les études réalisées sur les différentes compositions d'apatites (d'après Weber 90, 91, 92, 93, 94, Ouchani 97, Ewing 95b, Soulet 01). Certaines irradiations n'ont pas provoqué l'amorphisation du matériau*.

Les valeurs données pour les irradiations aux ions de la britholite au lanthane correspondent à des irradiations à 15 K. Les valeurs de dpa similaires permettent de conclure que, à cette température, D_C est indépendante du spectre d'énergie des atomes de reculs. Par ailleurs, les résultats de ces études montrent que :

- pour des mêmes conditions d'irradiation et à température ambiante, la résistance à l'irradiation augmente avec la substitution du calcium dans la structure,
- la dose critique obtenue est peu dépendante de la technique utilisée et de la nature de l'échantillon : les résultats obtenus par diffraction électronique sur des échantillons polycristallins irradiés aux ions Pb (**Soulet 01**) sont similaires à ceux obtenus par RBS canalisée sur des monocristaux (**Ouchani 97**),

Les différentes conditions expérimentales induisent des valeurs différentes pour la dose critique. Ainsi, la valeur faible de 0,3 dpa obtenue sur $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ avec des ions Kr de 1,5 MeV (**Ewing 95b**) peut être attribuée à une contribution du pouvoir d'arrêt électronique à la création de défauts ($\approx 1,5 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$), ce qui rejoint les résultats concernant l'amorphisation totale du même matériau par des ions bore de 5 MeV (**Ouchani 97b**).

Gonflement

La présence d'une phase amorphe entraîne la diminution de la densité par rapport à l'état cristallin. Par ailleurs, l'amorphisation va entraîner l'extension des paramètres de maille, de même que l'effet des particules alpha (**Weber 90, 91**). Le cumul de ces deux effets, ainsi que la présence de défauts étendus induits par l'irradiation (dislocations, bulles de gaz,...), va s'accompagner d'un gonflement en volume du matériau (**Weber 98**). Ainsi, les études réalisées sur $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dopée au ^{244}Cm montrent que l'augmentation des paramètres de maille contribue à 1,3 % des 5% de gonflement macroscopique à une dose de $5\cdot 10^{18} \alpha\cdot\text{cm}^{-3}$ (**Weber 82**) puis, avec l'augmentation de la dose, cette contribution devient quasiment nulle alors que le gonflement macroscopique sature à 9,4% (**Weber 93**).

Par ailleurs, il a été montré que l'expansion volumique $\Delta V_{uc}/V_0$ de la maille élémentaire suit, en fonction de la dose, une loi du type :

$$\Delta V_{uc} = A_{uc}[1-\exp(-B_{uc}D)] \quad (\text{I-15})$$

avec A_{uc} , l'expansion relative de la maille à saturation et B_{uc} , une constante correspondant à la recombinaison de défauts structuraux pendant l'irradiation, respectivement égales à 4.95 % et $5,08\cdot 10^{-19} \text{ g}$ (**Weber 83, Ewing 95b**). Cette expansion est anisotrope, environ deux fois plus importante selon l'axe a que selon l'axe c (**Ewing 95b**). De la même façon, le gonflement macroscopique $\Delta V_m/V_0$, impliquant les deux phénomènes, est modélisé par la loi suivante :

$$\Delta V_m/V_0 = (-\Delta\rho/\rho_0)/(1+\Delta\rho/\rho_0) \quad (\text{I-16})$$

avec $\Delta\rho/\rho_0$ = changement relatif de densité. Cette augmentation macroscopique va entraîner, outre la rupture de liaisons atomiques, de fortes contraintes induites par les changements de densité, susceptibles d'affecter la tenue mécanique des matériaux.

Tenue mécanique

Les études sur le dopage au curium montre que la ténacité (mesurée par indentation hertzienne) de l'oxybritholite silicatée augmente avec la dose, avant de décroître légèrement. Cet accroissement peut être attribué à la présence simultanée de deux phases (traces amorphes dans une matrice cristalline), diminuant la probabilité de propagation des fractures (**Weber 86, 86b, 98, Ewing 95b**). De telles études montrent aussi la forte diminution de la dureté et du module élastique.

Accumulation d'hélium

Les atomes d'hélium thermalisés produits par l'irradiation alpha (environ 7 à 8 atomes pour un atome d'actinide) peuvent s'agglomérer dans le réseau cristallin et leur coalescence peut provoquer la formation de poches de gaz. Ce phénomène induit des contraintes mécaniques, pouvant donner des microfissures, voire des phénomènes d'exfoliation (**Ouchani**

97b, 98). Cette exfoliation a été mise en évidence sur des monocristaux de fluoroapatite par la présence de cratères au niveau des points d'analyse RBS, le faisceau d'analyse étant constitué d'ions He de 1,6 MeV. Il est important ici de préciser la controverse autour de ce comportement spécifique du matériau, pouvant être un artefact expérimental. Elle serait observée à partir d'une valeur seuil de fluence (environ 10^{17} cm^{-2}), correspondant à une concentration atomique de 5 % environ en He, et ne varierait pas fortement avec l'orientation cristalline (**Ouchani 97b**). Toutefois, l'accumulation d'hélium est fortement dépendante de la diffusion des espèces et subit donc indirectement les effets de la température. Plusieurs études récentes ont ainsi suivi l'évolution des profils de concentration d'hélium en profondeur, montrant que le coefficient de diffusion D suit une loi d'Arrhenius en fonction de la température :

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (\text{I-17})$$

avec D_0 , le facteur de fréquence et E_a , l'énergie d'activation. Le Tableau I-20 donne les résultats obtenus pour deux compositions en fonction des techniques utilisées.

Composition	D_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	E_a (eV)	D à 25°C ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Techniques utilisées	Références bibliographiques
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,25	10^{-23}	ERDA	Ouchani 97b, 98
$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	1,08	$5 \cdot 10^{-23}$	Réaction nucléaire $^3\text{He}(d,p)\alpha$	Gosset 02, Costantini 02, Trocellier 03, 03b

Tableau I-20 : Résultats obtenus sur la diffusion de l'hélium en fonction de la température dans les matériaux apatitiques. La valeur du coefficient de diffusion à 25°C est extrapolée (Costantini 02).

Les faibles valeurs de coefficient de diffusion pourraient expliquer l'exfoliation observée dans les fluoroapatites (**Ouchani 98**), la diffusion en volume étant trop faible pour empêcher l'accumulation d'hélium radiogénique. Toutefois, des études complémentaires ont montré que l'exfoliation ne se produit uniquement que si l'hélium se trouve implanté à une distance suffisamment éloignée de la surface, grâce à la présence d'un réseau de microcanaux proches de et perpendiculaires à la surface. Une étude identique menée sur des matériaux polycristallins (fluoroapatite et britholite monosilicatée) confirme que l'évacuation d'hélium se trouve facilitée par la présence du réseau de microcanaux et par les nombreux joints de grains et non par la trop faible diffusion thermique intragranulaire (**Soulet 00**). En effet, aucune exfoliation n'est observée pour des conditions correspondant à une concentration atomique en hélium de 7 %. Néanmoins, les valeurs proches et faibles pour l'énergie d'activation entre monocristaux et polycristaux remettent en doute cette hypothèse, le mécanisme de diffusion invoqué par certains auteurs pour les britholites monosilicatées étant une diffusion impliquant les tunnels de la structure et leur grand taux de lacunes anioniques (**Costantini 02**). Ces résultats sont renforcés par les effets de canalisation observés dans ce même matériau (**Gosset 02**).

Élévation de température liée à l'énergie stockée

La formation de défauts ponctuels et de domaines amorphes va contribuer à augmenter l'énergie potentielle stockée dans les matériaux. Les changements structuraux induits par le dépôt d'énergie étant métastables, la perte de l'énergie potentielle peut entraîner une élévation subite de la température au sein du matériau, d'autant plus que la conductivité thermique peut décroître significativement avec l'endommagement (**Weber 98**). Toutefois, l'énergie apportée dans les zones désordonnées par ce dégagement de chaleur peut, dans une certaine mesure, contribuer à un retour d'atomes du cristal dans leurs positions initiales (et ainsi « réalimenter » le processus de relâchement d'énergie) et donc à recristalliser le matériau. A

titre d'exemple, dans le cas de $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dopée au ^{244}Cm , le processus de recristallisation à partir de l'état amorphe correspond à une seule étape exothermique avec un relâchement d'énergie stockée de 130 J.g^{-1} . L'énergie d'activation de ce processus a été déterminée à $3,1 \pm 0,2 \text{ eV}$ et la densité et la structure initiale sont rétablies après recristallisation (**Weber 83, 86**).

Recuit

L'observation de nombreuses apatites naturelles cristallines dans des conditions d'irradiation montrent la présence de phénomènes de guérison efficace. Ce comportement est confirmé pour les céramiques nucléaires : la dose critique d'amorphisation ne représente en effet en moyenne que 5 % des déplacements atomiques induits par l'irradiation, ce qui implique un effacement d'un grand nombre de défauts (**Weber 98**). La recristallisation du matériau peut donc être induite par différents processus : énergie extérieure sous forme de chaleur (recuit thermique), excitation électronique (recuit « alpha »). Ce dernier point peut être rapproché du recuit sous faisceau d'analyse.

Recuit thermique

Les études de recuits thermiques isochrones et isothermes sur l'oxybritholite silicatée dopée au curium confirment les valeurs d'énergie d'activation obtenues lors de l'étude sur l'énergie potentielle (**Weber 83**). Par ailleurs, l'évolution en fonction de la température de D_C a permis d'établir les énergies d'activation correspondant aux deux étapes de recuit pour l'irradiation aux ions de britholites au lanthane. Des études de recuit sur ce matériau ont permis de définir une énergie d'activation de 3,2 eV, proche de celle obtenue avec la britholite au Nd (**Weber 94b**). L'énergie d'activation pour le recuit thermique dans des monocristaux de fluoroapatite a été déterminée proche de 1,5 eV (**Ouchani 97b**). Enfin, le calcul des énergies d'activation dans des britholites naturelles montre l'influence de la composition sur le recuit (pour 50 % de recuit : 1,5 eV (1 SiO_4), 3,1 eV (sans SiO_4) (**Carpenna XX**)).

Recuit par faisceau d'analyse

Plusieurs exemples dans la bibliographie montrent que les faisceaux, électronique ou ionique, utilisés pour les irradiations ou les analyses (RBS, MEB, MET...), peuvent déposer assez d'énergie dans les matériaux étudiés pour créer des dégâts ou, au contraire, recuire les défauts préalablement créés. Une recristallisation a ainsi été notée, dans des structures à faible température de fermeture telles que les apatites. On peut citer comme exemple :

- par le faisceau d'électrons du MET : observation de cristallites dans $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (**Weber 94b**) et $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (**Weber 86**),
- par le faisceau d'hélium de la RBS : phénomène de recuit alpha des défauts induits par des ions Pb de 220 keV mis en évidence sur des fluoroapatites (**Ouchani 97**).

L'étude de l'effet d'une irradiation électronique a été réalisée notamment sur des apatites $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ comme le montre la Figure I-17. Le haut taux d'ionisation des électrons peut accélérer la mobilité des défauts et retarder, voire empêcher, l'amorphisation (**Devanathan 98**).

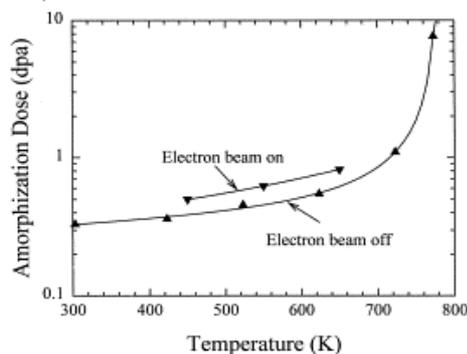


Figure I-17 : Evolution de D_C en fonction de la température pour une apatite irradiée avec des ions Xe^+ de 1,5 MeV, avec et sans faisceau d'électrons de 300 keV (d'après Devanathan 98).

Recuit par excitation électronique (recuit « alpha »)

Suite à l'observation du phénomène de recuit alpha, des expériences réalisées avec différentes énergies pour He ont montré que l'évolution du recuit alpha était liée au pouvoir d'arrêt électronique, mais que ce phénomène ne se déroulait qu'autour d'une valeur de perte d'énergie électronique de $0,4 \text{ keV.nm}^{-1}$ (**Ouchani 97**). Ce résultat est donc cohérent avec les observations faites pour d'autres valeurs de dépôt d'énergie électronique induisant l'amorphisation dans le même matériau : des ions B de 5 MeV ($1,4 \text{ keV.nm}^{-1}$) ou des traces de fission (de l'ordre de 15 keV.nm^{-1}).

Afin de vérifier la dépendance de la stabilité sous irradiation vis-à-vis de la composition des apatites (**Carpenna 88**), une étude de l'efficacité du recuit alpha en fonction de la composition chimique a été réalisée sur divers échantillons polycristallins par des cycles de mesure alternant des irradiations aux ions Pb de 320 keV et He de 160 keV (**Soulet 00**). Les valeurs de $c(T)$, volume de défauts recuit dans la zone amorphe par unité d'énergie déposée, ont ainsi été calculées pour différentes compositions et sont recensés dans le Tableau I-21.

Echantillon	$c(T) (10^{-26} \text{ cm}^3 \cdot \text{eV}^{-1})$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$8,2 \pm 0,7$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$4,1 \pm 0,3$
$\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$	$2,3 \pm 0,4$
$\text{Ca}_7\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$	$0,29 \pm 0,08$

Tableau I-21: Valeurs de $c(T)$ obtenues pour $T = 35^\circ\text{C}$ avec différentes compositions d'apatites. La valeur précédemment obtenue par Ouchani sur $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ est $8,7 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^3 \cdot \text{eV}^{-1}$ (d'après Soulet 00, 01c).

Plusieurs conclusions sur l'efficacité du recuit alpha peuvent être tirées de cette étude (**Soulet 00, 01c**) :

- le recuit alpha est environ 2 fois moins efficace avec OH^- qu'avec F^- ,
- le recuit alpha est d'autant plus efficace que le nombre de silicates est faible,
- le recuit alpha est fonction de la fluence d'irradiation,
- les points expérimentaux suivent une loi du type :

$$c(x) = c(0) \exp(-1,2 x) \quad (\text{I-18})$$

avec x , le nombre de groupements silicates et $c(0) = 8,15 \cdot 10^{-26} \text{ eV.cm}^{-3}$.

Ces différents résultats sont en accord avec les études sur les analogues naturels du môle In Ouzal, où les britholites fortement silicatées sont métamictes (**Carpenna 88**), et sur les britholites $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dopée au ^{244}Cm , où le recuit alpha n'a pas été observé.

Effet de l'amorphisation sur la vitesse de dissolution

L'ensemble des modifications dues à l'irradiation, notamment le gonflement et l'amorphisation, entraîne l'augmentation de la vitesse de dissolution. En effet, la dissolution de la phase amorphe va être accélérée par différents phénomènes, tels que l'augmentation de la surface spécifique due aux microfractures, la grande quantité de liaisons cassées ou encore la haute réactivité chimique due aux contraintes autour des domaines amorphes et à la baisse de coordination des cations dans l'état amorphe (**Ewing 95b, Weber 98**).

Ainsi, les études réalisées sur $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ dopée au ^{244}Cm (**Weber 83, 86**) montre que le taux de dissolution normalisé augmente d'un facteur 10 en passant de vierge à irradié à 90°C dans de l'eau distillée. La dissolution observée est dans ce cas congruente.

L'étude de la dissolution de monocristaux de fluoroapatite synthétique irradiés aux ions He et Pb a été réalisée par mesure de profilométrie après attaque à l'acide nitrique ($1,4 \cdot 10^{-4}$ M, soit pH=3,85). Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau I-22.

Vitesse mesurée	Conditions d'irradiation	Vitesse de dissolution (nm.min ⁻¹)
V _B		0,23 ± 0,04
V _T	He, 50 keV, 5.10 ¹⁶ cm ⁻²	1,9 ± 0,1
V _T	Pb à 320 keV, 10 ¹⁴ cm ⁻²	24 ± 4

Tableau I-22 : Vitesse de dissolution d'une fluoroapatite vierge et irradiée dans différentes conditions. L'irradiation aux ions He simule la présence d'hélium radiogénique (d'après Soulet 00).

La valeur obtenue pour V_B est proche de celle obtenue sur le même matériau pour un pH de 3,95 (**Valsami-Jones 98**). Un facteur d'augmentation d'environ 8 est obtenu pour l'irradiation aux ions He. Elle met en évidence l'effet de l'accumulation d'hélium sur la vitesse de dissolution, mais est difficilement transposable aux conditions de stockage, car elle ne tient pas compte du recuit alpha. La différence de deux ordres de grandeur entre les vitesses de dissolution des apatites amorphes et vierges, de même que le facteur 10 obtenu dans de l'eau distillée, montre quant à elle la nécessité de conserver la matrice cristalline durant tout le stockage ou l'entreposage. Il faut toutefois noter que les conditions acides ne sont ici pas représentatives des conditions réelles de stockage. De plus, ces études ne tiennent pas compte de l'influence des joints de grains et du réseau de microcanaux dans la britholite monosilicatée, susceptibles d'accélérer la dissolution en offrant une plus grande surface d'attaque. Enfin, une étude récente (**Carpena XX**) tend à montrer que la teneur en silicates améliore la tenue à la dissolution de britholites. Ce dernier résultat est en accord avec un rapport plus faible obtenu dans le cas de l'oxybritholite silicatée au néodyme, bien que les conditions de dissolution ne soient pas comparables.

Modélisation

Différentes modélisations pour extrapoler le comportement des apatites en conditions de stockage ont été réalisées (**Weber 97, Soulet 00, Chaumont 02**). Ainsi, l'effet de la décroissance alpha n'induirait pas d'amorphisation dans une apatite dopée avec du ²³⁹Pu, contrairement au zircon (**Weber 97**). Ce résultat est confirmé par une modélisation du niveau d'amorphisation de fluoroapatites chargées avec un émetteur alpha à 10 % en masse (²⁴⁴Cm) en fonction du temps de stockage, de la température et du taux de désintégrations alpha (**Soulet 00**). Les autres résultats principaux de cette modélisation sont les suivants pour la fluoroapatite monosilicatée :

- le niveau de désordre augmente rapidement et atteint dans tous les cas un plateau, synonyme de régime d'équilibre entre création et recuit des défauts,
- la fraction amorphe pour une température de 100°C se situe à environ 25%, alors qu'elle atteint 40% à 60°C. Cette différence peut être attribuée à un recuit alpha thermiquement activé ($E_a \approx 0,1$ eV). De plus, le niveau de désordre décroît plus rapidement à 100°C, grâce à un recuit thermique beaucoup plus efficace, s'additionnant au recuit alpha.

Ces valeurs de fraction amorphe sont à mettre en regard avec le seuil de percolation des défauts, situé entre 20% et 30% d'endommagement. Enfin, le même type d'étude, sur une fluoroapatite dopée avec ²³⁹Pu et ²⁴⁴Cm à 1 % en masse, montre que le niveau de désordre ne dépend que très faiblement de l'énergie des particules alpha et que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est proportionnel à la période de l'élément incorporé (**Chaumont 02, Soulet 00**).

I.4.A.2 Données existantes sur les autres céramiques nucléaires. Généralisation.

Une abondante littérature aborde les effets des émissions alpha et enrichit nos connaissances des effets des radiations dans les céramiques cristallines. Des revues, axées essentiellement sur le conditionnement des actinides, fournissent des indications sur le comportement à long terme des céramiques (citons par exemple **Lumpkin 01, Weber 98, Trocellier 00, 01, Ewing 95b**), mais aussi des verres (**Weber 97b**).

Ainsi, on retrouve globalement, pour les céramiques dopées avec des émetteurs alpha ou irradiées avec des ions de basse énergie, des phénomènes similaires à ceux observés sur les matériaux apatitiques, tels que :

- Amorphisation : la plupart des matrices cristallines s'amorphisent par collisions élastiques (pour $D_C < 1$ dpa), sauf certaines avec des structures simples comme MgO, ZrO₂ ou UO₂ (**Weber 98, Wang 98**). Néanmoins, ces matrices sont susceptibles de se polygoniser sous irradiation, les grains initiaux se divisant en grains plus petits (**Matzke 97**). Dans le cas de la zirconite, alors qu'aucune amorphisation ne se produit jusqu'à 680 dpa avec la céramique, celle-ci apparaît dès 0,9 dpa avec un matériau nanocristallin (**Meldrum 03**). Enfin, l'irradiation aux ions de basse énergie peut provoquer des changements de phase, tels que le passage de structure pyrochlore en fluorite ou de zirconolite en pyrochlore (**Wang 99, 00, Begg 01**),
- Gonflement macroscopique : il évolue de 1 à 20% selon les céramiques (**Weber 98**). Il est très important pour les zircons,
- Tenue mécanique : l'augmentation de la ténacité avec la dose a été aussi observée dans les pyrochlores et les zirconolites (**Ewing 95b**),
- Recuit : un faisceau électronique entraîne la formation de zones cristallines dans la majorité des céramiques. Par ailleurs, le recuit thermique n'induit pas toujours la reconstruction du réseau initial, le zircon ZrSiO₄ amorphe se reconstitue ainsi en ZrO₂ et SiO₂ amorphe (**Meldrum 97**). Par ailleurs, le recuit alpha n'a pas été observé sur d'autres céramiques, mais des effets de recuit par dépôt d'énergie dans les cascades des ions incidents ont été observés comme pour SrTiO₃ irradié aux ions Pb (**Sabathier 02**).

Enfin, dans le cadre des matériaux cibles pour la transmutation, les études récentes s'attachent à la mesure de la diffusion et du relâchement de l'hélium avec la température, comme dans le cas des spinelles (**Damen 02, Fromknecht 00**) ou des zircons stabilisées (**Damen 02b, 03**). La plupart de ces études font état de la formation de bulles d'hélium, observations confirmées récemment par l'irradiation en réacteur du spinelle MgAl₂O₄ (**Wiss 03**).

I.4.B Etat de l'art sur les études d'irradiation dans le domaine de pouvoir d'arrêt électronique (hautes énergies)

La première mise en évidence d'une création de défauts par ralentissement électronique a été réalisée dans le mica (**Silk 59**). En effet, lors d'un fort dépôt d'énergie électronique, la conséquence sera, pour beaucoup de matériaux, notamment les isolants, l'apparition de défauts ponctuels ou de clusters de défauts pouvant mener à une phase amorphe. Un grand nombre d'études a ainsi été réalisé sur la création de traces latentes sur le trajet des fragments de fission de ²³⁸U.

De nombreux matériaux résistants à la radiolyse ont été également étudiés par irradiation aux ions lourds dans le domaine de pouvoir d'arrêt électronique, notamment les oxydes isolants (**Toulemonde 95, 99**). C'est pourquoi, afin de décrire plus particulièrement le comportement des matériaux amorphisables sous irradiation aux ions lourds, le cas du grenat d'yttrium fer (YIG) sera pris comme exemple car il a donné lieu à de nombreux travaux. Ces résultats seront complétés par une généralisation aux autres oxydes. Les études réalisées sur les céramiques nucléaires seront illustrées plus particulièrement avec le cas de la fluoroapatite de Durango.

I.4.B.1 Etudes sur le grenat d'yttrium fer (YIG)

Le choix de cet oxyde a été basé sur la forte sensibilité de ses propriétés magnétiques vis-à-vis des changements de structure et sur son insensibilité à des flux élevés d'électrons, permettant une étude plus aisée par microscopie électronique. Les défauts induits par le dépôt d'énergie électronique ont pu ainsi être caractérisés dans ce matériau par diverses techniques comme le montre le Tableau I-23.

Techniques	Références bibliographiques
Spectroscopie Mössbauer	Toulemonde 87, 88, 92, 93, 94, Yunfan 98, Meftah 91, 93, Studer 92
RBS canalisée	Jensen 98, Costantini 92, Toulemonde 88, 92, 93, 94, Meftah 93b, 97
Microscopie électronique	Jensen 98, Houpert 88, Toulemonde 88, Studer 92, 97
DRX	Costantini 92, Yunfan 98
Mesure d'aimantation à saturation	Costantini 92, Toulemonde 92, 93, 94, Yunfan 98

Tableau I-23 : Aperçu des principales techniques utilisées pour la quantification des défauts dans le YIG.

Plusieurs de ces techniques (RBS canalisée, Spectrométrie Mössbauer, mesure du champ magnétique à saturation) permettent d'accéder à la fraction endommagée du matériau D. En supposant un modèle d'impact direct et l'absence de recuit, l'évolution de la fraction endommagée en fonction de la fluence d'irradiation permet de déterminer une section efficace A et un rayon efficace R_e d'amorphisation. Il a ainsi été montré (**Toulemonde 88**), que les différentes techniques d'analyses mènent à des valeurs différentes de rayon comme le montre la Figure I-18, car ne mesurant pas le désordre à la même échelle. Les mesures directes en microscopie électronique à haute résolution indiquent que le rayon mesuré expérimentalement est proche du rayon efficace R_e calculé.

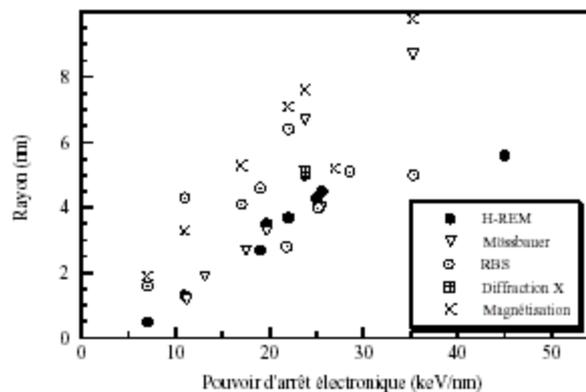


Figure I-18 : Evolution des rayons de traces obtenus par diverses techniques dans le YIG irradié aux ions lourds en fonction de la valeur du pouvoir d'arrêt électronique (d'après Boccanfuso 01).

Cette figure montre une progression constante du rayon des traces avec le pouvoir d'arrêt électronique, à partir d'un seuil de création se situant aux alentours de $4,5 \text{ keV.nm}^{-1}$ (**Meftah 93**). Une étude réalisée à fort pouvoir d'arrêt électronique (près de 80 keV.nm^{-1}) par irradiation d'agrégats (**Jensen 98**) ne montre aucune incompatibilité avec les valeurs obtenues par irradiation d'ions.

Les études sur le grenat d'yttrium fer ont aussi montré une large dispersion des rayons pour une même valeur de pouvoir d'arrêt électronique, obtenue par deux valeurs d'énergies incidentes différentes. Ce phénomène, appelé effet de vitesse, est lié à la densité d'énergie déposée : pour une même valeur de perte d'énergie par unité de parcours, plus l'énergie incidente sera faible, plus la densité d'énergie déposée sera importante et ainsi plus le rayon de la trace sera important (**Meftah 93b, 93c**). Cette dépendance du rayon vis-à-vis de l'énergie incidente est illustrée sur la Figure I-19, où l'on peut noter deux évolutions distinctes des rayons (bas et haut régime de vitesse). Cet effet de vitesse a aussi été observé pour ce même matériau dans la mesure du rendement de sputtering (**Khalfaoui 03**)

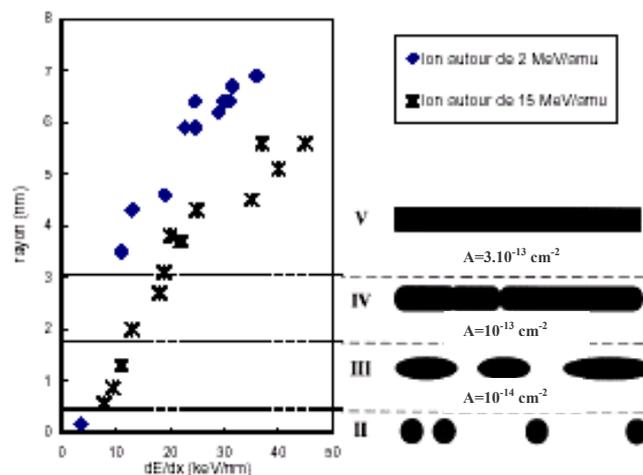


Figure I-19 : Rayons efficaces, morphologie des traces et valeurs des sections efficaces associées, pour les deux régimes de vitesses différentes dans le YIG (d'après Meftah 93b).

Par ailleurs, cette figure recense aussi l'évolution de la morphologie des traces en fonction de l'énergie déposée. En effet, la microscopie électronique haute résolution a permis de montrer l'existence de plusieurs types de défauts selon le domaine énergétique (les valeurs de dE/dx sont données approximativement et à titre indicatif pour le cas du régime de haute vitesse) :

- $5 < dE/dx < 7 \text{ keV.nm}^{-1}$: petites zones sphériques de défauts d'environ 3 nm, les rayons calculés sont inférieurs à 0,56 nm,
- $7 < dE/dx < 14 \text{ keV.nm}^{-1}$: défauts cylindriques discontinus de 3 nm environ, faisant suite à la percolation des défauts sphériques, avec $0,56 < R_e < 1,8 \text{ nm}$,
- $14 < dE/dx < 20 \text{ keV.nm}^{-1}$: percolation des défauts cylindriques discontinus et naissance de défauts cylindriques continus, avec $1,8 < R_e < 3,1 \text{ nm}$. La révélation chimique commence à être efficace à ce stade,
- $dE/dx > 20 \text{ keV.nm}^{-1}$: trace latente cylindrique et continue, $R_e > 3,1 \text{ nm}$.

Remarque : la zone I, non représentée, correspond aux défauts dus au pouvoir d'arrêt nucléaire (valeurs de A entre 10^{-16} et 10^{-19} cm^2).

Cette description, valable pour un régime de vitesse particulier, permet de faire le lien entre les observations faites précédemment sur le mica et décrivant deux types de défauts (**Dartyge 79, Albrecht 85**). Elle montre par ailleurs que le rayon efficace et la valeur de dépôt d'énergie électronique permettent de caractériser la sensibilité à l'irradiation.

Des modifications dans les propriétés physico-chimiques du YIG ont aussi pu être observées. Concernant le changement de sensibilité du matériau vis-à-vis de l'attaque chimique selon la valeur de dépôt d'énergie, le passage de défauts cylindriques discontinus à des défauts continus est interprété comme correspondant à un seuil de révélabilité (**Toulemonde 90**). Ainsi, la taille des traces révélées sera homogène pour une valeur de dépôt d'énergie correspondant à la zone V, alors qu'une distribution dans les diamètres sera observée pour les échantillons en zone IV. Par ailleurs, les études en spectroscopie Mössbauer ont permis de mettre en évidence un changement dans les propriétés magnétiques : selon les conditions d'irradiation, une distribution anisotrope du champ magnétique hyperfin a été ou non observée, induisant une orientation du champ parallèlement à la trace latente (**Toulemonde 87**). Récemment, des études par profilométrie ont permis de mesurer le gonflement consécutif à l'amorphisation du matériau. Le seuil de pouvoir d'arrêt obtenu pour induire le gonflement est de $5 \pm 1 \text{ keV.nm}^{-1}$, celui-ci augmentant ensuite avec le pouvoir d'arrêt. Ce gonflement est en accord avec un changement de densité dû à une transition de l'état cristallin à l'état amorphe dans chaque trace (**Trautmann 02**).

Enfin, le modèle de la pointe thermique (**Toulemonde 92b, 93b**) a été appliqué dans le cas du grenat d'yttrium irradié aux ions lourds. L'application numérique de ce modèle a ainsi permis de retrouver les résultats expérimentaux concernant le sputtering (**Meftah 98**) ou encore la formation de nanophases cristallines lors du recouvrement de traces, stables sous les irradiations suivantes (**Costantini 97**).

I.4.B.2 Généralisation. Données provenant d'autres matériaux.

L'utilisation d'accélérateurs d'ions lourds a permis de mettre en évidence que les défauts créés par ions lourds sont présents, à de rares exceptions près, dans tous les types de matériaux : isolants, semi-conducteurs, métaux. En augmentant la fluence d'irradiation, les traces se recouvrent et des microstructures spécifiques apparaissent dans le matériau. L'évolution de ces microstructures va dépendre de la masse et de l'énergie de l'ion, de la température d'irradiation et de la nature de la matrice. Ainsi, de fortes excitations électroniques vont conduire à l'extension du désordre, à l'amorphisation, au gonflement et au changement de propriétés physico-chimiques.

A l'instar du grenat d'yttrium, ces différents comportements sont généralisables pour les matériaux cristallins amorphisables, dans lesquels on retrouve :

- * un seuil d'endommagement situé généralement à quelques keV.nm^{-1} : selon la sensibilité des matériaux, il peut atteindre la dizaine de keV.nm^{-1} (**Studer 97**),

- * une section efficace (et un rayon) croissant avec le pouvoir d'arrêt jusqu'à saturation,

- * un effet de vitesse : c'est notamment le cas pour le quartz (**Meftah 94**),

- * un gonflement macroscopique du matériau, à partir d'un seuil de quelques keV.nm^{-1} , comme le montre le Tableau I-24,

- * une modification possible des propriétés physico-chimiques (magnétiques, optiques, électriques) induite par l'irradiation : il a par exemple été observé une orientation du champ magnétique semblable à celle du YIG dans le spinelle ZnFe_2O_4 (**Studer 97**).

Matériau	Seuil de gonflement (keV.nm ⁻¹)
SiO ₂ (quartz)	1,8 ± 0,5
YIG	5 ± 1
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂	7 ± 2
LiF	4 ± 1,4
CaF ₂	5 ± 1

Tableau I-24 : Seuils de gonflement pour différents cristaux : oxydes amorphisables (quartz, YIG, GGG) et cristaux ioniques non-amorphisables (LiF, CaF₂). Le gonflement macroscopique atteint généralement 4 % du volume (d'après Trautmann 02).

Ces différentes études permettent de mettre en lumière la sensibilité des matériaux en fonction de deux paramètres (**Toulemonde 99**) : l'énergie déposée (par le biais de l'effet de vitesse) et la résistivité électrique. Cette sensibilité est illustrée par le Tableau I-25.

Matériau	Rayon mesuré de la trace latente (nm)	Densité d'énergie (eV.atome ⁻¹)	Résistivité électrique (Ω.cm)
SiO ₂	7,0	1,2	10 ¹⁴ -10 ¹⁶
YIG	4,5	2,2	10 ¹²
BaFe ₁₂ O ₁₉	4,0	2,2	10 ⁵
MgFe ₂ O ₄	3,4	1,7	5.10 ³
ZnFe ₂ O ₄	2,0	2,0	5.10 ²

Tableau I-25 : Comparaison de la sensibilité de différents matériaux pour dE/dx ≈ 25 keV.nm⁻¹ (d'après Toulemonde 99).

Bien que la comparaison ne soit pas pertinente entre les deux modes de création de défauts, il faut toutefois noter que l'amorphisation par excitation électronique nécessite une densité d'énergie beaucoup plus faible que le seuil de déplacement par collisions nucléaires, dont la valeur moyenne se situe environ à 25 eV.atome⁻¹. Par ailleurs, pour une même densité d'énergie déposée, le rayon des traces sera d'autant plus grand que la résistivité électrique est importante.

I.4.B.3 Etudes sur la fluoroapatite de Durango

La plupart des études concernant les effets de haut dépôt d'énergie dans les matériaux apatitiques sont relatives aux traces de fission. De façon anecdotique, on peut aussi citer les fissions dans le cas d'un dopage, mais celles-ci ne contribuent qu'à 2 ou 3 % de l'endommagement (**Weber 86**). En revanche, il n'existe que très peu d'études sur les apatites irradiées aux ions lourds rapides. Les travaux de Villa (**Villa 95, 97, 97b, 99, 00**) ont été réalisés dans le contexte de l'étude des traces de fission de l'uranium 238 dans les fluoroapatites de Durango. La mise en œuvre de différentes techniques analytiques (RBS canalisée, MET sur double-répliques Pt/C, mesure de densités de traces révélées) sur des échantillons irradiés par des ions krypton dans le domaine de pouvoir d'arrêt électronique a permis de mettre en évidence différents points :

- l'évolution de l'endommagement en fonction du dépôt d'énergie dans le matériau,
- l'évolution de l'endommagement au cours d'un recuit thermique isotherme à 300°C,
- l'évolution de la morphologie des figures de dissolution au cours de ces deux étapes.

Des monocristaux de fluoroapatite ont ainsi été irradiés avec des ions $^{86}\text{Kr}^{32+}$, dont les valeurs de perte d'énergie électronique vont de 4,5 à 14,1 keV.nm⁻¹. Les valeurs de la fraction d'endommagement ont été obtenues à partir du rapport entre les différents rendements de rétrodiffusion obtenus en RBS, comme l'indique l'équation (I-19).

$$F_d = \frac{Y_\phi - Y_C}{Y_R - Y_C} \quad (\text{I-19})$$

où Y_ϕ est le rendement de rétrodiffusion du cristal irradié, orienté selon un axe de canalisation, Y_C le rendement minimal de rétrodiffusion mesuré sur une partie vierge en position de canalisation et Y_R le rendement maximal obtenu en position aléatoire. De ces valeurs, les sections et rayons efficaces d'amorphisation ont été calculés en utilisant la loi de Poisson décrite précédemment. La Figure I-20 montre l'évolution du rayon efficace d'amorphisation en fonction de la perte d'énergie linéique des ions incidents et du recuit thermique.

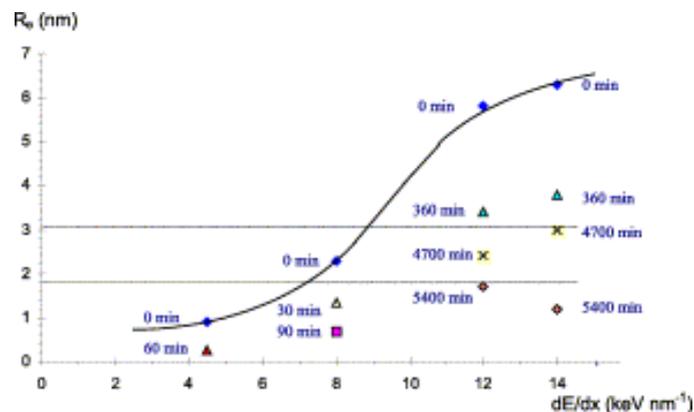


Figure I-20 : Evolution du rayon efficace en fonction de dE/dx et du taux de recuit. Les lignes horizontales indiquent les limites déterminées des domaines de morphologie de traces (d'après Villa 00).

Cette évolution permet de voir que les valeurs de R_e augmentent avec le dépôt d'énergie et semblent saturer, ce qui est conforme aux prévisions des différents modèles de création de traces. Par ailleurs, la valeur de rayon déterminée en l'absence de recuit sur l'échantillon irradié à 14,1 keV.nm⁻¹ est proche de celle obtenue par MET sur des traces de fission dans le même matériau (Paul 92). En ce qui concerne le recuit thermique, l'énergie apportée sous forme de chaleur entraîne la diminution progressive de la taille des traces, conformément aux prévisions. Ces expériences de recuit thermique permettent par ailleurs de suivre la cinétique de recuit des traces d'ions lourds : la Figure I-21 présente l'évolution du taux de réduction des rayons efficaces d'amorphisation, $(R_{e \text{ non recuit}} - R_{e \text{ recuit}}) / R_{e \text{ non recuit}}$, en fonction de la durée de recuit et des valeurs de dépôt d'énergie.

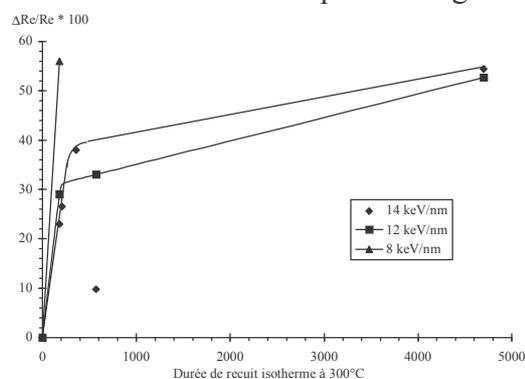


Figure I-21 : Evolution du taux de réduction des rayons efficaces d'amorphisation en fonction de la durée de recuit isotherme à 300°C et de l'énergie d'irradiation (d'après Villa 97).

Ainsi, deux étapes peuvent être mises en évidence dans la cinétique de recuit :

- pour des durées inférieures à 200 minutes environ : le taux de réduction des rayons efficaces est rapide et d'autant plus important que le dépôt d'énergie est faible. Ce phénomène peut s'expliquer par le nombre plus faible de défauts devant retourner par diffusion thermique à une position stable. Ces résultats rejoignent ceux de Carlson (**Carlson 90**) sur les traces de fission qui supposent que les extrémités des traces de fission (correspondant aux faibles dE/dx) se recuissent plus rapidement que le cœur (correspondant aux forts dE/dx),
- pour des durées supérieures à 200 minutes environ : la diminution est moins rapide et semble cohérente avec les lois exponentielles de recuit mises en évidence dans le cas de traces de fission.

Ces résultats ont été complétés par des études de révélation chimique. En effet, une répartition non homogène de l'amorphisation est détectée par une grande distribution des valeurs de diamètres de traces révélées, ainsi que par une densité de traces révélées inférieure à la fluence d'irradiation. Les mesures de densités de traces révélées et de diamètres de traces révélées au MET, dans le cas d'échantillons recuits et non-recuits, ont permis de définir 3 zones :

- * une zone d'amorphisation totale, caractérisée par une homogénéité dans les valeurs de diamètres, une densité de traces maximale et proche de la fluence d'irradiation et des profils de traces présentant des pentes continues sur les profils d'ouverture des figures de dissolution. Ces différentes caractéristiques sont en accord avec un endommagement homogène dans les traces latentes,

- * une zone d'amorphisation partielle, caractérisée par une dispersion dans les valeurs de diamètres mesurés, une densité de traces inférieure à la fluence d'irradiation et une discontinuité du profil de certaines traces révélées. Ces observations sont compatibles avec un faible taux de recouvrement des défauts. La limite entre les domaines d'amorphisation totale et partielle correspond à une valeur de R_e proche de 3,1 nm, soit environ 9 keV.nm^{-1} pour la fluoroapatite de Durango,

- * une zone d'endommagement non-révélabile : bien que les défauts existent, ceux-ci ne peuvent être mis en évidence par révélation chimique. Le seuil de révélabilité chimique correspond à une valeur de R_e proche de 1,8 nm (soit environ 7 keV.nm^{-1}).

Ainsi, les différentes limites établies en terme de rayons efficaces rejoignent celles obtenues dans le cas du grenat d'yttrium fer. Les différents résultats confirment aussi le contrôle important de R_e sur la morphologie d'endommagement.

I.4.B.4 Quelques résultats sur les céramiques nucléaires

Peu d'études concernent les effets de l'irradiation dans le domaine de pouvoir d'arrêt électronique sur les céramiques nucléaires cristallines. Ces études, principalement réalisées dans le cadre des cibles pour la transmutation, concernent notamment les zircons et les spinelles MgAl_2O_4 . Outre la création de défauts par les fragments de fission, les études sur ces matériaux concernent aussi la rétention des produits de fission (principalement I et Cs), la formation de bulles dues aux gaz de fission (notamment Xe) ou encore le gonflement. Il faut toutefois être prudent quant à la comparaison des résultats, puisque la nature, le mode de fabrication des céramiques et les éléments stabilisants utilisés, spécialement pour la zircon, ne sont pas identiques dans toutes les études.

Plusieurs études (**Sickafus 98, 99**) ont consisté en l'irradiation de zircone stabilisée par des ions simulant des fragments de fission typique de U et Pu (I de 72 MeV) sur une large gamme de températures. Une accumulation de défauts a été observée pour ces irradiations, mais aucune amorphisation du matériau n'a pu être notée. Par ailleurs, une baisse du module élastique E et de la dureté a été relevée, qui peut être corrélée à la grande quantité de défauts. En revanche, l'irradiation de zircons par des ions Xe de 340 MeV ne conduit pas à l'amorphisation du matériau mais semble induire sa polygonisation.

Par ailleurs, d'autres irradiations dans le domaine de pouvoir d'arrêt électronique ont été réalisées, afin de pouvoir comprendre les effets induits par le dépôt d'énergie. On peut constater par exemple la création d'un nouveau centre paramagnétique avec des ions U de plusieurs GeV (**Costantini 02b**) ou encore la transformation de phase monoclinique en quadratique au-dessus de $12\text{-}15 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$ (**Benyagoub 01, 03, Gibert-Mougel 01**). Cette transition est proche de celle observée sur Y_2O_3 , stabilisant courant de la zircone, de cubique en monoclinique (**Hémon 97**).

Les irradiations de spinelles de magnésium ont été réalisées avec différents ions lourds de haute énergie, et notamment des ions I de 70 et 72 MeV simulant un produit de fission. Les principaux résultats tirés de cette étude sont (**Wiss 99, 01**) :

- la formation de traces et l'amorphisation progressive dès un seuil de $6 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$ environ,
- un gonflement important,
- un effet de vitesse des ions incidents,
- une recristallisation possible par un faisceau électronique et par la température, observée aussi dans une autre étude (**Zinkle 98**) ; certains auteurs évoquant aussi une diffusion des défauts accélérée par l'ionisation (**Zinkle 02**).

L'amorphisation du spinelle de magnésium a aussi été observée avec des ions I de 85 MeV (**Aruga 02**). Ces résultats semblent compatibles avec le désordre et la présence de traces amorphes observés après des irradiations Xe et Kr à haute énergie (**Simeone 02, Zinkle 98**). Tous ces résultats sont par ailleurs compatibles avec ceux obtenus sur d'autres spinelles (**Toulemonde 95**).

Enfin, les études sur d'autres matériaux d'intérêt nucléaire ne montrent pas d'amorphisation, mais des résultats divers lors d'irradiations avec des ions lourds simulant des fragments de fission :

- polygonisation de CeO_2 (**Matke 99**) et UO_2 (**Garrido 98, Matzke 00**). Dans UO_2 , des traces sont visibles à partir de $20 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$ (**Wiss 97, Matzke 00**) environ, mais les produits de fission correspondent à des dépôts d'énergie inférieurs comme le montre la Figure I-22. Néanmoins, ces irradiations provoquent des modifications structurales telles que gonflement ou augmentation des paramètres de maille,
- transition de phase pour le pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (**Lutique 03**), vers une structure plus stable (fluorite) telle que ZrO_2 ,
- pas de modification avec MgO , doté d'un fort caractère ionique (**Aruga 02**). De plus, un composite avec un oxyde d'actinide présente une bonne tenue (**Beauvy 98**).

Ces différents comportements sont compatibles avec l'absence d'amorphisation totale observée dans les zircons avec des irradiations au Xe de moyenne énergie jusqu'à 680 dpa (**Deguedre 01, Yu 97, Yasuda 98, Sickafus 98, 99, Sasajima 98**), où une transition de phase (**Sickafus 99**) a pu être observée, mais pas de polygonisation. L'absence d'amorphisation a aussi été observée avec I et Sr (**Wang 01**), mais ce même auteur signale une amorphisation par l'implantation de Cs, expliquée notamment par une faible mobilité. Il en est de même pour les spinelles, où l'état amorphe apparaît avec des ions Xe (**Damen 02, Sickafus 02**).

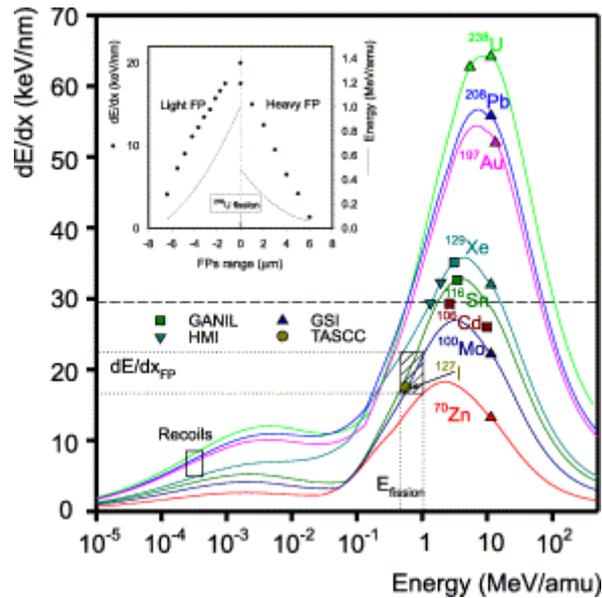


Figure I-22 : Evolution du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie des ions incidents dans UO_2 . Les parcours (abscisse) et les valeurs d'énergie (ordonnée droite) et de dépôt d'énergie (ordonnée gauche) pour des fragments de fission typiques sont indiqués en encart (d'après Matzke 00).

Les études concernant l'évolution du désordre en fonction de la fluence permettent de comprendre les différences de comportement entre les matériaux. En effet, pour les zircons et pour UO_2 , l'accumulation de défauts se fait en 3 stades mais ne conduit pas à l'amorphisation, contrairement aux spinelles comme le montre la Figure I-23.

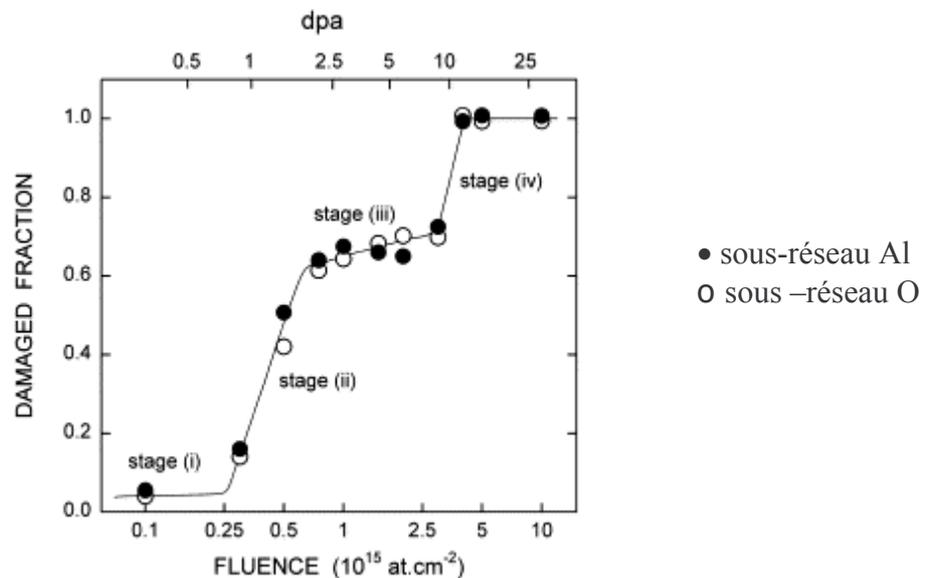


Figure I-23 : Evolution de la fraction endommagée en fonction de la fluence d'irradiation et du nombre de dpa, dans le cas d'un spinelle de magnésium implanté avec du Cs à 150 keV (d'après Thome 01). Les différentes étapes correspondent chacune à une morphologie de défauts : étape 1 : cluster isolé de défauts ; étape 2 : percolation des défauts étendus ; étape 3 : haute densité de recouvrement des défauts ; étape 4 : amorphisation du matériau. Une étape 0 (cluster de lacunes) a été proposée dans le cas de l'irradiation d'une zircone avec des ions Ar^{3+} de 540 keV (Fradin 01).

Par ailleurs, nombre d'études concernent la rétention, la diffusion et le relâchement de Cs, I et Xe dans les céramiques (citons pour exemples **Damen 02**, **Pouchon 99**, **99b**, **01**, **Gentils 02**, **03**). Ces études, importantes d'un point de vue radiotoxique, montrent par exemple que l'irradiation accélère la diffusion des espèces.

D'autres recherches s'intéressent aussi à l'apparition de bulles de gaz de fission telles que le xénon (**Degeldre 03, Sasajima 98, Wang 01b**), celles-ci étant moins importantes près des joints de grains. Enfin, il faut signaler ici une étude concernant l'influence de l'endommagement aux ions lourds rapides sur l'accroissement de la mobilité de l'hélium : celle-ci est effective pour le spinelle, sans doute liée au gonflement, mais absente pour MgO (**Trocellier 03**).

I.4.C Bilan de l'étude bibliographique

Cette étude bibliographique permet de mettre en lumière les comportements relatifs des différentes céramiques nucléaires. Ainsi, selon la voie envisagée pour le retraitement des déchets, certaines compositions présentent des avantages particuliers.

Cibles pour la transmutation :

Dans le cadre de la transmutation, la résistance à l'irradiation est primordiale. Les études réalisées ont permis notamment de montrer que les zircons, à l'instar de MgO ou UO₂ par exemple, présentent de bonnes propriétés de résistance à l'endommagement par les produits de fission, preuve de la stabilité de la structure fluorite sous irradiation. Le spinelle de magnésium, malgré une bonne tenue thermique et un bon comportement sous irradiation neutronique ou alpha, semble présenter une mauvaise résistance aux irradiations par les produits de fission. Néanmoins, ses capacités de recuit sont intéressantes dans un contexte où la matrice va subir de multiples sources de rayonnements.

Ces résultats ont pu être en partie confirmés par des irradiations en réacteur. En effet, un spinelle dopé avec Am montre un gonflement important, une amorphisation due sans doute à l'action conjointe des reculs alpha et des fragments de fission, ainsi que la présence de bulles d'He et de gaz de fission (**Wiss 03**). De la même façon, avec un mélange multiphasé (ROX) de spinelles et de zircon stabilisée à l'yttrium (**Yamashita 03**), les défauts dus aux fragments de fission ne semblent affecter que le spinelle, pouvant même induire sa transformation en MgO et Al₂O₃. Il faut toutefois noter que, pour les études en réacteur, les modes de préparation des matériaux et les conditions d'irradiation sont différentes des études par irradiation externe. Il peut notamment exister, dans les réacteurs, un effet de synergie entre les différents rayonnements, induisant une réponse globale du matériau différente de la somme des réponses individuelles à chaque sollicitation.

Conditionnement spécifique

Dans le cadre du conditionnement spécifique et du stockage, le comportement à long terme des céramiques s'évalue principalement par leur tenue à l'irradiation et leur durabilité chimique. C'est dans ce cadre qu'ont été réalisées la majorité des études sur les matériaux apatitiques. Ainsi, de nombreuses études ont été menées concernant le comportement sous irradiation alpha des céramiques nucléaires. Ces différentes études montrent des changements significatifs en terme de volume, de taux de dissolution ou de propriétés mécaniques. Pour la majorité des céramiques, l'irradiation induit la transformation de l'état cristallin à l'état amorphe. Par ailleurs, ces études soulignent l'importance de la cinétique d'effacement pour empêcher l'apparition de phases amorphes. De nombreuses études de synthèse permettent de comparer le comportement à long terme des différentes matrices (**Ewing 95b, Weber 97, 98, Trocellier 00, 01**). A ce titre, la Figure I-24 présente, pour quelques céramiques potentielles, l'évolution de la dose d'amorphisation en fonction de la température. Il faut par ailleurs noter que le large éventail de conditions utilisées dans les études de lixiviation (forme du matériau, lixiviation statique ou dynamique, température, pression, pH, lixiviant, mode de création des défauts...) rend la comparaison entre les matériaux difficile.

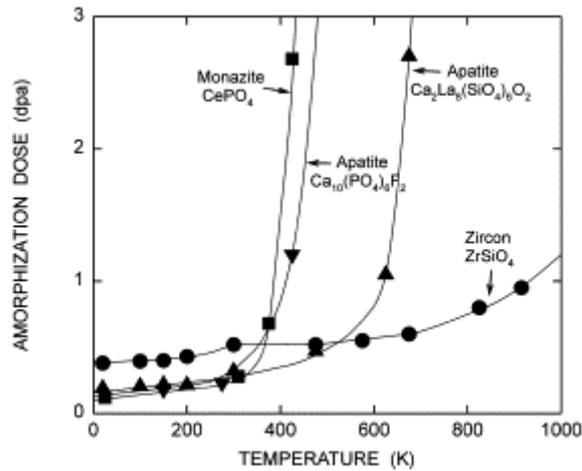


Figure I-24 : Evolution de la dose critique d'amorphisation par bombardement d'ions Kr de 1,5 MeV en fonction de la température (d'après Weber 98).

Cette figure indique que les silicates sont plus facilement amorphisables que les phosphates, notamment pour les matériaux apatitiques. Il est donc nécessaire de rappeler brièvement les types d'études réalisées sur ces matériaux et les propriétés dégagées en fonction de leurs compositions.

Matériaux apatitiques :

Les différentes études réalisées sur les matériaux apatitiques vierges et irradiés ont permis de mettre en évidence une influence de la composition sur la tenue à l'irradiation, la capacité à recuire les défauts et la tenue à la dissolution, comme le montre le Tableau I-26. Ces résultats sont en accord avec les études sur les analogues naturels et sur l'étude de traces de fission d'uranium (Carpena XX).

	Présence de F	Présence de silicates	Substitution du Ca
Irradiation	+	-	+
Recuit	+	-	+
Dissolution	+	+	+

Tableau I-26 : Influence de la composition des apatites sur leur tenue à l'irradiation, leur capacité de recuit et leur tenue à la dissolution en milieu acide (+ : favorable, - défavorable). La capacité à recuire tient compte aussi du recuit alpha.

Ce tableau indique l'importance de la substitution sur le site cationique et de la nature de l'anion du tunnel sur les propriétés des apatites, et notamment de la liaison entre l'anion et le substituant en site cationique simulant un actinide. Il confirme que la nature de l'anion influence les propriétés de dissolution, alors que le rapport phosphates / silicates conditionne la tenue à l'irradiation. Ainsi, par nécessité de compensation de charge et comme il a été décrit auparavant, la composition « optimale » pour une céramique nucléaire est bien $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$, matériau de notre étude.

Enfin, le comportement sous irradiation aux ions des matériaux apatitiques a fait l'objet de nombreuses études lors des dernières décennies. Le Tableau I-27 recense les domaines d'étude selon la composition et la gamme de pouvoir d'arrêt envisagée. Les pouvoirs d'arrêt indiqués, comme dans l'ensemble de ce chapitre, se réfèrent au processus prédominant lors de l'entrée dans le matériau.

Composition		dE/dx nucléaire	dE/dx électronique
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	monocristaux	X	X
	frittés	X	
Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂		X	étude présente
Ca ₂ Nd ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂		X*	
Ca ₂ La ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂		X	

Tableau I-27 : Principales compositions d'apatites étudiées par irradiation aux ions, selon la gamme de pouvoir d'arrêt utilisée (* étude complémentaire par dopage).

Ce bilan permet de montrer la nécessité de l'étude de la britholite monosilicatée dans le domaine de perte d'énergie électronique. Ces résultats sont en effet nécessaires pour avoir une compréhension complète des phénomènes fondamentaux apparaissant dans cette céramique. Il est par ailleurs nécessaire de compléter cette étude par celle du recuit thermique des défauts créés. Ces deux points feront donc l'objet du chapitre II. Enfin, après l'étude de la création des défauts par irradiation et de leur effacement par recuit thermique, la dissolution des apatites après irradiation sera naturellement abordée dans l'étude présentée au chapitre III.

Bibliographie Chapitre I

- Ababou 94** : A. Ababou, "Etude expérimentale et théorique du préfrittage et du frittage de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ", Thèse de l'Université de Limoges, 1994, 141 pp., n°ordre : 19-1994.
- Albrecht 85** : D. Albrecht, P. Armbruster, R. Spohr, M. Roth, K. Schaupt, H. Stuhmann, Applied Physics A, 1985, 37, 37-46.
- Andra** : Site www.andra.fr.
- Arends 81** : J. Arends, W.L. Jongebloed, Recueil du Journal of the Royal Netherlands Chemical Society, 1981, 100 (1), 3-9.
- Arnich 03** : N. Arnich, M.C. Lanhers, F. Laurensot, R. Podor, A. Montiel, D. Burnel, Environmental Pollution, 2003, 124, 139-149.
- Aruga 02** : T. Aruga, Y. Katano, T. Ohmichi, S. Jitsukawa, Surface and Coatings Technology, 2002, 158-159, 444-448.
- Audubert 95** : F. Audubert, "Mise au point d'une matrice apatitique pour le confinement de l'iode 129", Thèse de l'INP-Toulouse, 1995, 210 pp., n°ordre : 1072.
- Audubert 97** : F. Audubert, J. Carpena, J.L. Lacout, F. Tetard, Solid State Ionics, 1997, 95, 113-119.
- Beauvy 98** : M. Beauvy, T. Duverneix, C. Berlanga, R. Mazoyer, C. Duriez, Journal of Alloys and Compounds, 1998, 271-273, 557-562.
- Begg 01** : B.D. Begg, N.J. Hess, W.J. Weber, R. Devanathan, J.P. Icenhower, S. Thevuthasan, B.P. McGrail, Journal of Nuclear Materials, 2001, 288, 208-216.
- Ben Ghouma 95** : N. Ben Ghouma, "Etude de l'influence de la composition de l'apatite sur la révélation et le recuit des traces de fission de l'uranium", Thèse de l'Université de Franche-Comté, 1995, 257 pp., n°ordre : 472.
- Benyagoub 01** : A. Benyagoub, F. Couvreur, S. Bouffard, F. Levesque, C. Dufour, E. Paumier, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, 175-177, 417-421.
- Benyagoub 03** : A. Benyagoub, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, 206, 132-138.
- Bernache-Assolant 03** : D. Bernache-Assolant, A. Ababou, E. Champion, M. Heughebaert, Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23, 229-241.
- Boccanfuso 01** : M. Boccanfuso, "Relation entre le gonflement et la création de défauts dans les cristaux ioniques irradiés par des ions lourds rapides", Thèse de l'Université de Caen, 2001, 163 pp.
- Bodu 72** : R. Bodu, H. Bouzigues, N. Morin, J.P. Pfiffelmann, Comptes Rendus Académie des Sciences Paris, 1972, 275, 1731-1732.
- Bouffard** : S. Bouffard, communication personnelle.
- Bois 01** : L. Bois, M.J. Guittet, F. Carrot, P. Trocellier, M. Gautier-Soyer, Journal of Nuclear Materials, 2001, 297, 129-137.
- Boyer 97** : L. Boyer, J. Carpena, J.L. Lacout, Solid State Ionics, 1997, 95, 121-129.
- Boyer 98** : L. Boyer, "Synthèses et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : application au nucléaire", Thèse de l'INP-Toulouse, 1998, 190 pp., n°ordre : 1435.
- Boyer 98b** : L. Boyer, J.M. Savariault, J. Carpena, J.L. Lacout, Acta Crystallographica, 1998, C54, 1057-1059.
- Boyer 00** : L. Boyer, B. Piriou, J. Carpena, J.L. Lacout, Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311, 143-152.
- Bregiroux 03** : D. Brégiroux, F. Audubert, E. Champion, D. Bernache-Assolant, Materials Letters, 2003, 57, 3526-3531.
- Brevet 94** : J. Carpena, F. Audubert, J.L. Lacout, 1994, Brevet (HD 645) n°9414706.
- Brevet 98** : J. Carpena, L. Boyer, J.L. Lacout, 1998, Brevet (HD 704) n° 98 11334.

- Bros 96** : R. Bros, J. Carpena, V. Sère, A. Beltritti, *Radiochimica Acta*, 1996, 74, 277-282.
- Carlson 90** : W.D. Carlson, *American Mineralogist*, 1990, 75, 1120-1139.
- Carpena 85** : J. Carpena., D. Mailhé, 1985, « La méthode des traces de fission: son intérêt en géologie. » in « Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels: applications. », E. Roth et B. Poty (éditeurs), Masson, Paris, pp. 203-249.
- Carpena 88** : J. Carpena, J.R. Kienast, K. Ouzegane, C. Jehanno, *Geological Society of America Bulletin*, 1988, 100, 1237-1243.
- Carpena 97** : J. Carpena, J.L. Lacout, *L'Actualité Chimique*, 1997, 2, 3-9.
- Carpena 98** : J. Carpena, 1998, « Uranium-235 Fission Track annealing in minerals of the apatite group : an experimental study », in "Advances in Fission Track Geochronology", Eds. P. Van den Haute et F. de Corte, Kluwer Academic Press, 81-92.
- Carpena 98b** : J. Carpena, F. Audubert, D. Bernache, L. Boyer, B. Donazzon, J.L. Lacout, N. Senamaud, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1998, 506, 543-549.
- Carpena 01** : J. Carpena, L. Boyer, M. Fialin, J.R. Kiénast, J.L. Lacout, *Comptes Rendus Académie Sciences Paris, Sciences de la Terre et des Planètes*, 2001, 333, 373-379.
- Carpena 01b** : J. Carpena, B. Donazzon, E. Ceraulo, S. Prené, *Comptes Rendus Académie Sciences Paris, Chimie*, 2001, 4, 301-308.
- Carpena XX** : Etude(s) en cours. Communication personnelle.
- CDC 02** : Clefs du CEA, «Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires », N°46, printemps 2002.
- Chartier 01** : A. Chartier, C. Meis, J.D. Gale, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2001, 64, 85110-1-85110-9.
- Chaumont 02** : J. Chaumont, S. Soulet, J.C. Krupa, J. Carpena, *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 301, 122-128.
- Christensen 97** : A.N. Christensen, R.G. Hazell, A.W. Hewat, *Acta Chemica Scandinavica*, 1997, 51, 37-43.
- Cibles 01** : GDR NoMaDe, « Atelier Cibles pour la transmutation », 25 janvier 2001, Cadarache.
- Costantini 92** : J.M. Costantini, F. Brisard, J.L. Flament, A. Meftah, M. Toulemonde, M. Hage-Ali, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1992, 65, 568-575.
- Costantini 97** : J.M. Costantini, F. Brisard, M. Toulemonde, F. Studer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1997, 122, 514-521.
- Costantini 02** : J.M. Costantini, P. Trocellier, J. Haussy, J.J. Grob, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, 195, 400-407.
- Costantini 02b** : J.M. Costantini, F. Beuneu, R.I. Grynszpan, C. Trautmann, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, 191, 616-621.
- Damen 02** : P.M.G. Damen, A. Van Veen, Hj. Matzke, H. Schut, J.A. Valdez, C.J. Wetteland, K.E. Sickafus, *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 306, 180-189.
- Damen 02b** : P.M.G. Damen, Hj. Matzke, C. Ronchi, J.P. Hiernaut, T. Wiss, R. Fromknecht, A. Van Veen, F. Labohm, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, 191, 571-576.
- Damen 03** : P.M.G. Damen, A. Van Veen, F. Labohm, H. Schut, M.A. Van Huis, *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 319, 65-73.
- Dartyge 79** : E. Dartyge, «Etude par diffusion de rayons X aux petits angles de la trace latente des ions lourds de haute énergie dans les solides isolants», Thèse d'Etat de l'Université Paris XI Orsay, 1979, 125 pp.
- Défis 03** : Défis du CEA, n°94, déc 2002 – jan 2003, p 6-7, «Du sur-mesure pour les actinides mineurs».
- Degueldre 01** : C. Degueldre, M. Pouchon, M. Döbeli, K. Sickafus, K. Hojou, G. Ledergerber, S. Abolhassani-Dadras, *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 289, 115-121.

- Degueldre 03** : C. Degueldre, C. Hellwig, Journal of Nuclear Materials, 2003, 320, 96-105.
- DeLoach 94** : L.D. DeLoach, S.A. Payne, W.L. Kway, J.B. Tassano, S.N. Dixit, W.F. Krupke, Journal of Luminescence, 1994, 62, 85-94.
- Devanathan 98** : R. Devanathan, K.E. Sickafus, W.J. Weber, M. Nastasi, Journal of Nuclear Materials, 1998, 253, 113-119.
- Dozol 75** : J.F. Dozol, M. Neuilly, Analyse isotopique des terres rares contenues dans le minerai d'Oklo in « le phénomène d'Oklo », AIEA, 1975, 357-369.
- Duff 72** : E.J. Duff, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1972, 34, 859-871.
- Elliott 94** : J.C. Elliott, "Structure and Chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates", Studies in inorganic chemistry, N°18, Elsevier, 1994.
- El Ouenzerfi 01** : R. El Ouenzerfi, G. Panczer, C. Goutaudier, M.T. Cohen-Adad, G. Boulon, M. Trabelsi-Ayedi, N. Kbir-Ariguib, Optical Materials, 2001, 16, 301-310.
- El Ouenzerfi 03** : R. El Ouenzerfi, C. Goutaudier, M.T. Cohen-Adad, G. Panczer, G. Boulon, Journal of Luminescence, 2003, 102-103, 426-433.
- El Ouenzerfi 03b** : R. El Ouenzerfi, C. Goutaudier, G. Panczer, B. Moine, M.T. Cohen-Adad, M. Trabelsi-Ayedi, N. Kbir-Ariguib, Solid State Ionics, 2003, 156, 209-222.
- Ewing 95** : R.C. Ewing, L.M. Wang, W.J. Weber, Materials Research Society Symposium Proceedings, 1995, 373, 347-358.
- Ewing 95b** : R.C. Ewing, W.J. Weber, F.W. Clinard Jr, Progress in Nuclear Energy, 1995, 29, 63-127.
- Ewing 99** : R.C. Ewing, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1999, 96, 3432-3439.
- Ewing 01** : R.C. Ewing, The Canadian Mineralogist, 2001, 39, 697-715.
- Fahey 85** : J.A. Fahey, W.J. Weber, F.J. Rotella, Journal of Solid State Chemistry, 1985, 60, 145-158.
- Fernandez 03** : A. Fernández, R.J.M. Konings, J. Somers, Journal of Nuclear Materials, 2003, 319, 44-50.
- Fleet 94** : M.E. Fleet, Y. Pan, Journal of Solid State Chemistry, 1994, 112, 78-81.
- Fleet 95** : M.E. Fleet, Y. Pan, American Mineralogist, 1995, 80, 329-335.
- Fleet 97** : M.E. Fleet, Y. Pan, American Mineralogist, 1997, 82, 870-877.
- Fleischer 65** : R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, Journal of Applied Physics, 1965, 36, 3645-3652.
- Fleischer 75** : R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, 1975, « Nuclear tracks in solids », University of California Press, Berkeley and L. A., 605 pp.
- Fradin 01** : J. Fradin, T. Thomé, R.I. Grynszpan, L. Thomé, W. Anwand, G. Brauer, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, 175-177, 516-520.
- Fromknecht 00** : R. Fromknecht, J.P. Hiernaut, Hj. Matzke, T. Wiss, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 166-167, 263-269.
- Fulmer 02** : M.T. Fulmer, I.C. Ison, C.R. Hankermayer, B.R. Constantz, J. Ross, Biomaterials, 2002, 23, 751-755.
- Garrido 98** : F. Garrido, C. Choffel, L. Thomé, J.C. Dran, L. Nowicki, A. Turos, J. Domagala, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, 136-138, 465-470.
- Gentils 02** : A. Gentils, L. Thomé, J. Jagielski, F. Garrido, Journal of Nuclear Materials, 2002, 300, 266-269.
- Gentils 03** : A. Gentils, L. Thomé, J. Jagielski, S.E. Enescu, F. Garrido, M. Beauvy, G. Blaise, Vacuum, 2003, 70, 123-129.
- Gestion 02** : Colloque « Gestion à long-terme des déchets nucléaires », INSTN, CEA Saclay, 13-15 Mars 2002.
- Gibbons 72** : J.F. Gibbons, Proceedings of the IEEE, 1972, 60 (9), 1062-1096.

Gibert-Mougel 01 : C. Gibert-Mougel, F. Couvreur, J.M. Costantini, S. Bouffard, F. Levesque, S. Hémon, E. Paumier, C. Dufour, *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 295, 121-125.

Gosset 02 : D. Gosset, P. Trocellier, Y. Serruys, *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 303, 115-124.

Guy 02 : C. Guy, F. Audubert, J.E. Lartigue, C. Latrille, T. Advocat, C. Fillet, *Comptes Rendus Physique*, 2002, 3, 827-837.

Halouani 94 : R. Halouani, D. Bernache-Assolant, E. Champion, A. Ababou, *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, 1994, 5, 563-568.

Hemon 97 : S. Hémon, V. Chailley, E. Dooryhée, C. Dufour, F. Gourbilleau, F. Levesque, E. Paumier, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1997, 122, 563-565.

Houpert 88 : C. Houpert, M. Hervieu, D. Groult, F. Studer, M. Toulemonde, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1988, 32, 393-396.

Ioannidis 03 : T.A. Ioannidis, A.I. Zouboulis, *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 97, 173-191.

Iqdari 03 : A. Iqdari, B. Velde, N. Benalioulhaj, S.C. Dujon, N. El Yamine, *Comptes-rendus Géosciences*, 2003, 335, 381-390.

Irrad 01 : Atelier irradiation du GDR NoMade, Colleville sur Mer, 30-31 Mai 2001

Jensen 98 : J. Jensen, A. Dunlop, S. Della-Negra, M. Toulemonde, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1998, 146, 412-419.

Khalfaoui 03 : N. Khalfaoui, M. Beuve, S. Bouffard, M. Caron, H. Rothard, S. Schlutig, J.P. Stoquert, M. Toulemonde, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 209, 304-309.

Kinchin 55 : G.H. Kinchin, R.S. Pease, *Reports on Progress in Physics*, 1955, 18, 1-51.

Konings 02 : R.J.M. Konings, D. Haas, *Comptes Rendus Physique*, 2002, 3, 1013-1022.

Louis-Achille 00 : V. Louis-Achille, L. De Windt, M. Defranceschi, *International Journal of Quantum Chemistry*, 2000, 77, 991-1006.

Lumpkin 01 : G.R. Lumpkin, *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 289, 136-166.

Lutique 03 : S. Lutique, D. Staicu, R.J.M. Konings, V.V. Rondinella, J. Somers, T. Wiss, *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 319, 59-64.

Mac Connell 73 : D. McConnell, « Apatite, its crystal chemistry, mineralogy, utilization, and geologic and biologic occurrences », 1973, Springer-Verlag, Vienne-New York.

Marimuthu 01 : K. Marimuthu, L.C. Nehru, A. Mani, R. Ramesh, G. Muralidharan, R. Jagannathan, *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2001, 13, 537-547.

Martin 00 : P. Martin, A. Chevarier, G. Panczer, *Journal of Nuclear Materials*, 2000, 278, 202-206.

Matzke 97 : H. Matzke, M. Kinoshita, *Journal of Nuclear Materials*, 1997, 247, 108-115.

Matzke 99 : H. Matzke, V.V. Rondinella, T. Wiss, *Journal of Nuclear Materials*, 1999, 274, 47-53.

Matzke 00 : H. Matzke, P.G. Lucuta, T. Wiss, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2000, 166-167, 920-926.

Meftah 91 : A. Meftah, N. Merrien, N. Nguyen, F. Studer, H. Pascard, M. Toulemonde, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1991, 59-60, 605-608.

Meftah 93 : A. Meftah, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1993, 126, 251-254.

Meftah 93b : A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, *Physical Review B*, 1993, 48, 920-925.

Meftah 93c : A. Meftah, "Dommage induit par les ions lourds rapides dans les isolants par dépôt d'énergie électronique", Thèse de l'Université de Caen, 1993, 128 pp.

- Meftah 94** : A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, E. Dooryhée, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, *Physical Review B*, 1994, 49, 12457-12463.
- Meftah 97** : A. Meftah, J.M. Costantini, M. Djebara, N. Khalfaoui, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1997, 122, 470-475.
- Meftah 98** : A. Meftah, M. Djebara, N. Khalfaoui, M. Toulemonde, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1998, 146, 431-436.
- Meis 00** : C. Meis, J.D.Gale, L.Boyer, J.Carpena, D.Gosset, *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104, 5380-5387.
- Meis 01** : C. Meis, *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 289, 167-176.
- Meldrum 97** : A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, *Journal of Materials Research*, 1997, 12, 1816-1827.
- Meldrum 03** : A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 207, 28-35.
- Naudet 91** : R. Naudet, « Oklo : des réacteurs nucléaires fossiles : Etude physique ». Ed. Eyrolles, Collection CEA, 1991, 685 pp.
- Nomade 02** : Journées plénières du GDR Nomade, 19-20 Mars 2002, Paris.
- Oberti 01** : R. Oberti, L. Ottolini, G. Della Ventura, G.C. Parodi, *American Mineralogist*, 2001, 86, 1066-1075.
- Ouchani 97** : S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1997, 132, 447-451.
- Ouchani 97b** : S. Ouchani, "Etude par faisceaux d'ions des effets de la désintégration alpha sur la fluoroapatite : implications pour le stockage des déchets nucléaires", Thèse de l'Université Paris XI Orsay, 1997, 166 pp.
- Ouchani 98** : S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, *Applied Geochemistry*, 1998, 13, 707-714.
- Paul 92** : T.A. Paul, P.G. Fitzgerald, *American Mineralogist*, 1992, 77, 336-344.
- Piriou 87** : B. Piriou, D. Fahmi, J. Dexpert-Ghys, A. Taitai, J.L. Lacout, *Journal of Luminescence*, 1987, 39, 97-103.
- Pouchon 99** : M.A. Pouchon, M. Döbeli, C. Degueldre, M. Burghartz, *Journal of Nuclear Materials*, 1999, 274, 61-65.
- Pouchon 99b** : M.A. Pouchon, M. Döbeli, C. Degueldre, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1999, 148, 783-786.
- Pouchon 01** : M.A. Pouchon, C. Degueldre, M. Döbeli, *Progress in Nuclear Energy*, 2001, 38, 275-276.
- Raynaud 02a** : S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant, P. Thomas, *Biomaterials*, 2002, 23, 1065-1072.
- Raynaud 02b** : S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assolant, *Biomaterials*, 2002, 23, 1073-1080.
- Raynaud 02c** : S. Raynaud, E. Champion, J.P. Lafon, D. Bernache-Assolant, *Biomaterials*, 2002, 23, 1081-1089.
- Rey 95** : C. Rey, *L'Actualité Chimique*, 1995, 7, 41-45.
- Robisson 02** : A.C. Robisson, N. Dacheux, J. Aupiais, *Journal of Nuclear Materials*, 2002, 306, 134-136.
- Rodriguez-Lorenzo 03** : L.M. Rodríguez-Lorenzo, J.N. Hart, K.A. Gross, *Biomaterials*, 2003, 24, 3777-3785.
- Sabathier 02** : C. Sabathier, J. Chaumont, J.C. Krupa, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, 196, 308-314.
- Sasajima 98** : N. Sasajima, T. Matsui, K. Hojou, S. Furuno, H. Otsu, K. Izui, T. Muromura, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1998, 141, 487-493.

- Seitz 56** : F. Seitz, J.S. Koehler, Solid State Physics-Advances in Research and Applications, 1956, 2, 305-448.
- Senamaud 97** : N. Senamaud, D. Bernache-Assolant, E. Champion, M. Heughebaert, C. Rey, Solid State Ionics, 1997, 101-103, 1357-1362.
- Sere 96**: V. Sère, “Géochimie des minéraux néoformés à Oklo (Gabon), histoire géologique du bassin d’Oklo : une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs”, Thèse de l’Université Paris VII, 1996, 280pp.
- Sickafus 98** : K.E. Sickafus, Hj. Matzke, K. Yasuda, P. Chodak III, R.A. Verrall, P.G. Lucuta, H.R. Andrews, A. Turos, R. Fromknecht, N.P. Baker, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, 141, 358-365.
- Sickafus 98b** : K.E. Sickafus, C.J. Wetteland, N.P. Baker, N. Yu, R. Devanathan, M. Nastasi, N. Bordes, Materials Science and Engineering A, 1998, 253, 78-85.
- Sickafus 99** : K.E. Sickafus, Hj. Matzke, T. Hartmann, K. Yasuda, J.A. Valdez, P. Chodak III, M. Nastasi, R.A. Verrall, Journal of Nuclear Materials, 1999, 274, 66-77.
- Sickafus 02** : K.E. Sickafus, N. Yu, M. Nastasi, Journal of Nuclear Materials, 2002, 304, 237-241.
- Silk 59** : E.C.H. Silk, R.S. Barnes, Philosophical Magazine, 1959, 4, 970-972.
- Simeone 02** : D. Simeone, C. Dodane-Thiriet, D. Gosset, P. Daniel, M. Beauvy, Journal of Nuclear Materials, 2002, 300, 151-160.
- Sors 99** : M. Sors, M. Croixmarie, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 1999, 438, 180-184.
- Soulet 00** : S. Soulet, “Etude des effets d’auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique”, Thèse de l’Université Paris XI Orsay, 2000, 143 pp., n°ordre : 6324.
- Soulet 01** : S. Soulet, J. Carpena, J. Chaumont, J.C. Krupa, M.O. Ruault, Journal of Nuclear Materials, 2001, 299, 227-234.
- Soulet 01b** : S. Soulet, J. Chaumont, J.C. Krupa, J. Carpena, M.O. Ruault, Journal of Nuclear Materials, 2001, 289, 194-198.
- Soulet 01c** : S. Soulet, J. Carpena, J. Chaumont, O. Kaitasov, M.O. Ruault, J.C. Krupa, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, 184, 383-390.
- SPR 02** : Stratégie et programmes des recherches sur la gestion des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue, Ministère de la recherche, Direction de la technologie, Edition 2002.
- Streit 03** : M. Streit, F. Ingold, M. Pouchon, L.J. Gauckler, J.P. Ottaviani, Journal of Nuclear Materials, 2003, 319, 51-58.
- Studer 92** : F. Studer, M. Toulemonde, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1992, 65, 560-567.
- Studer 97** : F. Studer, M. Hervieu, J.M. Costantini, M. Toulemonde, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1997, 122, 449-457.
- Szenes 95** : G. Szenes, Materials Research Society Symposium Proceedings, 1995, 373, 365-370.
- Tang 03** : R. Tang, M. Hass, W. Wu, S. Gulde, G.H. Nancollas, Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 260, 379-384.
- Thome 01** : L. Thomé, F. Garrido, Vacuum, 2001, 63, 619-626.
- Tooms 69** : J.S. Tooms, C.P. Summerhayes, D.S. Cronan, Oceanography and Marine Biology : an Annual Review, 1969, 7, 49-100.
- Toulemonde 87** : M. Toulemonde, G. Fuchs, N. Nguyen, F. Studer, D. Groult, Physical Review B, 1987, 35, 6560-6569.
- Toulemonde 88** : M. Toulemonde, F. Studer, Philosophical Magazine, 1988, 58, 799-808.
- Toulemonde 90** : M. Toulemonde, N. Enault, J. Yunfan, F. Studer, Journal of Applied Physics, 1990, 68, 1545-1549.

- Toulemonde 92** : M. Toulemonde, F. Studer, *Solid State Phenomena*, 1992, 23-24, 161-168
- Toulemonde 92b** : M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, *Physical Review B*, 1992, 46, 14362-14369.
- Toulemonde 93** : M. Toulemonde, F. Studer, *Solid State Phenomena*, 1993, 30-31, 477-488.
- Toulemonde 93b** : M. Toulemonde, E. Paumier, C. Dufour, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 1993, 126, 201-206.
- Toulemonde 94** : M. Toulemonde, S. Bouffard, F. Studer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1994, 91, 108-123.
- Toulemonde 95** : M. Toulemonde, *Applied Radiation and Isotopes*, 1995, 46, 375-381.
- Toulemonde 99** : M. Toulemonde, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1999, 156, 1-11.
- Trautmann 02** : C. Trautmann, M. Boccanfuso, A. Benyagoub, S. Klaumünzer, K. Schwartz, M. Toulemonde, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2002, 191, 144-148.
- Trocellier 00** : P. Trocellier, *Annales de Chimie - Sciences des Matériaux*, 2000, 25, 321-337.
- Trocellier 01** : P. Trocellier, *Annales de Chimie - Sciences des Matériaux*, 2001, 26, 113-130.
- Trocellier 03** : P. Trocellier, D. Gosset, D. Simeone, J.M. Costantini, X. Deschanel, D. Roudil, Y. Serruys, R. Grynszpan, S. Saudé, M. Beauvy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 210, 507-512.
- Trocellier 03b** : P. Trocellier, D. Gosset, D. Simeone, J.M. Costantini, X. Deschanel, D. Roudil, Y. Serruys, R. Grynszpan, S. Saudé, M. Beauvy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2003, 206, 1077-1082.
- Valsami-Jones 98** : E. Valsami-Jones, K.V. Ragnarsdottir, A. Putnis, D. Bosbach, A.J. Kemp, G. Cressey, *Chemical Geology*, 1998, 151, 215-233.
- Veilleux 01** : D. Veilleux, N. Barthelemy, J.C. Trombe, M. Verelst, *Journal of Materials Science*, 2001, 36, 2245-2252.
- Villa 95** : F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, *Radiation Measurements*, 1995, 25, 137-140.
- Villa 97** : F. Villa, "Etude de l'évolution structurale des traces latentes de fission dans l'apatite au cours d'un recuit thermique. Mise en oeuvre d'une simulation de la révélation chimique", Thèse de l'Université de Franche-Comté, 1997, 266 pp., n°ordre : 616.
- Villa 97b** : F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, *Radiation Measurements*, 1997, 28, 543-548.
- Villa 99** : F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, A. Chevarier, P. Martin, F. Brossard, G. Blondiaux, T. Sauvage, M. Toulemonde, *Radiation Measurements*, 1999, 31, 65-70.
- Villa 00** : F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, A. Chevarier, G. Blondiaux, T. Sauvage, M. Toulemonde, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2000, 168, 72-77.
- Wagner 72** : G.A. Wagner, G.M. Reimer, *Earth and Planetary Science Letters*, 1972, 14, 263-268.
- Waligorski 86** : M.P.R. Waligórski, R.N. Hamm, R. Katz, *Nuclear Tracks Radiation Measurements*, 1986, 11, 309-319.
- Wang 95** : L.M. Wang, W.J. Weber, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1995, 373, 389-394.
- Wang 98** : L.M. Wang, S.X. Wang, W.L. Gong, R.C. Ewing, W.J. Weber, *Materials Science and Engineering A*, 1998, 253, 106-113.
- Wang 99** : S.X. Wang, L.M. Wang, R.C. Ewing, G.S. Was, G.R. Lumpkin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1999, 148, 704-709.

- Wang 00** : S.X. Wang, L.M. Wang, R.C. Ewing, K.V. Govindan Kutty, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 169, 135-140.
- Wang 01** : L.M. Wang, S.X. Wang, S. Zhu, R.C. Ewing, Journal of Nuclear Materials, 2001, 289, 122-127.
- Wang 01b** : L.M. Wang, S. Zhu, S.X. Wang, R.C. Ewing, N. Boucharat, A. Fernandez, Hj. Matzke, Progress in Nuclear Energy, 2001, 38, 295-300.
- Weber 82** : W.J. Weber, , Journal of the American Ceramic Society, 1982, 65, 544-548.
- Weber 83** : W.J. Weber, Radiation Effects, 1983, 77, 295-308.
- Weber 86** : W.J. Weber, Hj. Matzke, Radiation Effects, 1986, 98, 93-99.
- Weber 86b** : W.J. Weber, Hj. Matzke, Materials Letters, 1986, 5, 9-16.
- Weber 90** : W.J. Weber, R.B. Gregor, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1990, 46, 160-164.
- Weber 91** : W.J. Weber, R.K. Eby, R.C. Ewing, Journal of Materials Research, 1991, 6, 1334-1345.
- Weber 92** : W.J. Weber, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1992, 65, 88-92.
- Weber 93** : W.J. Weber, Journal of American Ceramic Society, 1993, 76, 1729-1738.
- Weber 94** : W.J. Weber, L.M. Wang, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1994, 91, 63-66.
- Weber 94b** : W.J. Weber, N.J. Hess, L.M. Wang, Materials Research Society Symposium Proceedings, 1994, 321, 435-440.
- Weber 97** : W.J. Weber, R.C. Ewing, A. Meldrum, Journal of Nuclear Materials, 1997, 250, 147-155.
- Weber 97 b** : W.J. Weber, R.C. Ewing, C.A. Angell, G.W. Arnold, A.N. Cormack, J.M. Delaye, D.L. Griscom, L.W. Hobbs, A. Navrotsky, D.L. Price, A.M. Stoneham, M.C. Weinberg, Journal of Materials Research, 1997, 12, 1946-1975.
- Weber 98** : W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, Hj. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, Journal of Materials Research, 1998, 13, 1434-1484.
- Weber 00** : W.J. Weber, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 166-167, 98-106.
- Wiss 97** : T. Wiss, Hj. Matzke, C. Trautmann, M. Toulemonde, S. Klaumünzer, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1997, 122, 583-588.
- Wiss 99** : T. Wiss, Hj. Matzke, Radiation Measurements, 1999, 31, 507-514.
- Wiss 01** : T. Wiss, Hj. Matzke, V.V. Rondinella, T. Sonoda, W. Assmann, M. Toulemonde, C. Trautmann, Progress in Nuclear Energy, 2001, 38, 281-286.
- Wiss 03** : T. Wiss, R.J.M. Konings, C.T. Walker, H. Thiele, Journal of Nuclear Materials, 2003, 320, 85-95.
- Yamashita 03** : T. Yamashita, K. Kuramoto, N. Nitani, Y. Nakano, H. Akie, H. Nagashima, Y. Kimura, T. Ohmichi, Journal of Nuclear Materials, 2003, 320, 126-132.
- Yasuda 98** : K. Yasuda, M. Nastasi, K.E. Sickafus, C.J. Maggiore, N. Yu, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, 136-138, 499-504.
- Young 69** : E.J. Young, A.T. Myers, E.L. Munson, N.M. Conklin, US Geological Survey Professional Paper, 1969, 650-D, D84-D93.
- Yu 97** : N. Yu, K.E. Sickafus, P. Kodali, M. Nastasi, Journal of Nuclear Materials, 1997, 244, 266-272.
- Yunfan 98** : J. Yunfan, H. Jin, M. Qinghua, S. Youmei, L. Changlon, Y. Ru, W. Yinshu, Z. Chonghong, L. Changlin, H. Mingdong, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, 135, 190-194.
- Zhu 91** : C. Zhu, D.A. Sverjensky, Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55, 1837-1858.

Ziegler 00 : J.F. Ziegler, J.P. Biersack, D.J. Marwick, SRIM-2000 The Stopping and Range of Ions in Matters, IBM Corporation, New York.

Zinkle 98 : S.J. Zinkle, V.A. Skuratov, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, 141, 737-746.

Zinkle 02 : S.J. Zinkle, V.A. Skuratov, D.T. Hoelzer, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 191, 758-766.

CHAPITRE II

II. Etude des dégâts produits par irradiation aux ions lourds et de leur recuit thermique dans des matériaux apatitiques

II.1. Choix des techniques utilisées

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence un ensemble de techniques analytiques permettant de quantifier l'endommagement induit dans des matériaux cristallins par irradiation avec des ions lourds rapides. Ces techniques permettent de suivre l'évolution de cet endommagement après différentes doses d'irradiation, mais aussi de suivre la reconstruction des réseaux cristallins au cours de recuits thermiques. Les techniques utilisées sont principalement à choisir en fonction de la forme du matériau (monocristallin ou polycristallin) et de la caractérisation structurale souhaitée. Par ailleurs, l'énergie déposée étant généralement importante, cela n'implique pas systématiquement l'utilisation de techniques d'analyse avec des limites de détection très basses. Le Tableau II-1 recense ainsi les principales techniques analytiques utilisées pour caractériser l'endommagement.

Techniques		Caractérisations	Spécificités
Faisceaux d'ions	RBS	Endommagement surfacique et élémentaire	Canalisation utilisable (nécessité de matériaux cristallins et de fluences importantes)
	NRA, PIXE		
Microscopies électroniques	MEHR, MET, MEB	Hétérogénéité de l'amorphisation. Phases majeures. Observation et mesures de traces	Nécessité d'échantillons minces pour MET et MEHR. Possible recuit dû au faisceau d'analyse
Microscopies à champ proche	STM	Observation et mesures de traces	Matériaux conducteurs
	AFM		Etat de surface suffisant pour l'«accroche» de la pointe
Diffractions	X	Données structurales	Mesure des états cristallins et amorphes (MET : diffraction en aire sélectionnée SAED).
	électronique		
Absorption X	EXAFS, XANES	Environnement local, coordination	
Diffusion aux petits angles	SAXS, SANS	Etude des défauts constitutifs des traces	Nécessité de matériaux cristallins et de fluences importantes.
Spectroscopies vibrationnelles	Raman	Détermination des liaisons chimiques. Modes caractéristiques.	Nécessité de fortes densités volumiques de traces. Endommagement volumique
	IR		
Autres techniques	Spectroscopie Mössbauer	Environnement chimique, champ magnétique hyperfin	Nécessité de matériaux cristallins avec Fe ou Sn et de fluences importantes. Endommagement surfacique.
	Annihilation de positons	Détermination des volumes libres	Analyse de défauts en amas lacunaires (analyses en temps de vie et en élargissement Doppler)

Tableau II-1 : Principales techniques analytiques utilisables pour la caractérisation de l'endommagement de matériaux irradiés.

Certaines techniques d'analyse permettent en outre d'obtenir des informations sur une caractérisation particulière : c'est le cas par exemple de la microsonde électronique pour les études de changement de composition. Pour notre étude, le caractère isolant des apatites et leur difficulté de clivage limite l'utilisation de techniques microscopiques. De la même façon, l'absence de Fe et Sn en quantité sensible dans la structure empêche l'utilisation de la spectroscopie Mössbauer (**Villa 97**). En outre, les britholites frittées contiennent des grains de dimension micrométrique et de nombreux joints de grains pouvant entraîner une rugosité relativement importante à la surface du matériau.

C'est pourquoi, les techniques choisies dans notre étude pour quantifier l'endommagement des matériaux apatitiques sont :

- la RBS canalisée pour les monocristaux de fluoroapatites de Durango, comme dans de précédentes études (**Villa 97, 99, 00**),

- la diffraction des rayons X aux grands angles pour les échantillons de britholite. En effet, l'analyse en RBS canalisée n'est vraiment efficace que sur des monocristaux de taille millimétrique. Les mesures peuvent être réalisées in situ sur la ligne d'irradiation grâce au dispositif CHEXPIR, dont le fonctionnement sera détaillé plus loin et qui a déjà été utilisé pour la caractérisation de matériaux sous irradiation (CaF₂ : **Boccanfuso 01**, Zircons : **Benyagoub 01, 03, Gibert-Mougel 01**).

Par ailleurs, à l'instar de la majorité des études réalisées sur le comportement des matériaux apatitiques vis-à-vis des rayonnements (telles que **Weber 98, Soulet 00**), nous avons opté pour l'utilisation de l'irradiation par bombardement externe d'ions lourds. Cette technique de simulation des effets des rayonnements, plus facile à mettre en œuvre qu'un dopage en élément radioactif et permettant une observation plus rapide, présente néanmoins des limites auxquelles il faut rester attentif, notamment l'unidirectionnalité de l'irradiation, la localisation des effets sur une couche proche de la surface ou encore des flux importants par rapport aux conditions (débits de dose) à simuler.

II.2. Etude de l'endommagement par ions lourds de matériaux apatitiques

La nature des deux échantillons de notre étude, monocristaux de fluoroapatite de Durango et polycristaux synthétiques de britholite monosilicatée, implique l'utilisation de techniques différentes pour quantifier l'endommagement dans ces matériaux. Ainsi, l'évolution de l'endommagement en fonction des différents paramètres d'irradiation sera principalement suivie par diffraction des rayons X aux grands angles dans les britholites. Des caractérisations complémentaires ont été réalisées en utilisant d'autres techniques d'analyse. Pour les fluoroapatites, le caractère monocristallin des échantillons autorise l'utilisation de la RBS canalisée.

Cette étude se place dans le cadre théorique des effets du pouvoir d'arrêt électronique dans ces deux matériaux. L'utilisation de deux techniques adaptées de quantification du désordre dans des matériaux organisés va ainsi permettre une mise en parallèle des comportements sous irradiation du matériau naturel et du matériau d'intérêt nucléaire.

II.2.A Etude de l'endommagement des britholites.

II.2.A.1 Dispositif et conditions d'irradiation.

Les irradiations des échantillons de britholite ont été réalisées sur la Sortie Moyenne Energie (SME) du Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL) à Caen. Cet accélérateur permet l'irradiation par des ions allant de ¹²C à ²³⁸U, avec des énergies pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de MeV par nucléon (MeV.u⁻¹).

Les irradiations se font par le biais de la ligne d'IRrAdiation pour la SME (IRASME), qui comporte un dispositif d'irradiation d'échantillons permettant le balayage horizontal et vertical, une mesure du flux en ligne et des fentes pour le contrôle de la taille du faisceau. Le balayage du faisceau, d'un diamètre proche de 10 mm à l'entrée d'IRASME, permet d'irradier de façon homogène une surface de 2500 mm² environ (50*50), couvrant totalement la surface des échantillons de notre étude. Un détecteur d'électrons secondaires, composé de deux couches d'aluminium de 0,8 µm entourant une couche de titane de 1 µm, est placé sur la ligne d'irradiation et permet la mesure de l'évolution du flux d'ions avec une incertitude d'environ 10%. Les énergies typiquement disponibles sur la SME sont de quelques MeV.u⁻¹ (de 3 à 13 environ selon les ions utilisés) et les flux de l'ordre de 10⁸ à 10⁹ cm⁻².s⁻¹. Enfin, la dispersion en énergie ΔE/E est évaluée à moins de 10⁻³ (**Meftah 93c, Boccanfuso 01**).

Les échantillons de britholite ont subi des irradiations dans un domaine énergétique allant de 0,5 à 10,4 MeV.u⁻¹ avec une large gamme d'ions (de Ar à Xe). Les irradiations ont été réalisées sous incidence normale à la surface, à température ambiante et, pour éviter une élévation de température des échantillons, les flux utilisés évoluent en moyenne entre 10⁸ et 5.10⁸ cm⁻².s⁻¹. Pour obtenir les énergies souhaitées, des dégradeurs composés de feuilles d'aluminium ont été dans certains cas placés sur la trajectoire de l'ion au devant de l'échantillon. La majeure partie des incertitudes expérimentales sont ainsi dues au détecteur plein et surtout à l'aluminium utilisé pour la dégradation de l'énergie, dont les incertitudes sur l'épaisseur peuvent atteindre 15 % selon le fournisseur (**Goodfellow**). Le Tableau II-2 recense les différents paramètres liés aux irradiations :

- * énergie moyenne après dégradation du faisceau,
- * pouvoir d'arrêt total,
- * rapport entre les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire à l'entrée dans le matériau,
- * pouvoir d'arrêt moyen (<TEL>) : énergie totale divisée par le parcours (correspondant au pouvoir d'arrêt électronique moyen si le ralentissement nucléaire est minoritaire),
- * parcours moyen de l'ion R_p,
- * régime de vitesse de l'ion incident (une exception concerne l'irradiation Kr de 85,8 MeV située au maximum du pic de Bragg) : bas = lent, haut = rapide,
- * énergie déposée par un ion dans les deux premiers microns du matériau (profondeur moyenne d'analyse du faisceau X).

Ion	³⁶ Ar	⁴⁸ Ca	⁴⁸ Ca	⁴⁸ Ca	⁷⁴ Ge	⁷⁸ Kr	⁷⁸ Kr	⁷⁸ Kr	¹²⁴ Xe
Energie (MeV.u ⁻¹)	5,6	8,9	4,1	1,7	5	10,4	0,5	1,1	6,4
Energie (MeV)	201,6	427,2	196,8	81,6	370	811,2	39	85,8	793,6
dE/dx total (keV.nm ⁻¹)	4,4	4,2	5,9	7,6	10,7	10,1	10,7	13,7	20
Elec/nucl	1470	1670	1216	724	1090	1530	130	319	935
<TEL> (keV.nm ⁻¹)	5,31	5,56	6,35	6,24	10,88	11,59	5,83	8,5	18,12
R _p (µm)	38	77	31	13	34	70	6,3	10	44
Régime de vitesse	Haut	Haut	Haut	Haut	Haut	Haut	Bas	Bragg	Haut
Energie déposée sur 2 µm (MeV)	9	8,5	11,9	16,6	21,7	26,2	18,6	26,3	40,3

Tableau II-2 : Récapitulatif des différentes conditions d'irradiation utilisées sur la SME du GANIL pour les britholites monosilicatées. Les irradiations avec les ions Ar et Xe ont été doublées. dans des conditions identiques.

Objectifs des irradiations

Les irradiations réalisées répondent chacune à un ou plusieurs objectifs, qui sont principalement les suivants :

- préciser la valeur du seuil de création des défauts induits par ions lourds dans les britholites,
- étudier l'influence des paramètres d'irradiation (dépôt d'énergie, masse de l'ion, ...) sur l'amorphisation du matériau à travers l'évolution du rayon efficace d'amorphisation R_e ,
- vérifier la présence d'un effet de vitesse de l'ion incident.

Par ailleurs, certaines irradiations permettent d'estimer la reproductibilité des mesures (^{124}Xe) ou encore d'étudier les variations observées lors d'irradiations avec des éléments « légers » (^{36}Ar , ^{48}Ca). De plus, les irradiations aux ions Xe et Kr permettent, par la masse des ions utilisés et leur valeur de dépôt d'énergie par unité de parcours (entre 10 et 20 $\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$), de simuler en première approximation les fragments de fission les plus probables issus de la fission spontanée de l'uranium 238 :



A ces objectifs propres s'ajoute la possibilité de comparer l'amorphisation de deux matériaux de la même famille, afin d'établir des similitudes ou des divergences de comportement.

Régime énergétique des irradiations

Bien qu'il existe des déviations statistiques de l'énergie du faisceau (straggling dû aux différents écrans traversés), le faisceau d'ions sera considéré comme monoénergétique à l'entrée du matériau. La distribution énergétique sera en réalité centrée sur cette valeur.

La Figure II-1 montre l'évolution, dans le cas de l'irradiation de britholites avec des ions calcium, du transfert d'énergie linéique en fonction de l'énergie de l'ion incident. Cette figure indique que seul l'effet de la perte d'énergie électronique dans le matériau sera prépondérant, pour des énergies d'irradiation supérieures à $0,5 \text{ MeV}\cdot\text{u}^{-1}$ environ, pour le ralentissement des ions dans la matière, comme il a été évoqué dans le chapitre précédent.

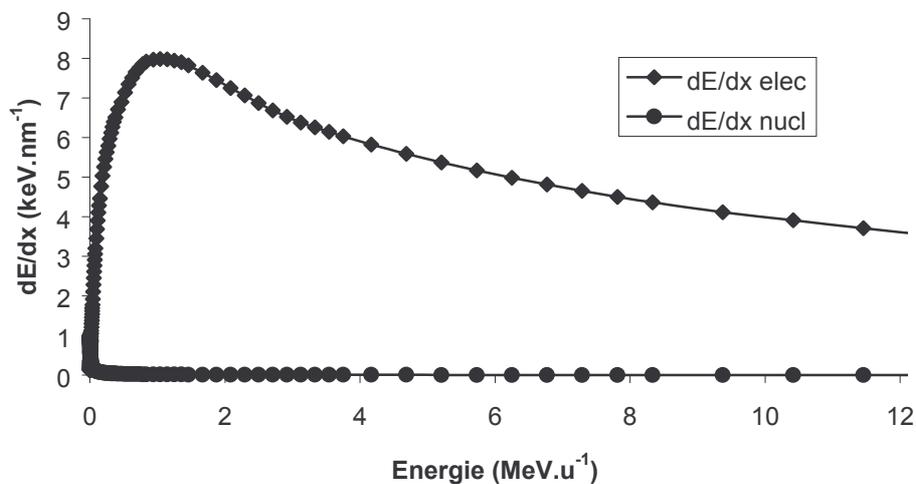


Figure II-1 : Evolution théorique des pertes d'énergies électronique et nucléaire en fonction de l'énergie de l'ion incident, dans le cas d'ions ^{48}Ca dans la britholite monosilicatée (d'après Ziegler 00).

Cette prépondérance du pouvoir d'arrêt électronique s'affiche aussi dans les résultats des simulations TRIM du nombre de déplacements atomiques (dpa) pour chaque condition d'irradiation, par le biais de la formule suivante :

$$\text{Nombre dpa} = \text{Nombre d'atomes déplacés} (\text{\AA}^{-1} \cdot \text{ion}^{-1}) * 10^8 * (\text{fluence} / 8.10^{22}) \quad (\text{II-2})$$

où 8.10^{22} représente la densité atomique de la cible ($\text{atome} \cdot \text{cm}^{-2}$). Les valeurs de dpa correspondant aux fluences utilisées s'échelonnent ainsi de 2 à 7.10^{-3} , soit plusieurs ordres de grandeur plus faibles que les irradiations dans le domaine de pouvoir d'arrêt nucléaire (implantation ionique).

Toutes nos irradiations correspondent à des ralentissements situés majoritairement dans le domaine de pouvoir d'arrêt électronique. Ces conditions d'irradiation permettent donc d'inscrire cette étude dans un cadre fondamental de compréhension des effets du dépôt d'énergie électronique sur les matériaux, où celui-ci est séparé de l'effet des collisions élastiques. Par ailleurs, la faible profondeur de pénétration des techniques utilisées par rapport au parcours des ions dans la matière permet de s'affranchir totalement de l'influence des chocs élastiques situés à la fin du parcours de l'ion. Notre objectif est de suivre l'accumulation de désordre par ionisation dans le matériau qui va conduire à son amorphisation progressive.

La Figure II-2 recense les différentes conditions d'irradiation utilisées et met en évidence la présence d'une seule irradiation dans le régime des faibles vitesses. En effet, nous avons fait le choix de prendre un seul point d'analyse pour tester l'effet de vitesse dans le matériau pour un même ion (avec des ions Kr) et ainsi de limiter les incertitudes dues à la dégradation du faisceau initial, qui sont d'autant plus grandes que l'énergie à obtenir est basse.

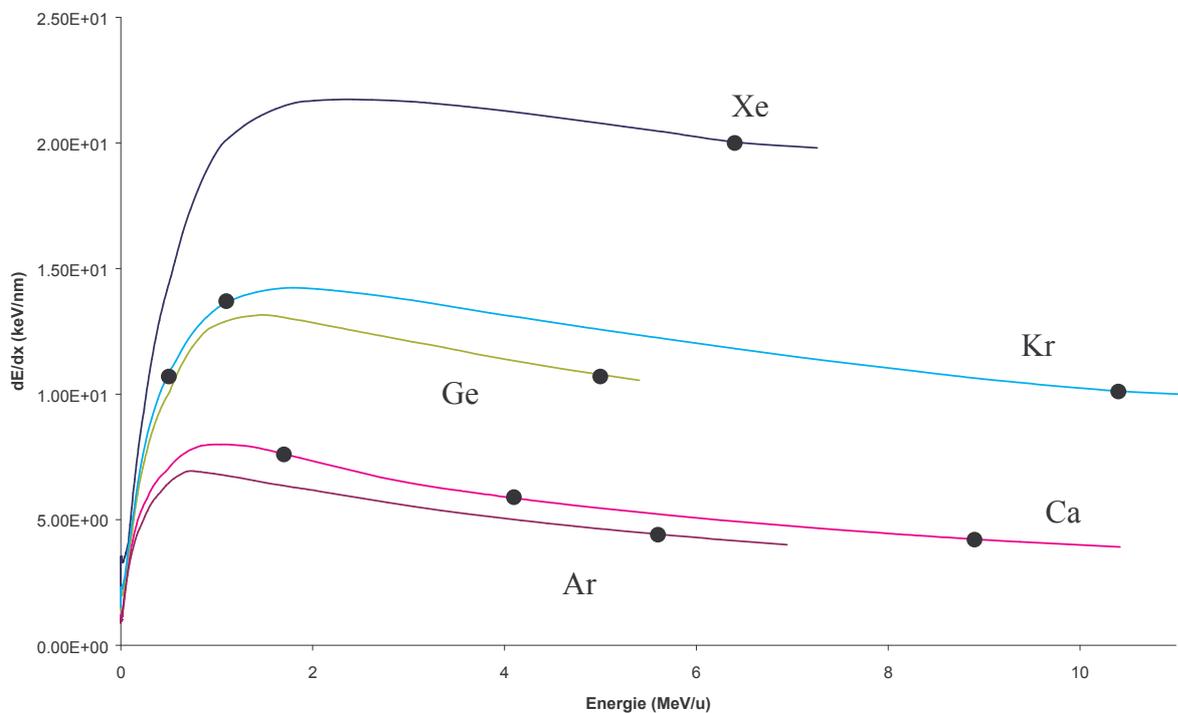


Figure II-2 : Evolution du dépôt d'énergie par unité de parcours en fonction de l'énergie de l'ion incident pour les 5 ions utilisés pour les irradiations de britholites. Les points représentent les conditions d'énergie et de perte d'énergie linéique utilisées (d'après Ziegler 00).

II.2.A.2 Etude structurale.

II.2.A.2.a Rappel sur la diffraction des rayons X. Présentation de CHEXPIR

La technique la plus utilisée dans cette étude est un diffractomètre de rayons X basé sur la méthode des poudres et installé sur la ligne SME. Ce dispositif, nommé CHEXPIR (CHambre d'Etude par diffraction X pour la Physique des Ions Rapides), permet l'enregistrement de diagrammes de diffraction aux grands angles.

Production des rayons X

Une tension de plusieurs kV, appliquée entre un filament chauffé (cathode) et une anode (ou anticathode) en cuivre, permet d'arracher des électrons puis de les projeter sur l'anode. Le ralentissement de ces particules dans le cuivre va produire un spectre de rayonnement X, composé d'un rayonnement de freinage (Bremsstrahlung) et de raies de désexcitation. L'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner les raies utilisées pour l'analyse, en l'occurrence les raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre (respectivement à 8,049 et 8,018 keV), correspondant à une longueur d'onde moyenne d'environ 1,545 Å. Le dispositif est complété par des fentes permettant la focalisation du faisceau de rayons X.

Loi de Bragg

L'arrangement des atomes dans une structure cristalline implique que des plans atomiques peuvent être définis selon différentes orientations [hkl] du matériau, séparés par une distance interréticulaire d_{hkl} . Un faisceau X d'angle d'incidence θ sera diffracté sous un angle 2θ , s'il rencontre des plans atomiques séparés de d_{hkl} et satisfait la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II-3})$$

où n est entier et λ est la longueur d'onde du rayonnement incident supposé monochromatique. Ainsi, le diagramme de diffraction d'une poudre comportera plusieurs pics correspondant à des distances interréticulaires, des plans atomiques et des angles de diffraction distincts.

Epaisseur sondée

Le faisceau de rayons X dans la matière va être atténué au fur et à mesure de la profondeur de pénétration. La longueur d'absorption μ des raies K du cuivre dans la britholite est de 6 μm environ. Ainsi, après avoir parcouru une distance x , l'intensité du faisceau est donnée par :

$$I(x) = I_0 \exp(-x/\mu) \quad (\text{II-4})$$

Si on suppose que l'intensité diffractée devient négligeable lorsque $I(x)/I_0 = 0,1$, il est possible de calculer la distance maximale x_{max} de parcours du faisceau qui, dans notre cas, est égale à 13,8 μm . Par ailleurs, ce parcours maximal se décompose en un parcours « aller » et un parcours « retour » et permet d'accéder à la valeur de l'épaisseur moyenne sondée e , comme le montre la Figure II-3. Dans le cas d'un matériau polycristallin de surface plane, il est alors possible d'exprimer le parcours maximal en fonction des autres paramètres géométriques :

$$x_{\text{max}} = x_1 + x_2 = e \left[\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\cos(90+\alpha-2\theta)} \right] \quad (\text{II-5})$$

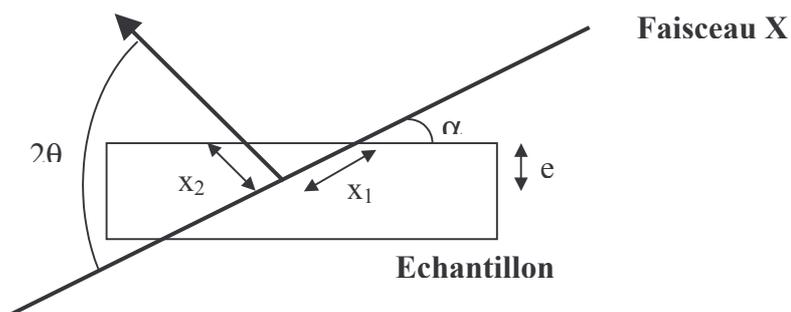


Figure II-3 : Paramètres nécessaires au calcul de l'épaisseur sondée par le faisceau de rayons X (d'après Boccanfuso 01)

Dans le cas de CHEXPIR, l'angle d'incidence est fixé à $13 \pm 1^\circ$ par rapport à la surface, ce qui conduit à une épaisseur maximale sondée de $5 \mu\text{m}$, permettant de s'affranchir des effets du pouvoir d'arrêt nucléaire en fin de parcours. La profondeur analysée étant très faible devant le parcours des ions pour la majorité des irradiations, la perte d'énergie linéique peut être considérée comme constante dans la zone d'analyse. Enfin, l'angle d'incidence sera maintenu constant pour chaque irradiation, ses variations influant sur les mesures de l'aire et de la largeur des pics (Boccanfuso 01).

Acquisition et détection des diffractogrammes

Le diagramme de diffraction X est recueilli à l'aide d'un détecteur courbe (CPS 120 (Curved Position Sensitive) de la société INEL, voir Photo II-1) sur une plage angulaire de 120° .

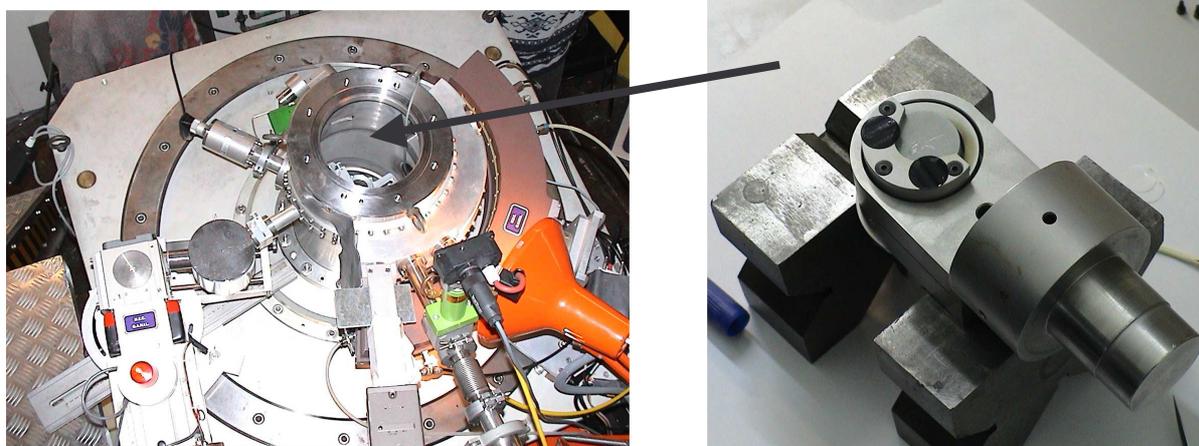


Photo II-1 : Vue du dessus du montage de diffraction X in situ CHEXPIR et aperçu du porte-échantillon utilisé lors des irradiations. Le détecteur courbe, le générateur de rayons X et l'arrivée du faisceau sont visibles sur le cliché de gauche.

Le principe du détecteur courbe est similaire à celui des détecteurs linéaires. Il est composé d'une chambre d'ionisation à localisation, comportant une lamelle courbe de métal formant l'anode (rayon de courbure de quelques dixièmes de microns) et deux cathodes en cuivre recueillant le signal. La méthode de la ligne à retard permet alors de convertir la différence de temps entre l'arrivée des signaux à l'extrémité de chaque cathode en une position déterminée du photon X. La résolution est moins grande qu'un détecteur classique ($0,03^\circ$ contre moins de $0,01^\circ$), mais l'acquisition est beaucoup plus rapide et donc possible sur la ligne de faisceau.

Conditions propres à l'irradiation

Le tube à rayons X (longueur d'onde $\lambda = 1,545 \text{ \AA}$) est alimenté, selon les irradiations, par une tension de 35,1 kV et une intensité de 17,5 ou de 35 mA. De ce fait, pour avoir une statistique de comptage équivalente, les acquisitions de diagrammes X se feront sur 1800 ou 3600 secondes. Nous avons par ailleurs opté pour un délai d'environ 10 minutes entre la fin de chaque étape d'irradiation et le début de chaque acquisition avec CHEXPIR, afin de laisser diminuer le bruit de fond X provenant d'éventuelles désexcitations de l'échantillon. Pour certaines irradiations (Xe, Ca), un porte-échantillon rotatif a été utilisé pour l'acquisition X, afin de moyenniser le signal recueilli et d'éliminer d'éventuels effets de texture. La taille du faisceau d'analyse réduit par les fentes (typiquement 0,5 à 0,8 mm de largeur et 5 mm de hauteur) est suffisante pour analyser une grande partie de l'échantillon.

Par ailleurs, un étalonnage de l'analyseur multicanal de CHEXPIR a été effectué lors de la première irradiation avec un échantillon standard de chlorure de sodium pour lequel les angles de diffraction sont parfaitement connus. Pour les irradiations suivantes, l'étalonnage entre canaux et angles de diffraction a été réalisé par recouplement à partir des diffractogrammes de référence (**JCPDS**).

Echantillonnage

Les échantillons de britholites monosilicatées se présentent sous forme de pastilles polycristallines de 9 mm de diamètre moyen et de 1,8 à 2,4 mm d'épaisseur et présentent une couleur bleue-violacée, telle que le montre la Photo II-2.

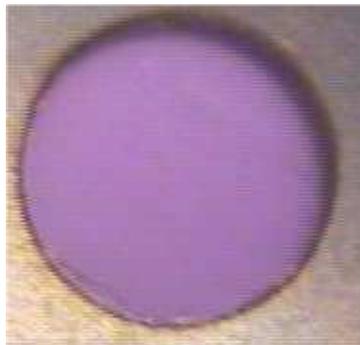


Photo II-2 : Echantillon de britholite monosilicatée $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ avant irradiation.

Certains échantillons ont été préparés à partir de découpes d'échantillons plus massifs avec une scie à fil diamanté. Il est à noter que cette action mécanique sur les échantillons peut induire des contraintes et être ainsi une source non-négligeable de différences de comportement mécanique entre les différentes britholites irradiées. Les pastilles sont ensuite polies sur la face à irradier avec plusieurs tailles de grains de poudre d'alumine.

Les diagrammes de diffraction enregistrés avant irradiation sur les pastilles de britholite frittée confirme ceux obtenus préalablement sur le même matériau (**Boyer 98, 98b**). La comparaison avec les données de référence (**JCPDS**) permet de mettre en évidence que le plan de diffraction (211) correspond au pic le plus intense dans tous les cas et que les intensités relatives des autres pics sont en accord, aux incertitudes de mesure de l'intensité près, avec les données théoriques (Tableau II-3).

(hkl)	(002)	(102)	(210)	(211)	(112)	(300)	(222)	(213)
Angle théorique (°)	25,80	28,07	29,02	31,84	32,16	33,01	46,75	49,44
d_{hkl} théorique (Å)	3,451	3,177	3,075	2,809	2,781	2,712	1,941	1,842
I relative théorique	34	15	18	100	41	42	22	30
I relative mesurée	36 28	29 -	24 -	100 100	55 33	49 21	37 35	49 30

Tableau II-3 : Liste des orientations principales, des angles de diffraction et des intensités relatives théoriques (JCPDS), et comparaison avec les intensités de deux britholites avant irradiation.

Des résultats similaires ont été obtenus sur les autres britholites. Les échantillons présentent néanmoins de légères anisotropies, qui peuvent sans doute être attribuées au mode de fabrication par frittage. Pour la suite de l'étude, les échantillons de britholite seront considérés comme homogènes du point de vue structural avant irradiation. La Figure II-4 montre à titre d'exemple la superposition des diagrammes de diffraction de deux échantillons distincts enregistrés dans les mêmes conditions avant irradiation par des ions Xe. Ces irradiations dans des conditions identiques permettent d'estimer la reproductibilité des expériences à environ 10 %.

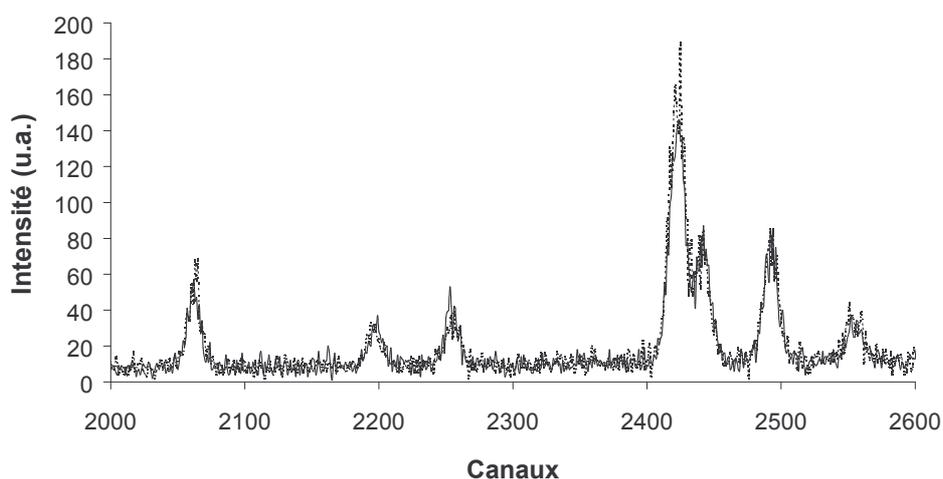


Figure II-4 : Comparaison d'une partie des diagrammes de diffraction des rayons X de 2 britholites monosilicatées avant irradiation.

Concernant la largeur des pics, l'étalonnage de l'appareil avec un matériau parfaitement cristallin et connu, tel que NaCl permet d'accéder à l'élargissement purement instrumental des pics de diffraction, (dû à une largeur non-nulle du faisceau X, au bruit de fond électronique,...). Le Tableau II-4 regroupe les valeurs des largeurs à mi-hauteur des pics mesurés sur un échantillon avant irradiation et sur NaCl utilisé pour l'étalonnage.

NaCl					(200)	(220)	(311)	(222)	(400)
Position (°)	-	-	-	-	32,53	46,67	55,36	58,04	68,14
Largeur (°)	-	-	-	-	0,14	0,21	0,23	0,28	0,34
Britholite	(002)	(102)	(210)	(211)(112)	(300)	(202)	(310)	(222)	(213)
Position (°)	25,96	28,17	29,12	31,94	33,06	34,14	39,95	46,85	49,56
Largeur (°)	0,26	0,24	0,27	0,44	0,32	0,25	0,20	0,44	0,37

Tableau II-4 : Indices de Miller, positions et largeurs des pics de diffraction pour l'étalon (NaCl) et une britholite monosilicatée.

Les largeurs de pics mesurées expérimentalement augmentent avec l'angle de diffraction dans le cas du chlorure de sodium et semblent augmenter pour les britholites. Si on admet l'hypothèse que l'élargissement pour NaCl est uniquement dû à un élargissement instrumental (**Boccanfuso 01**), et malgré une différence flagrante dans les valeurs des positions de pics entre l'étalon et l'échantillon, il sera utilisé comme valeur de l'élargissement instrumental lors de la mesure des largeurs à mi-hauteur des échantillons de britholites irradiés.

Mode opératoire

Pour chaque ion utilisé et chaque échantillon analysé, plusieurs paliers de fluences d'irradiation ont été utilisés pour obtenir des fluences cumulées allant de 10^9 cm⁻² à un maximum situé entre 10^{12} et $2,25 \cdot 10^{13}$ cm⁻² selon les échantillons. Ces fluences correspondent à différents taux d'endommagement, définis plus loin comme la fraction de matériau endommagée (Tableau II-5). Ce tableau permet de signaler une incohérence concernant l'irradiation aux ions Ar : le taux d'endommagement est inversement proportionnel à la fluence atteinte. Les résultats de cette irradiation particulière seront développés plus loin.

Ions	dE/dx (keV.nm ⁻¹)	Fluence atteinte (cm ⁻²)	Taux d'endommagement (%)
³⁶ Ar	4,4	<i>9,21.10¹²</i>	45
		<i>1,2.10¹³</i>	35
⁴⁸ Ca	4,2	<i>2,25.10¹³</i>	50
⁴⁸ Ca	5,9	<i>5.10¹²</i>	55
⁴⁸ Ca	7,6	<i>6.10¹²</i>	70
⁷⁴ Ge	10,7	<i>10¹³</i>	95
⁷⁸ Kr	10,1	<i>4.10¹²</i>	85
⁷⁸ Kr	10,7	<i>4.10¹²</i>	65
⁷⁸ Kr	13,7	<i>3.10¹²</i>	90
¹²⁴ Xe	20	<i>3.10¹²</i>	80
		<i>3,5.10¹²</i>	90

Tableau II-5: Fluences maximales atteintes et taux d'endommagement obtenus lors des différentes irradiations de britholites monosilicatées. Les valeurs en italique correspondent à des échantillons distincts.

L'endommagement de l'échantillon est évalué régulièrement par l'enregistrement d'un diagramme de diffraction entre chaque étape d'irradiation, permettant de suivre l'évolution progressive de la structure initiale vers une structure endommagée. Le suivi de cette évolution repose sur les deux hypothèses suivantes :

- toute la matière cristalline perdue est supposée se transformer en matière amorphe,
- les échantillons sont supposés entièrement cristallin avant irradiation.

Pour chaque fluence d'irradiation et chaque pic assez intense du diagramme de diffraction, il s'agit donc de suivre l'évolution du rapport X/X_0 entre l'intégrale du pic choisi et celle du pic sur l'échantillon vierge, comme l'illustre la Figure II-5 dans le cas d'une britholite irradiée avec des ions Kr de 39 MeV.

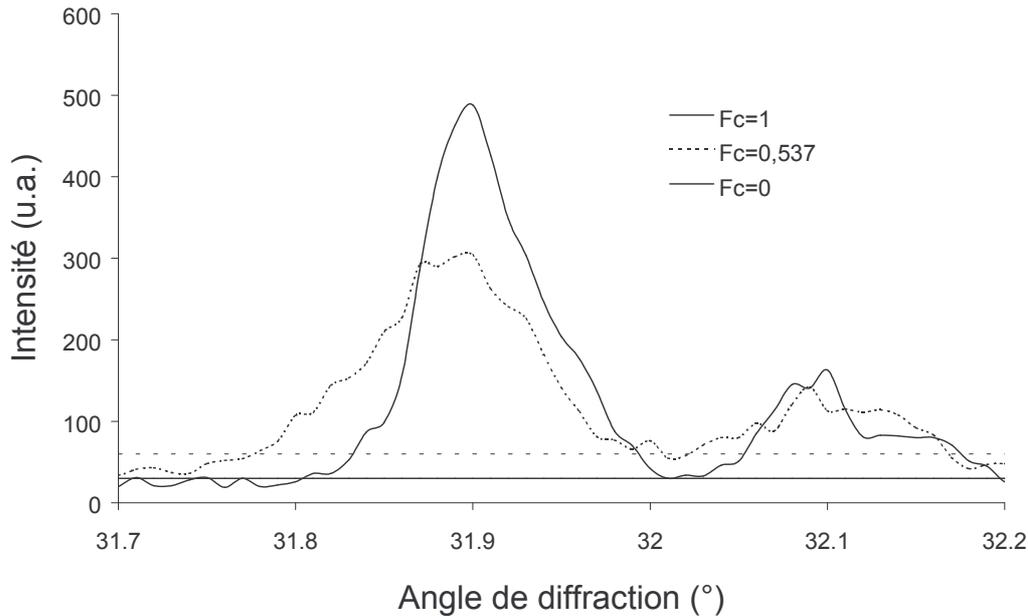


Figure II-5 : Illustration schématique du calcul de la fraction cristalline pour le plan de diffraction (211) dans le cas de l'irradiation d'une britholite monosilicatée avec des ions Kr de 39 MeV. Une valeur de fraction cristalline égale à 1 correspond de façon idéale à un échantillon non-irradié et une valeur égale à 0 à un état totalement amorphe (la ligne de base est redéfinie pour chaque fluence).

L'évolution de ce rapport X/X_0 , baptisé "fraction cristalline" par abus de langage, peut alors être corrélée avec une cinétique correspondant à une loi de Poisson, comme il a été défini au chapitre précédent, en fonction de la fluence d'irradiation cumulée ϕ et de la section efficace d'endommagement A :

$$F_C = X/X_0 = 1 - F_D = \exp(-A\phi) \quad (\text{II-6})$$

Ainsi, à partir de la valeur moyenne de la section efficace A et en modélisant l'ensemble de l'endommagement dans un cylindre, il est possible d'accéder à la valeur du rayon efficace d'amorphisation R_e .

Par sa nature, la loi de Poisson utilisée pour extraire le rayon efficace d'amorphisation sous-tend l'idée d'une possible amorphisation totale du matériau. La valeur de R_e est ainsi l'unique paramètre déterminant la cinétique d'endommagement et la fluence correspondant à l'amorphisation maximale.

La mesure in situ de l'évolution des pics de diffraction est réalisée pour chaque « palier » de fluence jusqu'à une éventuelle amorphisation totale. Les principaux paramètres que nous avons suivis sont la nature de l'ion incident, l'énergie de la particule et le dépôt d'énergie par unité de parcours (cf Tableau II-2). Par ailleurs, outre les rapports entre les aires, nous nous sommes aussi intéressés à la variation de l'intensité relative des pics, à leur position ou encore à l'évolution de la largeur à mi-hauteur.

Paramètres extraits des diffractogrammes

Les diagrammes X comportent un fond continu et des pics correspondant aux plans de diffraction. Après indexation des pics dans la symétrie appropriée, il est nécessaire de soustraire un bruit de fond sur l'ensemble du diffractogramme. Les paramètres des pics sont alors déterminés en ajustant chacun d'eux avec une fonction gaussienne (**Maestro**).

Les interprétations des diffractogrammes sont par ailleurs réalisées en supposant que toutes les orientations cristallines sont présentes dans le polycristal. Les principaux paramètres extraits des diffractogrammes le seront, dans notre cas, en supposant que :

- l'aire des pics renseigne principalement sur la proportion de phase cristalline représentée, de même que l'intensité des pics,
- l'intensité des pics reflète aussi les orientations préférentielles des cristallites,
- la position du centre du pic est le reflet de la structure cristallographique. En supposant qu'il n'y a aucune dérive dans le dispositif d'acquisition, l'évolution de la position du pic peut ainsi permettre de caractériser les variations des paramètres de maille dans la structure, en utilisant une méthode d'affinement telle que la méthode de Rietveld ou celle des moindres carrés (**Ufit**).

L'étude de l'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics (FWHM) peut refléter les microcontraintes internes du matériau ou les changements dans la taille des cristallites. Néanmoins, pour ce dernier paramètre, calculable à partir de la relation de Debye-Scherrer ou de la méthode des largeurs intégrales, la mesure ne semble vraiment réalisable que dans le cas de «cristallites» nanométriques (**Boccanfuso 01**). Dans notre cas, les variations de ce paramètre ne sont pas assez importantes pour permettre une étude correcte.

Par ailleurs, d'autres paramètres utilisés pour le traitement des diagrammes de diffraction X ne seront pas pris en compte dans notre étude. Il s'agit par exemple de la forme du pic de diffraction : sa déconvolution en une gaussienne et une lorentzienne permet de calculer respectivement la taille des microcristallites et les microcontraintes. En outre, nous avons décidé de ne pas suivre l'évolution de l'intensité de la bande amorphe, susceptible de donner des informations sur l'évolution de la phase amorphe, car la résolution des diffractogrammes n'est pas suffisante et car nous disposons déjà d'informations concernant l'évolution de la partie cristalline du matériau. De la même façon, nous avons opté pour le suivi distinct de l'évolution des intensités et des aires des pics et non pas pour celui de l'évolution de la largeur intégrale β qui constitue le rapport entre ces deux paramètres.

Concepts de cristallinité et d'amorphe

Dans notre hypothèse de travail, la diminution de la surface des pics de diffraction correspondra à une diminution du volume de matériau analysé couvert par de la matière amorphe (i.e. n'ayant plus d'ordre cristallin à longue distance et ne pouvant donc pas donner des zones de cohérence assez grandes pour la diffraction X). Ainsi, un taux d'amorphe de 80 % correspondra à 80 % du volume analysé endommagé et non à une perte du même ordre de grandeur du caractère cristallin de chaque cristallite dans le matériau. De la même façon, le taux de cristallinité correspondra à une mesure globale et sera considéré comme la proportion moyenne de matière cristalline restant dans cette zone du matériau.

II.2.A.2.b Résultats

La diffraction des rayons X aux grands angles permet la caractérisation détaillée des changements structuraux du matériau après irradiation. Ces changements sont observés au travers de la variation des différents paramètres qui viennent d'être décrits.

Diffractogrammes obtenus

La Figure II-6 montre les effets de l'irradiation par des ions germanium sur une britholite. En suivant le plan (211), la fluence atteinte pour cette irradiation correspond à un taux d'amorphisation d'environ 95 %. Elle permet de mettre en évidence l'apparition d'un « halo » amorphe, i.e. une augmentation sensible de l'intensité de la bande due à une plus grande proportion de phase amorphe. Cette augmentation s'accompagne, pour tous les échantillons analysés, d'une diminution de l'aire et de l'intensité des pics de diffraction.

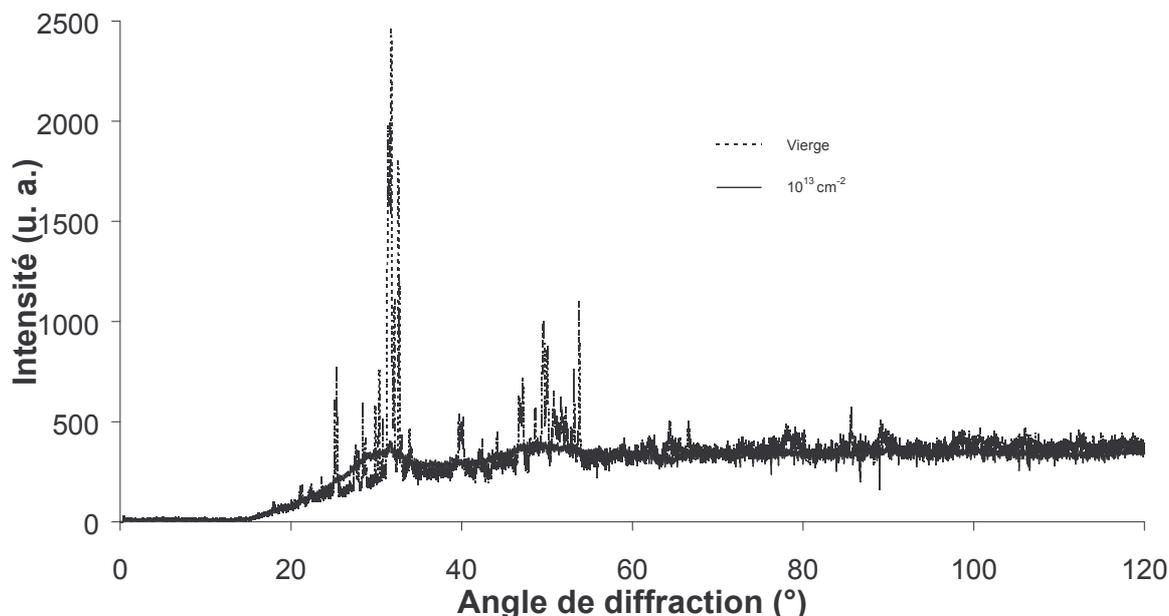


Figure II-6 : Diagramme de diffraction X d'une britholite vierge et irradiée avec des ions Ge de 370 MeV à une fluence de 10^{13} cm^{-2} . Le taux d'amorphisation obtenu par calcul sur le pic de diffraction correspondant au plan (211) est d'environ 95%.

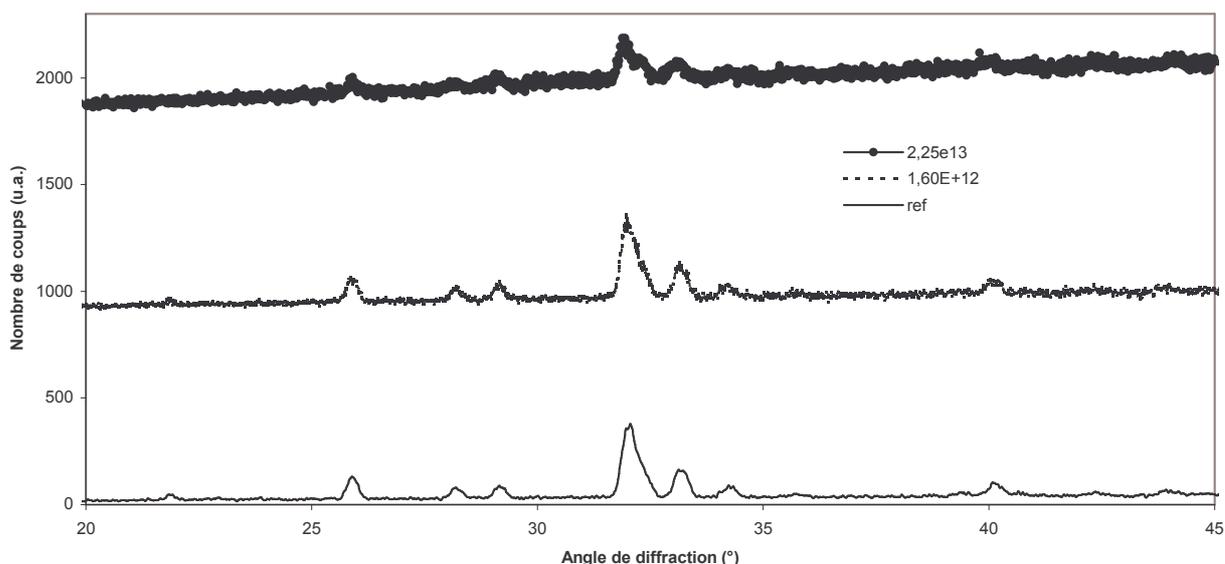


Figure II-7 : Diagrammes de diffraction X obtenus avec CHEXPIR sur une britholite monosilicatée vierge et irradiée avec des ions Ca de 427,2 MeV à des fluences de $1,6 \cdot 10^{12}$ et $2,25 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Le taux d'amorphisation calculé pour le pic (211) à $2,25 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ est d'environ 50%.

La Figure II-7 présente, quant à elle, une partie des diagrammes de diffraction d'une britholite irradiée avec des ions calcium de 427,2 MeV à différentes fluences. On peut noter ici les effets d'un endommagement progressif du matériau : la décroissance globale de l'intensité et de l'aire des pics de diffraction et particulièrement du pic correspondant au plan de diffraction (211).

Le suivi de l'évolution de l'aire des pics est particulièrement relié à la proportion de phase cristalline dans le matériau sondé. Ainsi, en supposant que le désordre induit dans le réseau cristallin correspond à un état amorphe, cette évolution permet de suivre celle de la phase amorphe dans le matériau, de façon beaucoup plus aisée qu'en suivant l'évolution du bruit de fond dans lequel différentes composantes interviennent.

Evolution de l'aire des pics et de la fraction cristalline

La valeur de l'aire des différents pics de diffraction a été suivie en fonction de la fluence d'irradiation pour différentes conditions d'irradiation (voir Tableau II-2). Cette valeur permet de suivre l'évolution des fractions cristallines F_C et endommagée F_D dans le matériau. Le cas de l'irradiation avec des ions germanium de 370 MeV sera utilisé comme exemple puis sera généralisé.

La Figure II-8 présente ainsi l'évolution de la fraction cristalline de 3 principaux pics de diffraction de la britholite monosilicatée en fonction de la fluence d'irradiation pour une britholite irradiée avec des ions germanium. On peut noter sur cette courbe un comportement global de décroissance, non-linéaire, de la fraction cristalline en fonction de la fluence d'irradiation, caractérisant l'endommagement progressif du matériau. Toutefois, la décroissance, qui peut être régulière pour certains plans de diffraction (tels que (211)), donne lieu à des fluctuations plus importantes pour d'autres plans, tels que (222).

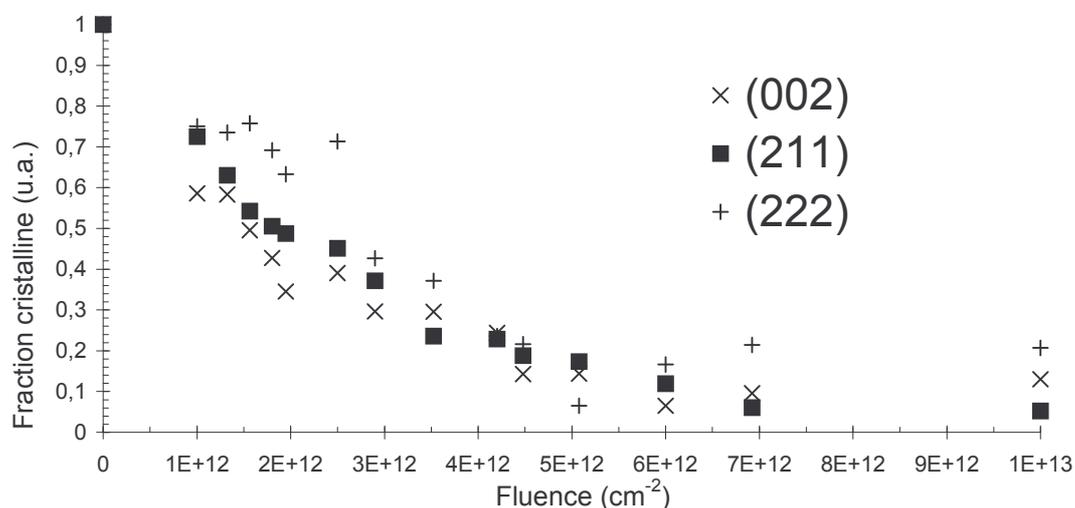


Figure II-8 : Evolution de la fraction cristalline F_C en fonction de la fluence d'irradiation pour une britholite irradiée avec des ions Ge de 370 MeV (soit un dépôt d'énergie à l'entrée dans le matériau de $10,7 \text{ keV.nm}^{-1}$). La fraction cristalline est suivie pour trois plans de diffraction.

Pour s'affranchir de ces variations susceptibles d'entraîner de fortes incertitudes sur les valeurs de rayons efficaces calculés, nous avons choisi de nous intéresser uniquement à l'évolution du plan de diffraction (211), correspondant au pic le plus intense sur l'ensemble des diagrammes de diffraction enregistrés.

Sur ce point, précisons que les pics (211) et (112) ne sont pas toujours séparés sur les diagrammes de diffraction. En considérant l'absence de texture dans le matériau, nous ferons donc l'hypothèse que l'évolution de ces deux pics est simultanée et que l'évolution du massif constitué des deux pics est comparable à celle du pic (211).

En ce qui concerne la cinétique d'endommagement, celle-ci dépend principalement de la valeur du pouvoir d'arrêt à l'entrée dans le matériau. Ce dépôt d'énergie, comme le montre le Tableau II-2, est principalement dû aux effets d'ionisation. Il sera donc assimilé, pour la suite de l'étude, au pouvoir d'arrêt électronique S_e . Cette dépendance de l'endommagement est illustrée par l'évolution de la fraction cristalline lors d'irradiations de britholites avec des ions calcium, à 3 valeurs de pouvoir d'arrêt différentes (Figure II-9). On voit en effet que la cinétique d'endommagement est d'autant plus rapide que le dépôt d'énergie à l'entrée du matériau est important.

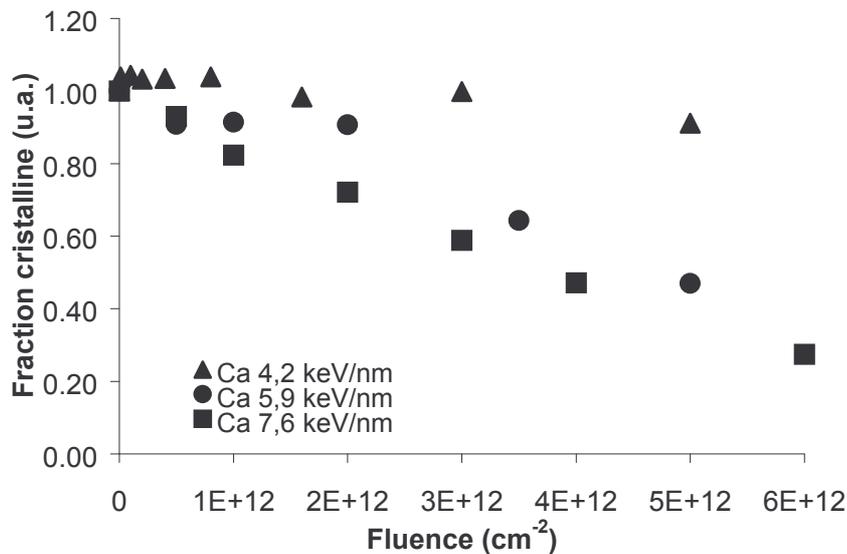


Figure II-9 : Evolution de la fraction cristalline en fonction de la fluence d'irradiation pour une irradiation avec des ions calcium à 3 valeurs distinctes de dépôt d'énergie à l'entrée dans le matériau.

De façon plus globale, si on s'intéresse à l'ensemble des irradiations réalisées, on peut remarquer que la fraction cristalline suit pour certaines irradiations une évolution "chaotique", comme l'illustre la Figure II-10. Ceci est le cas notamment pour l'irradiation de britholites avec des ions Ar de 201,6 MeV. Ces variations non monotones de la fraction cristalline sont dans ce cas à mettre en rapport avec une évolution chaotique de l'intensité des pics de diffraction, dont les causes éventuelles seront examinées dans la partie consacrée à l'évolution des intensités des pics de diffraction.

Par ailleurs, à partir de l'évolution de la fraction cristalline en fonction de la fluence d'irradiation pour l'ensemble des irradiations, la fluence nécessaire à l'obtention d'un taux d'amorphisation défini peut être extraite. Ce paramètre permet de connaître la quantité de recouvrement d'impacts d'ions pour obtenir une même quantité de surface endommagée. La Figure II-11 montre ainsi l'évolution de la fluence nécessaire pour atteindre 30 % d'endommagement pour chaque échantillon en fonction de la perte d'énergie linéique électronique.

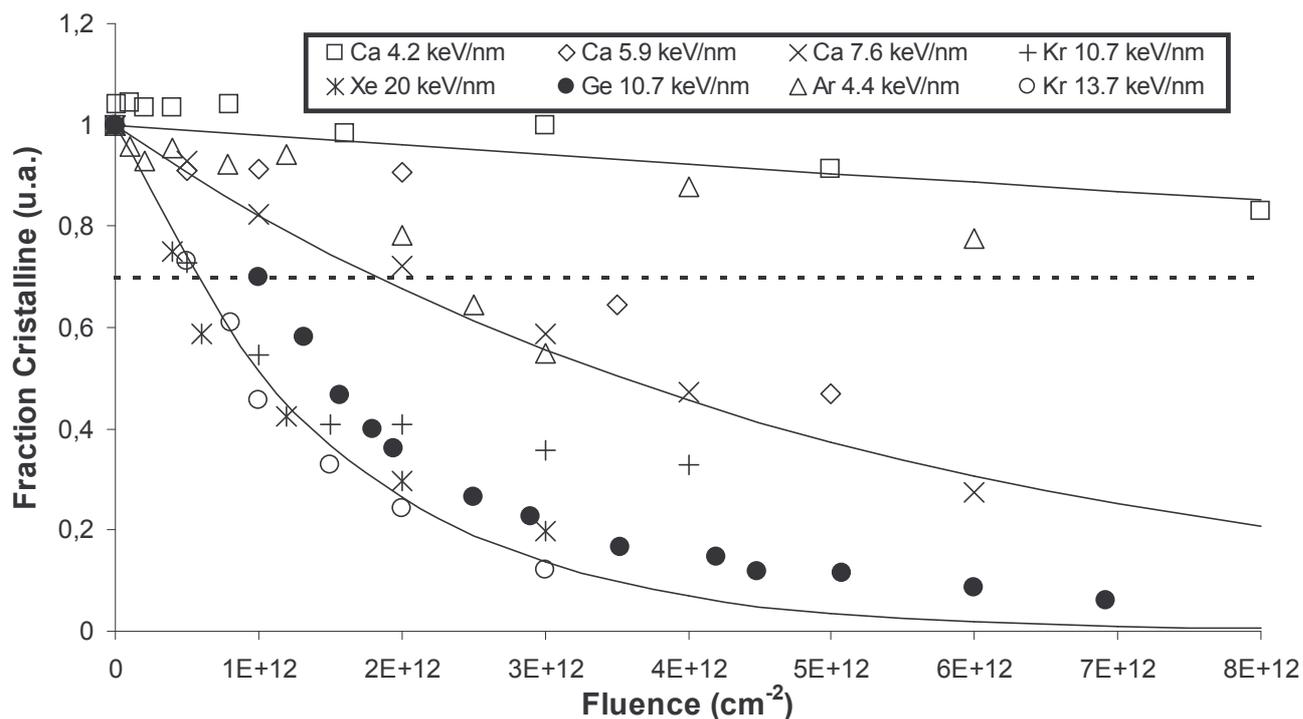


Figure II-10 : Evolution de la fraction cristalline en fonction de la fluence d'irradiation pour l'ensemble des ions utilisés dans l'étude et pour le plan de diffraction (211) (d'après Tisserand 04). Les fluences d'irradiation supérieures à $8.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ n'ont pas été représentées. Les lignes pleines, correspondant aux lois de Poisson, ne sont tracées que pour guider l'œil. La ligne pointillée correspond à un taux d'endommagement de 30%.

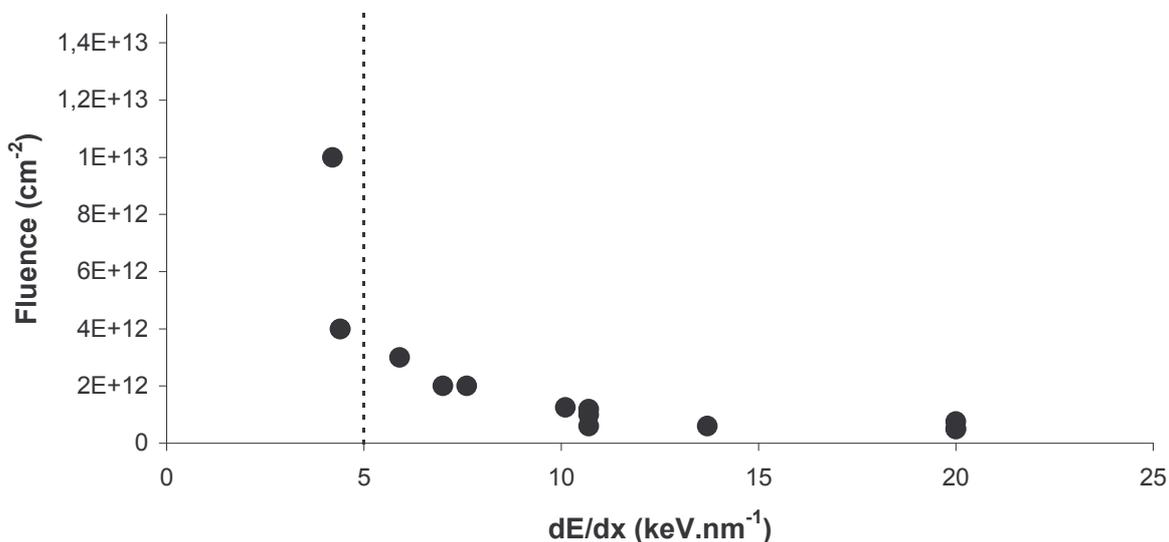


Figure II-11 : Fluences nécessaires pour obtenir un taux d'endommagement de 30 % en fonction de la valeur du dépôt d'énergie électronique pour des britholites monosilicatées irradiées avec différents ions lourds rapides (d'après Tisserand 04). La courbe pointillée correspond à l'estimation du seuil de percolation des défauts ponctuels. On retrouve des courbes similaires pour d'autres taux d'endommagement tels que 50 et 70 %.

Cette courbe reflète la diminution progressive de la fluence avec le dépôt d'énergie et met en évidence un seuil situé à environ 5 keV.nm^{-1} . Celui-ci peut correspondre à un seuil dans le phénomène de percolation des défauts ponctuels. En effet, en dessous de ce seuil, les défauts ponctuels créés par l'excitation électronique (à des fluences de l'ordre de 10^{12} cm^{-2}) ne semblent pas assez importants pour créer des défauts étendus et des modifications structurales observables par DRX. La fluence d'irradiation, et donc le recouvrement des défauts, doivent ainsi être beaucoup plus importants (jusqu'à un ordre de grandeur environ pour la fluence) pour obtenir un taux d'endommagement identique.

Evolution du rayon efficace d'amorphisation R_e

Comme nous l'avons vu précédemment (cf équation (II-6)), en supposant un modèle d'impact direct pour l'amorphisation des matériaux apatitiques (**Gibbons 72**), une loi de Poisson permet de rendre compte de l'évolution de la fraction cristalline en fonction de la fluence et de calculer un rayon efficace d'amorphisation.

Le calcul de ce rayon permet « l'extrapolation » du comportement du matériau sous irradiation à des valeurs de fluences non-atteintes, en considérant que le comportement reste identique jusqu'à amorphisation totale. Ainsi, grâce à ce calcul et à la courte durée d'acquisition de CHEXPIR, il est possible de quantifier l'amorphisation d'un matériau dans une gamme de temps raisonnable. La Figure II-12 montre à titre d'exemple la corrélation entre les points expérimentaux issus d'un diagramme de diffraction d'une britholite irradiée aux ions Ge de 370 MeV et la loi de Poisson correspondante.

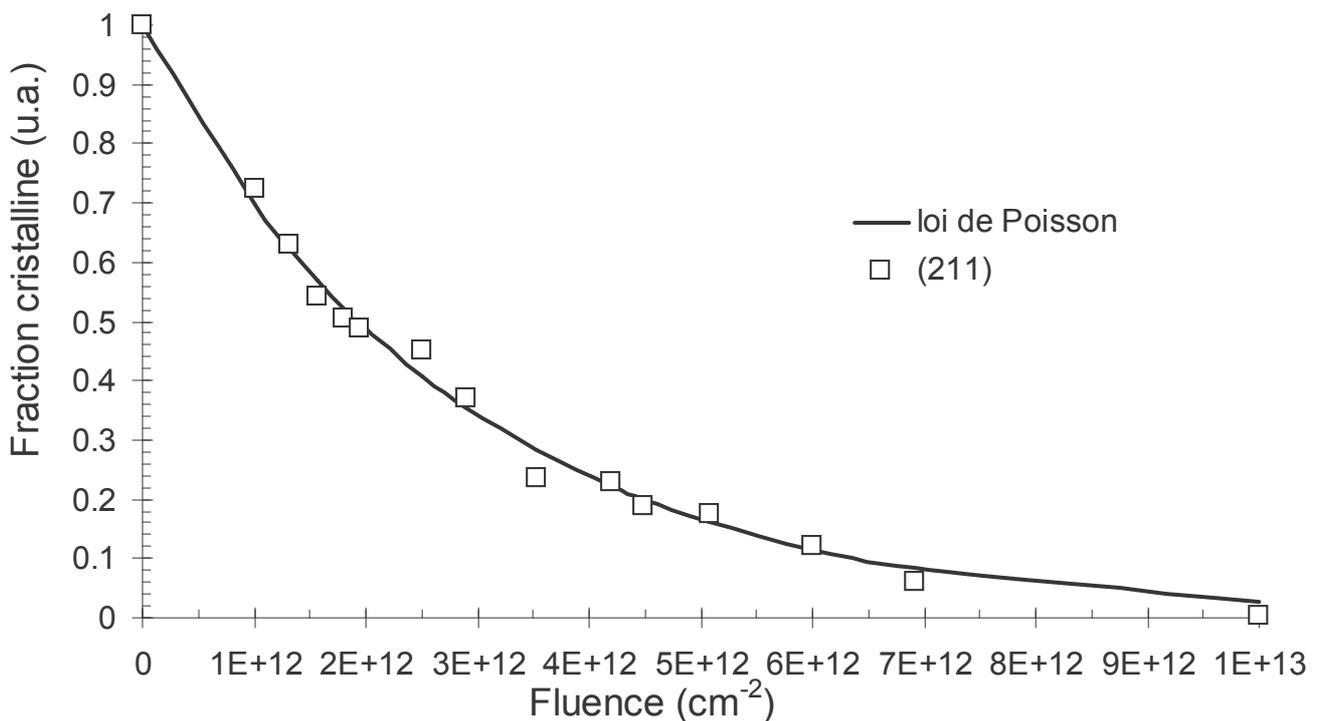


Figure II-12 : Evolution de la fraction cristalline pour le plan de diffraction (211) en fonction de la fluence d'irradiation pour une britholite irradiée avec des ions Ge de 370 MeV. Le rayon efficace calculé à partir de la loi de Poisson est $R_e = 3,5 \pm 0,1 \text{ nm}$ (d'après Tisserand 04).

Par ailleurs, il faut souligner que pour certaines irradiations, notamment avec les ions argon, les variations dans l'évolution de la fraction cristalline entraînent un écart par rapport au modèle exponentiel. De ce fait, le calcul d'un rayon efficace d'amorphisation doit être considéré dans ce cas comme une approximation du comportement sous irradiation de la britholite.

Afin d'atténuer ces variations de la fraction cristalline, le calcul de R_e a été réalisé sur tous les résultats d'irradiation en linéarisant les résultats de la fraction cristalline, selon :

$$\ln F_C = -A\phi \quad (\text{II-7})$$

Tableau II-6 recense les différentes valeurs de R_e ainsi obtenues pour les britholites monosilicatées de cette étude, ainsi que les valeurs des sections efficaces A . Les incertitudes de mesures ont été calculées à partir des incertitudes sur l'aire du pic de diffraction (211). Elles ont ensuite été répercutées sur la valeur de la section efficace, puis sur celle du rayon efficace.

DRX	Energie (MeV.u ⁻¹)	dE/dx (keV.nm ⁻¹)	A (cm ²)	R_e (nm)
⁴⁸ Ca	427,2	4,2	$(3,14 \pm 0,66).10^{-14}$	$1,0 \pm 0,1$
³⁶ Ar	201,6	4,4	$(4,52 \pm 0,79).10^{-14}$	$1,2 \pm 0,1$
⁴⁸ Ca	196,8	5,9	$(1,52 \pm 0,14).10^{-13}$	$2,2 \pm 0,1$
⁴⁸ Ca	81,6	7,6	$(2,12 \pm 0,17).10^{-13}$	$2,6 \pm 0,1$
⁷⁸ Kr	811,2	10,1	$(4,07 \pm 0,47).10^{-13}$	$3,6 \pm 0,2$
⁷⁴ Ge	370	10,7	$(3,85 \pm 0,22).10^{-13}$	$3,5 \pm 0,1$
⁷⁸ Kr	39	10,7	$(2,64 \pm 0,19).10^{-13}$	$2,9 \pm 0,1$
⁷⁸ Kr	85,8	13,7	$(7,24 \pm 0,93).10^{-13}$	$4,8 \pm 0,3$
¹²⁴ Xe	793,6	20	$(5,28 \pm 0,26).10^{-13}$	$4,1 \pm 0,1$
¹²⁴ Xe	793,6	20	$(6,65 \pm 0,12).10^{-13}$	$4,6 \pm 0,4$

Tableau II-6 : Valeurs obtenues avec CHEXPIR (pic de diffraction (211)) dans le cas des britholites irradiées aux ions lourds pour la section et le rayon efficace d'endommagement.

Ces résultats montrent tout d'abord que les différents paramètres suivis (section, rayon) augmentent globalement avec la valeur du dépôt d'énergie par unité de parcours, ainsi que les incertitudes de mesure sur les rayons efficaces.

A titre de comparaison, les ordres de grandeur obtenus pour la section et le rayon efficace sont proches de ceux mesurés sur le même matériau irradié avec des ions Pb de 320 keV. La Figure II-13 met en parallèle, à titre d'illustration, les résultats que nous avons obtenus et le résultat par irradiation dans les basses énergies (**Soulet 00, 01, 01b**).

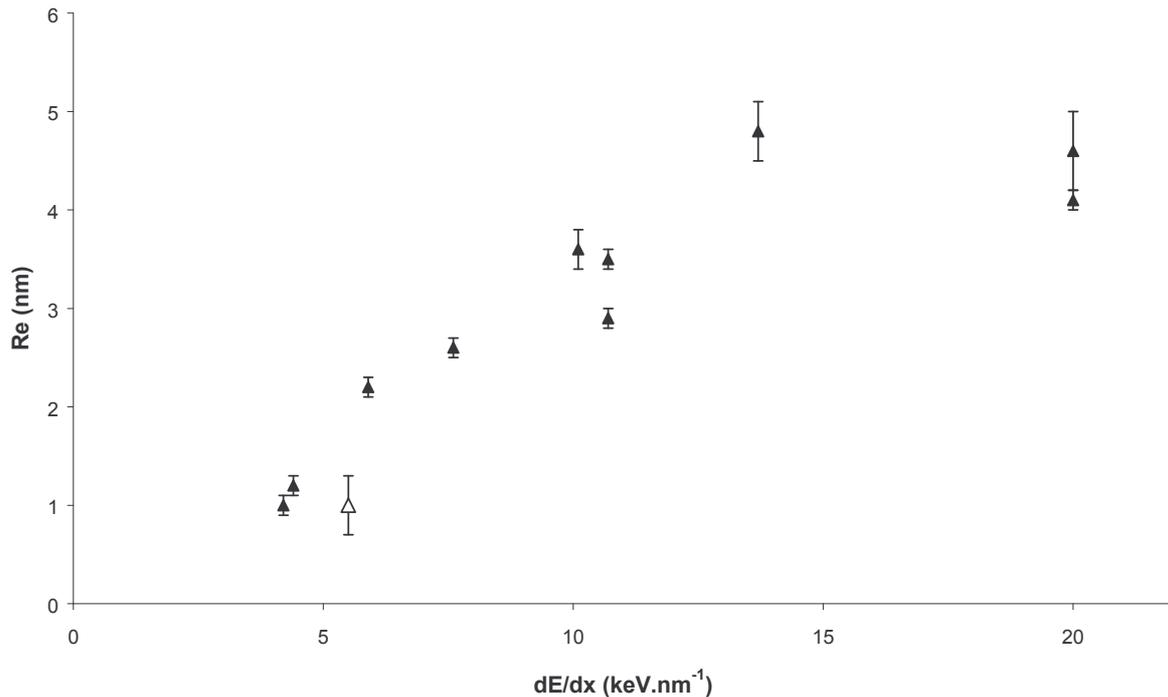


Figure II-13 : Evolution du rayon efficace d'amorphisation R_e en fonction de la valeur du dépôt d'énergie à l'entrée dans la britholite monosilicatée. Le triangle blanc (Soulet 00) correspond à la valeur calculée à partir d'irradiations avec des ions Pb de 320 keV.

Cette figure montre, comme on pouvait s'y attendre, que le rayon efficace augmente avec la valeur du dépôt d'énergie à l'entrée du matériau, cette cinétique d'endommagement confirmant l'amorphisation progressive du matériau. Néanmoins, bien que difficilement confirmable avec nos points expérimentaux et différent des observations faites sur d'autres matériaux (évolution logarithmique), il semble que la valeur du rayon efficace tende vers une saturation autour de 15 à 20 keV.nm⁻¹. Il est dans ce cas facilement imaginable qu'un seuil de dépôt d'énergie (ou de densité d'ionisation) existe, seuil au-delà duquel le nombre de dégâts créés, bien que plus grand, n'induit pas un désordre global plus important. Ce phénomène seuil serait à rapprocher des propriétés de diffusion thermique du matériau : une température supérieure à la température nécessaire à la fusion « locale » du matériau sur le passage d'un ion n'entraîne pas plus de modifications de la structure. Il faut toutefois souligner que les résultats obtenus sur ce matériau sont atypiques, la valeur de saturation apparaissant pour une valeur de TEL relativement faible et les rayons efficaces déduits étant étonnamment bas pour un matériau avec cette valeur de seuil.

Cette évolution de R_e en fonction du dépôt d'énergie permet de répondre aux principaux objectifs des irradiations :

- Il existe un seuil de dépôt d'énergie pour la création de défauts par ions lourds dans la britholite monosilicatée. La valeur de ce seuil, à l'instar des études précédemment réalisées sur des fluoroapatites phosphocalciques, se situe aux environs de 3-4 keV.nm⁻¹ (Villa 97, 99, 00). Par ailleurs, elle semble indépendante de la nature des défauts créés, comme le montre l'irradiation réalisée dans le régime de pouvoir d'arrêt nucléaire (Soulet 00, 01, 01b),

- Le rayon efficace d'endommagement, jusqu'à une valeur seuil, est d'autant plus élevé que le dépôt d'énergie sur les atomes du milieu est important. Cette évolution de la zone amorphisée est conforme aux prévisions des différents modèles de création de traces.
- Des résultats quasiment identiques ont été trouvés pour des irradiations avec des ions de charge différente : Kr de 39 MeV et Ge de 370 MeV (tous deux correspondant à $dE/dx \approx 10,7 \text{ keV.nm}^{-1}$). Cette similitude confirme la dépendance primordiale de l'endommagement vis-à-vis du dépôt d'énergie, indifféremment de la nature, et donc de la charge, de l'ion incident. Cette influence prépondérante du dépôt d'énergie est particulièrement visible avec les 3 échantillons irradiés au calcium,
- L'effet de vitesse de l'ion incident (**Meftah 93b, 93c**) n'est pas mis en évidence dans le cas des britholites. En effet, outre des résultats proches pour Kr et Ge avec la même valeur de dépôt d'énergie, des irradiations avec des ions Kr de 39 et 811,2 MeV aboutissent à des valeurs de rayon efficace identique pour des pertes d'énergie similaires à l'entrée dans le matériau dans les deux régimes de vitesse.

Evolution de l'intensité des pics

Comme il a été décrit précédemment, nous avons fait le choix de ne pas suivre l'évolution de largeur intégrale, mais des aires et des intensités de pics de façon décorrélée. Ce choix semble particulièrement adapté à certains de nos diffractogrammes, où les évolutions de ces deux paramètres ne sont pas conjointes. L'évolution de l'intensité relative des pics est dans la majorité des cas comparable à celle de la fraction cristalline comme le montre la Figure II-14. L'étude détaillée des diagrammes de diffraction met néanmoins en évidence des fluctuations significatives (et erratiques) de l'intensité de certains pics, comme dans le cas de l'irradiation avec les ions argon, qui ne peuvent raisonnablement pas être attribuées à des variations d'ordre statistique (Figure II-15).

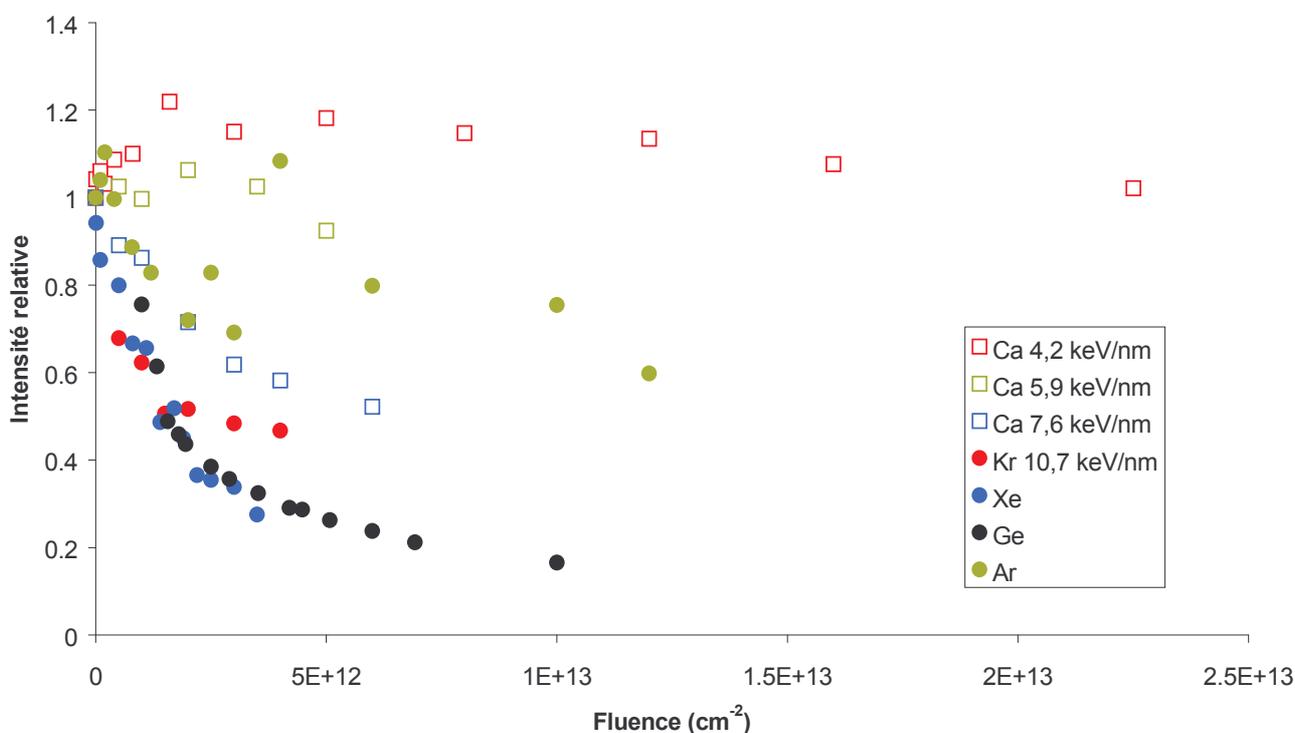


Figure II-14 : Evolution de l'intensité relative des pics de diffraction de la britholite monosilicatée en fonction de la fluence d'irradiation pour toutes les irradiations réalisées.

Cette figure met en évidence que les variations d'intensité sont relativement importantes pour les ions les plus légers (Ar, Ca), correspondant aux valeurs de dépôt d'énergie les plus faibles. Par ailleurs, ces fluctuations entraînent des « anomalies », telles que des valeurs d'intensité relative supérieures à 1, pouvant être attribuées soit à un échantillon qui n'était pas parfaitement cristallin à l'origine (ce qui va à l'encontre d'une de nos hypothèses), soit à la conséquence sur le système de mesure d'un phénomène extérieur. C'est cette seconde hypothèse que nous allons détailler à présent.

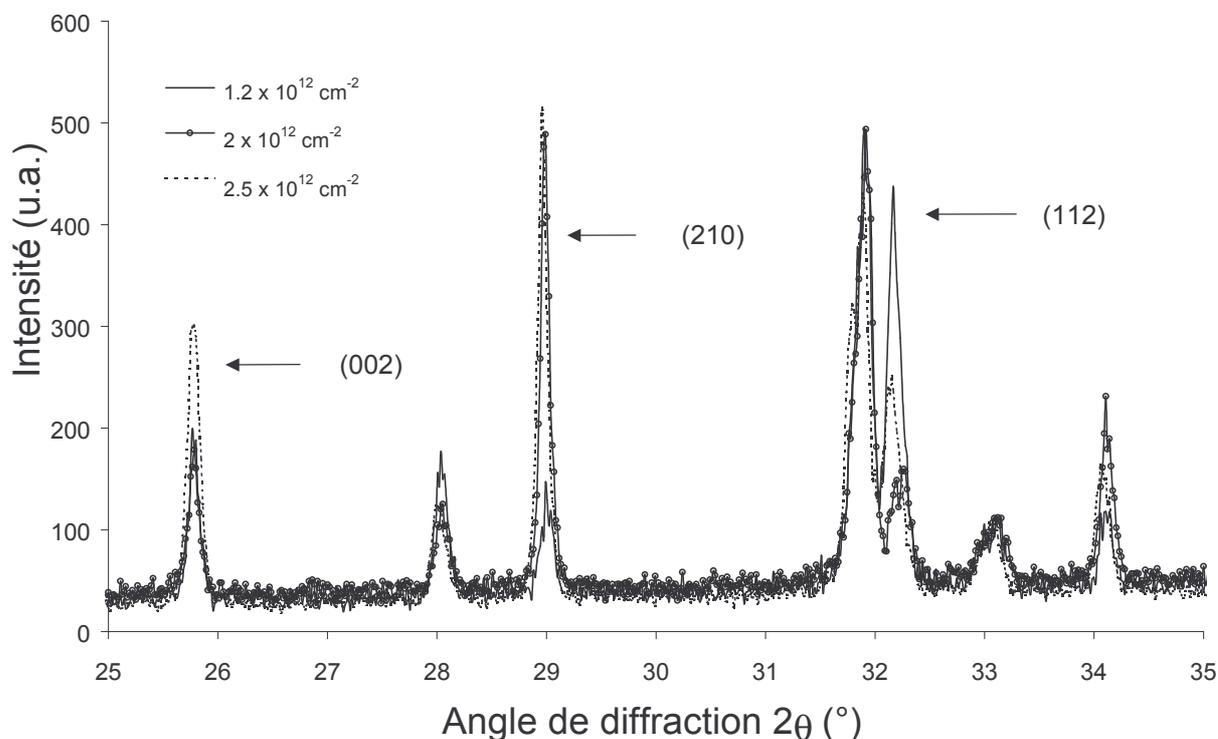


Figure II-15 : Partie du diagramme de diffraction X en ligne obtenu pour une britholite monosilicatée irradiée avec des ions Ar de 201,6 MeV (soit $dE/dx = 4,4 \text{ keV.nm}^{-1}$). Ces diffractogrammes, enregistrés pour 3 fluences successives, montrent les variations irrégulières des différents pics (d'après Tisserand 04).

Plusieurs hypothèses sont susceptibles d'expliquer ces variations. Parmi celles-ci, on peut citer la perte de quelques grains et l'apparition de surface vierge suite à la fragilisation de certains joints de grains. Toutefois, cette hypothèse est à écarter puisque le faisceau d'analyse (quelques mm^2) couvre environ 2000 à 3000 grains de britholite et enregistre de ce fait une information moyenne sur ceux-ci. De la même façon, aucune exfoliation « macroscopique », telle que celle suggérée par Ouchani sur des monocristaux (Ouchani 97b), n'a pu être observée sur les échantillons polycristallins présentant des variations.

Par ailleurs, la présence d'une déformation macroscopique et anisotrope dans l'échantillon, pouvant venir par exemple du gonflement macroscopique, peut être une source de variations de l'intensité des pics en ayant une influence sur la répartition des orientations des cristallites (supposée aléatoire pour un polycristal avant irradiation). Toutefois, l'utilisation d'un porte-échantillon tournant dans le cas de l'irradiation avec des ions Xe, où de faibles variations d'intensité ont été observées, n'entraîne pas la disparition de fluctuations par rapport au même échantillon analysé en position fixe, ce qui ne va pas dans le sens de cette explication.

A ce titre, une étude sur des oxybritholites silicatées (**Weber 82**) montre que la réorientation des grains due au gonflement du matériau entraîne selon les plans de diffraction des différences dans l'évolution de l'intensité des pics de diffraction en fonction de la fluence, ce qui n'a pas été observé dans notre cas.

La Figure II-15 indique que les variations observées ne sont pas directement associées aux fluences reçues. On peut en effet noter 3 types de variations caractéristiques :

- pour le plan de diffraction (112), l'intensité décroît avec l'augmentation de la fluence comme attendue,
- pour le plan de diffraction (210), l'intensité augmente puis stagne,
- pour le plan de diffraction (002), elle augmente puis diminue de nouveau.

L'absence de dépendance de ces fluctuations avec la fluence d'irradiation dans le cas de l'irradiation avec les ions argon laisse supposer des processus de recristallisation partielle sous faisceau de la britholite, suite au dépôt d'énergie d'origine électronique.

Ces variations peuvent être rapprochées de la recristallisation observée pendant l'irradiation alpha de matériaux apatitiques (**Ouchani 97b, Soulet 00**). En effet, dans le domaine de pouvoir d'arrêt électronique, il est possible qu'une partie des défauts produits par le passage d'un ion puisse être recuite (donc que les atomes soient « renvoyés » dans des positions stables du réseau cristallin) par le transfert d'énergie venant d'un autre ion. Dans ce cas de figure, l'amorphisation totale du matériau n'est pas possible, un équilibre et une saturation de la fraction endommagée s'installent, saturation dépendante du rapport entre les sections efficaces d'endommagement et de recristallisation. Ce type de compétition, en dehors des matériaux apatitiques, a déjà été observé dans des matériaux métalliques irradiés aux ions lourds, tels que Fe (**Dunlop 92**) et YCO_2 (**Ghidini 96**), ou encore dans des matériaux d'intérêt nucléaire telles que les titanates $SrTiO_3$ à structure pérovskite (**Sabathier 02**). Concernant ce dernier exemple, l'irradiation étant réalisée à faible énergie (ions Pb de 320 keV), les auteurs évoquent un phénomène de recristallisation induit par le dépôt d'énergie d'origine nucléaire. Enfin, des études par simulation Monte-Carlo ont montré que la distribution spatiale des ionisations, et donc du transfert d'énergie de l'ion vers la cible, peuvent être suffisantes pour induire des variations des caractéristiques de traces révélées dans le kapton (**Waligorski 86, Trautmann 96**). Les fluctuations d'intensité sur les diagrammes de diffraction X sont donc probablement partiellement dépendantes de ce paramètre.

Il faut enfin noter que les importantes variations d'intensités observées dans le cas de l'irradiation avec des ions Ar ne l'ont pas été ou très peu dans le cas de l'irradiation avec des ions Ca, de masse proche et à la même valeur de dépôt d'énergie.

Evolution de la position des pics

Lors de l'augmentation de la fluence cumulée d'irradiation, il a été observé, selon les conditions d'irradiation, un décalage plus ou moins important dans la position du centroïde des pics de diffraction et notamment du pic correspondant au plan de diffraction (211). La Figure II-16 illustre ce phénomène dans le cas de l'irradiation avec des ions argon de 201,6 MeV.

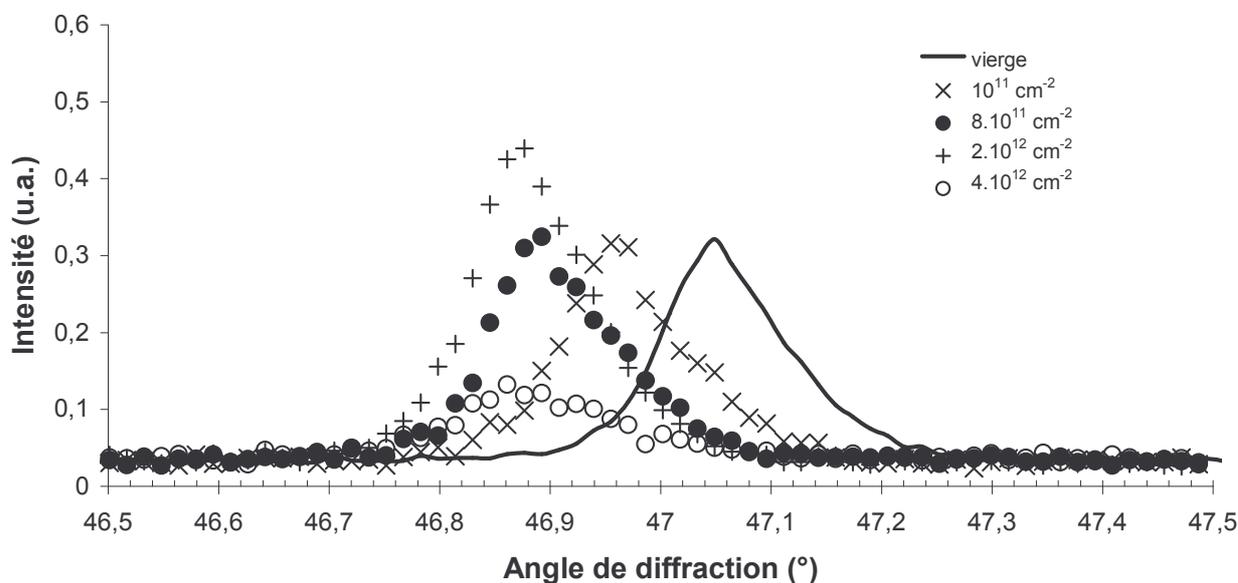


Figure II-16 : Evolution de la position des pics de diffraction en fonction de la fluence d'irradiation pour le pic (222) dans le cas d'une britholite irradiée avec des ions Ar 201,6 MeV. L'angle de diffraction initial est légèrement différent de celui donné par la fiche JCPDS, soit 46,75 °(JCPDS).

Cette évolution est liée à une modification des paramètres de maille et nécessite le décalage systématique de la fenêtre d'intégration pour la mesure de l'intégrale du pic de diffraction. Bien que nous ayons noté plusieurs cas de figure dans l'évolution de la position des pics, les variations vont généralement dans le même sens pour tous les pics. Toutefois, les différences de comportement semblent surprenantes, car les paramètres de maille initiaux sont les mêmes pour l'ensemble des échantillons. Par ailleurs, si on s'intéresse à l'évolution d'un plan de diffraction particulier en fonction de la fluence, on peut noter que cette évolution varie selon les conditions d'irradiation, comme le montre la Figure II-17.

En outre, on peut noter une évolution particulière concernant l'irradiation aux ions Kr de 85,8 MeV, le pic se décalant puis revenant vers sa position initiale. Il est intéressant de noter que l'on retrouve ce type d'évolution, quels que soient les pics de diffraction, pour une autre irradiation avec des ions Kr de 39 MeV, mais qu'elle est absente pour des ions Kr de 811,2 MeV. En effet, ces différences d'évolution peuvent être corrélées avec la tenue mécanique des échantillons après irradiation : la britholite irradiée à 811,2 MeV est complètement « déstructurée » (libération des contraintes internes du matériau), alors que les deux autres échantillons, bien qu'endommagés, gardent une bonne cohésion.

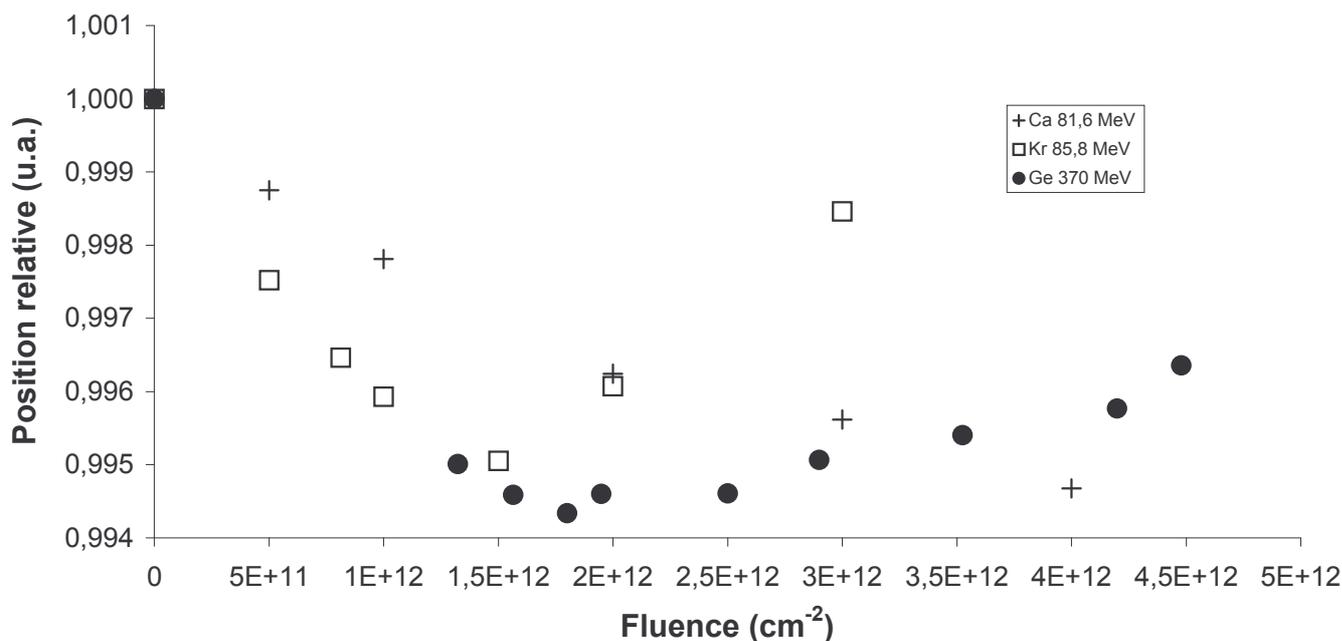


Figure II-17 : Evolution de la position relative du pic (211) en fonction de la fluence d'irradiation pour diverses conditions d'irradiation. Les correspondances entre dépôt d'énergie et énergie incidente sont : $7,6 \text{ keV.nm}^{-1} = 81,6 \text{ MeV}$, $10,7 \text{ keV.nm}^{-1} = 370 \text{ MeV}$, $13,7 \text{ keV.nm}^{-1} = 85,8 \text{ MeV}$.

L'évolution des paramètres de maille peut donc être quantifiée par le biais d'un logiciel d'affinement de ces paramètres (**Ufit**). A ce titre, nous avons décidé d'adopter comme critères pour l'affinement un nombre minimum de 5 pics « valides », ainsi que l'utilisation du pic (211) dans tous les cas de figures.

Ces critères indiquent que le calcul des paramètres de maille n'a pas été pris en compte pour certaines valeurs de fluences, notamment les plus élevées, dans un certain nombre d'irradiations. Enfin, les paramètres de maille utilisés comme données initiales pour l'affinement sont des valeurs approchées de celles extraites de la thèse de Boyer (**Boyer 98**), soit $a = 9,4 \text{ \AA}$ et $c = 6,9 \text{ \AA}$. La Figure II-18 présente, dans le cas d'une irradiation avec des ions argon, l'évolution des paramètres de maille et du volume de la maille. Le calcul du volume de la maille est effectué par la formule suivante :

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (\text{II-8})$$

Cette figure montre globalement une évolution conjointe et logarithmique des deux paramètres de maille en fonction de la fluence d'irradiation, saturant à une valeur proche de 0,5 %. On retrouve cette tendance pour la majeure partie de nos conditions d'irradiation, avec une évolution de c légèrement plus importante que celle de a , mais pouvant être attribuée aux incertitudes de mesures dues à la faible résolution des diagrammes de diffraction. Néanmoins, deux comportements particuliers sont à souligner :

- les variations observées sur la position relative se répercutent sur l'évolution des paramètres de maille en ce qui concerne les irradiations aux ions Kr,
- les paramètres a et c n'évoluent pas dans le même sens (augmentation de a et diminution de c) pour les irradiations avec des ions Ca à 427,2 MeV. Cette évolution, pour l'instant inexpliquée, ne semble pas être dû à la formation de boucles de dislocation, très peu probable dans le réseau hexagonal de l'apatite.

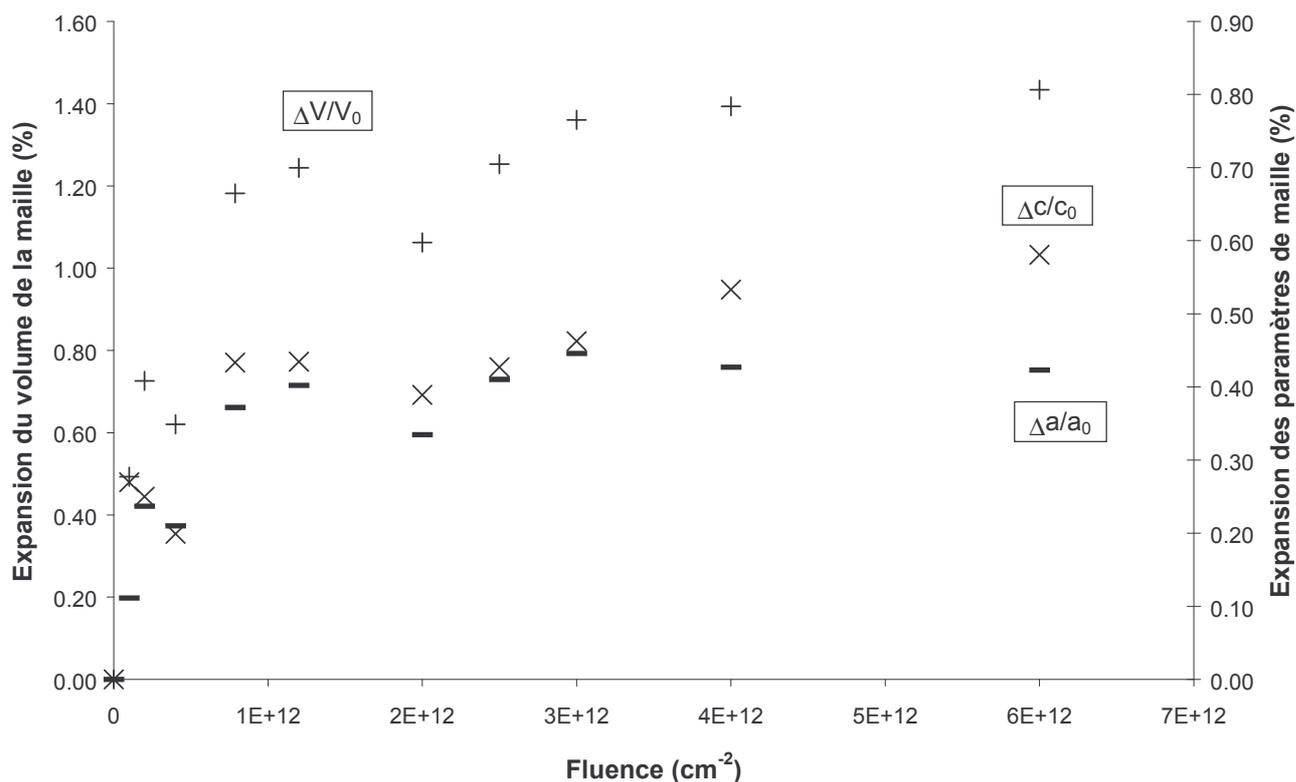


Figure II-18 : Evolution relative en fonction de la fluence d'irradiation des paramètres de maille a et c et du volume de la maille V dans le cas d'une britholite irradiée avec des ions argon de 201,6 MeV. Le paramètre c dans ce cas connaît une évolution relative sensiblement plus importante que a.

Les variations relatives des paramètres $\Delta a/a_0$ et $\Delta c/c_0$ sont du même ordre de grandeur, ce qui indique l'absence d'un comportement anisotrope lors de l'élargissement de la maille. A part dans les cas précités, la valeur du facteur d'anisotropie ($(\Delta a/a_0)/(\Delta c/c_0)$) est ainsi proche de 1, le comportement légèrement anisotrope pouvant être attribué aux incertitudes expérimentales (Figure II-19). Il est sur ce point important de noter qu'une variation anisotrope des paramètres de maille est susceptible d'entraîner la création de microfractures dans le matériau (Weber 82).

Concernant le volume de la maille élémentaire, son évolution suit également une loi exponentielle en fonction de la fluence d'irradiation. L'expansion semble ici saturer autour de 1,5 %. Cette valeur est à mettre en regard des expansions de volume élémentaire à saturation de la britholite $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)\text{O}_2$ dopée au ^{244}Cm (5,01 %) et irradiée avec des particules alpha issues d'une source de $^{238}\text{PuO}_2$ (1,8 %) (Weber 82). La valeur obtenue ici est du même ordre de grandeur que celle obtenue par irradiation alpha externe, où le dépôt d'énergie d'origine électronique est moins important que lors d'irradiations aux ions lourds rapides et où aucune amorphisation n'a été observée. Ainsi, la britholite de notre étude (de nature plus fluorée et moins silicatée que l'oxybritholite), bien qu'assurant une meilleure tenue à l'irradiation que les oxybritholites, connaît une expansion de ses paramètres de maille.

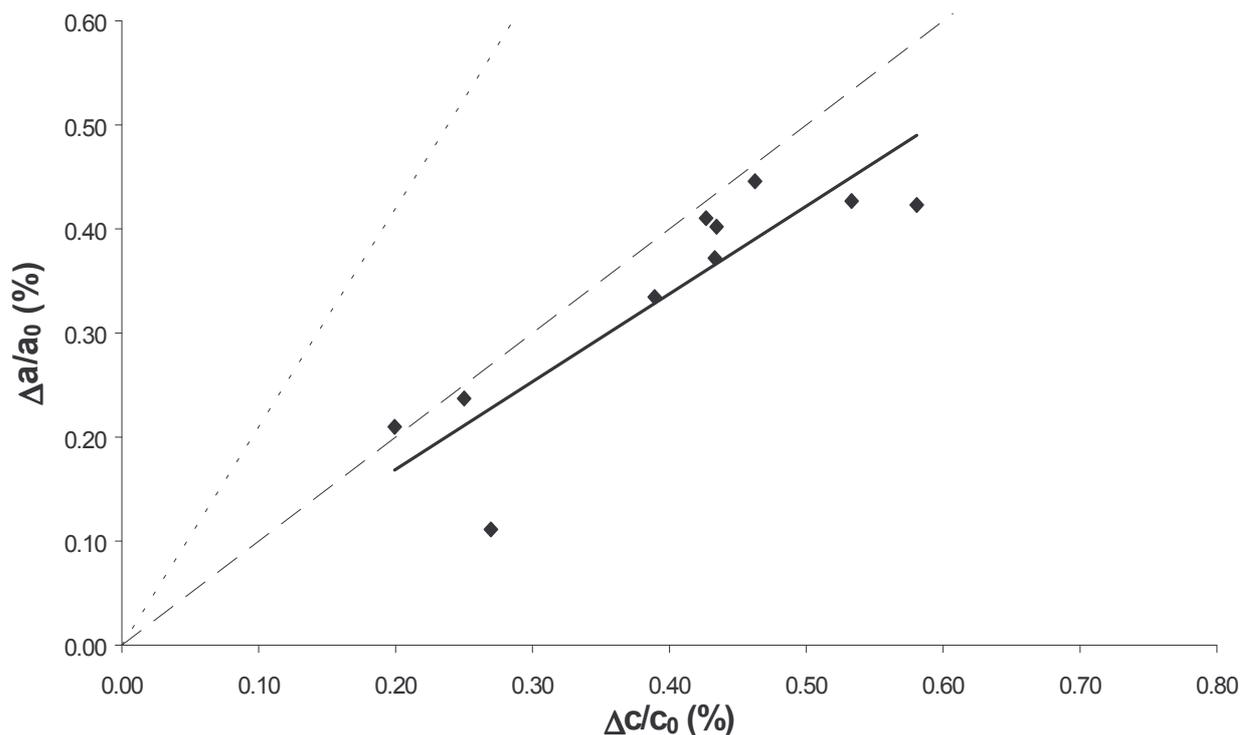


Figure II-19 : Rapport d'anisotropie entre l'évolution des paramètres de maille a et c dans le cas caractéristique d'une britholite irradiée avec des ions argon de 201,6 MeV. La pente de la droite moyenne (trait plein) est d'environ 0,9 dans ce cas. Les autres courbes représentent les données obtenues par Weber (trait pointillé) et la référence totalement isotrope (trait discontinu).

Conclusion sur l'étude de diffraction X

Les évolutions de l'aire, de l'intensité et de la position des pics de diffraction en fonction de la fluence ont mis en évidence des changements structuraux induits par l'irradiation aux ions lourds. La décroissance de la fraction cristalline pour chaque irradiation est ainsi le reflet d'une perte de la structure cristalline initiale et d'une amorphisation progressive du matériau. Les résultats ont permis de mettre en avant la forte dépendance de l'endommagement vis-à-vis du dépôt d'énergie dans le régime de pouvoir d'arrêt électronique. Par ailleurs, la caractérisation des britholites sous irradiation a révélé la présence d'un seuil de percolation de défauts situé à environ 5 keV.nm^{-1} . Cette limite en terme de percolation peut être reliée à la limite de la zone de fragmentation préalablement définie sur les fluoroapatites de Durango par des observations microscopiques (Villa 97, 99, 00). Les changements structuraux ont aussi été observés de façon significative en suivant l'évolution des paramètres de maille dans la britholite monosilicatée, où un gonflement macroscopique de la maille d'environ 1,5 % a été relevé après irradiation.

II.2.A.3 Caractérisation structurale et élémentaire par d'autres techniques d'analyse.

Problématique

L'analyse des échantillons de britholite par diffraction X a permis de mettre à jour différents phénomènes durant et après les irradiations. En particulier, la tenue à l'irradiation d'un point de vue macroscopique du matériau semble dépendante des conditions d'irradiation sur plusieurs points :

- la tenue mécanique : certains échantillons montrent une fragilité évidente après irradiation. Les échantillons présentent plusieurs niveaux de déstructuration et, en particulier, certains s'effritent complètement au niveau de la partie endommagée en surface,
- la coloration des échantillons : l'irradiation provoque sur la plupart des échantillons un changement plus ou moins important de couleur. Les échantillons, à l'origine bleu-violacé, prennent ainsi des teintes brunâtres,
- des phénomènes attribués à de l'ionoluminescence (luminescence sous irradiation aux ions) ont pu être observés pendant certaines irradiations.

A titre d'exemple, le Tableau II-7 recense les comportements observés pour différentes conditions d'irradiation dans le cas des irradiations avec les ions krypton.

Ion	dE/dx (keV.nm ⁻¹)	Energie (MeV)	Tenue mécanique	Changement de couleur	Ionolum.	Variation du flux	Taux maximum d'amorphisation
⁷⁸ Kr	10,7	39	Oui	Non	Non	Non	65
⁷⁸ Kr	13,7	85,8	Oui	Oui	Oui	Non	90
⁷⁸ Kr	10,1	811,2	Non	Oui	Oui	Oui	85

Tableau II-7 : Observations de différents paramètres macroscopiques (tenue mécanique, coloration, ionoluminescence) pour des britholites irradiées avec des ions krypton, mises en regard de conditions expérimentales (perte d'énergie, variation du flux, taux d'amorphisation).

Ces observations permettent de tenter de relier les variations observées à des paramètres de l'irradiation. Ainsi, la perte de tenue mécanique apparaît pour l'échantillon ayant connu le dépôt d'énergie le plus faible à l'entrée dans le matériau. De la même façon, les changements de coloration apparaissent lorsqu'un seuil de taux d'endommagement est dépassé. Enfin, les phénomènes d'ionoluminescence, apparaissant dès le début des irradiations, ne présentent pas de corrélation avec les caractéristiques du faisceau. En outre, des hétérogénéités de densification entre les échantillons ou des contraintes induites par la découpe peuvent, elles aussi, affecter la tenue mécanique.

Par ailleurs, l'étude réalisée par diffraction X aux grands angles a mis en lumière la nécessité de préciser les points suivants :

- Le processus éventuel de recristallisation sous faisceau : des variations d'intensité ont été observées en diffraction X notamment lors de l'irradiation avec des ions argon et ont été attribuées à des processus de reconstruction du réseau cristallin,
- L'apparition d'une nouvelle phase secondaire cristalline liée à une évolution de la composition. En effet, comme la structure cristallographique initiale disparaît avec l'irradiation, il convient de savoir si la phase obtenue, essentiellement amorphe, n'est pas accompagnée de la création d'une phase cristalline,
- L'étude de la texture (orientation préférentielle) des échantillons avant et après irradiation.

Nous avons, de plus, fait le choix d'utiliser deux méthodes supplémentaires (luminescence laser, Raman) pour affiner la quantification de l'endommagement dans le matériau et obtenir une description locale de celui-ci.

Études de composition et observations MEB

Comme il a été vu précédemment, nous avons pu noter des variations de l'intensité des pics de diffraction dans le cas de plusieurs irradiations avec des ions lourds, et notamment avec des ions argon. Ces fluctuations ont été interprétées comme le résultat d'un processus de recristallisation induit par le dépôt d'énergie électronique des ions. Ce phénomène a ainsi été observé sur des métaux et des oxydes métalliques, et notamment sur le grenat d'yttrium fer, où les impacts d'ions sur une phase préalablement amorphisée créent des nanophases cristallines qui restent stables sous des irradiations supplémentaires (**Costantini 97**).

Ainsi, afin d'étudier les changements éventuels de composition dus à l'irradiation, nous avons décidé de faire des analyses élémentaires en microsonde électronique (sonde de Castaing, WDS). Ces mesures quantitatives ont été principalement réalisées à l'aide d'une microsonde CAMECA SX 50 (Laboratoire de Pétrographie, Jussieu). Préalablement à l'analyse, les échantillons ont été recouverts d'une couche de carbone d'une épaisseur d'environ 150 nm, afin d'éviter l'accumulation de charge à la surface des échantillons. Cet élément léger n'est pas susceptible de perturber les analyses. Le calcul des formules structurales est réalisé selon le protocole décrit par Boyer (**Boyer 98**) et le nombre de lacunes anioniques est calculé en tenant uniquement compte d'une stœchiométrie de 2 atomes pour les tunnels ($n_F + n_O + n_{\square} = 2$, avec $\square =$ lacune).

Les britholites frittées analysées sont considérées comme des cristaux de même composition moyenne initiale, semblable à celles données dans la bibliographie pour une britholite monosilicatée vierge (**Boyer 98, Carpena 01**). Ces valeurs de référence, ainsi que les formules structurales déduites des mesures sur les britholites irradiées, sont consignées dans le Tableau II-8. Les résultats présentés dans ce tableau correspondent à des moyennes réalisées sur au moins 5 points d'analyse et le calcul de l'énergie déposée a été fait en tenant compte d'une profondeur approximative d'analyse de la microsonde de 2 μm . Les rapports moyens Me/X (rapport entre le nombre d'atome en site cationique et le nombre de tétraèdres silicates et phosphates, cf I.2.A.2.) et Nd/Si sont calculés à partir de la moyenne de toutes les mesures utilisées pour le calcul de la formule structurale.

Au vu de ces résultats, deux remarques peuvent être faites, une exception concernant l'irradiation avec les ions Ge :

- * les valeurs du rapport Me/X correspondent bien à des structures apatitiques (rapport théorique = 1,67) et confirment que celles-ci ont été conservées après irradiation,
- * la quasi-totalité des échantillons présente une stœchiométrie proche de celles de référence en ce qui concerne les sites cationiques et les sites anioniques tétraédriques.

En outre, plusieurs échantillons présentent un déficit plus ou moins grand en néodyme. Celui-ci est particulièrement important sur l'échantillon irradié avec des ions Ge. Dans le cas de l'échantillon irradié avec des ions Kr à 0,5 MeV.u⁻¹, cette perte est de l'ordre de grandeur des incertitudes expérimentales. De la même façon, plusieurs analyses révèlent une perte de fluor dans la stœchiométrie des britholites. Ces écarts sont plus significatifs que ceux observés sur le néodyme et sont particulièrement importants dans le cas des ions Ge, où le fluor a complètement disparu de la composition apatitique analysée.

Ion	⁴⁸ Ca	⁴⁸ Ca	⁴⁸ Ca	⁷⁸ Kr	⁷⁸ Kr	Références		⁷⁴ Ge
						Poudres [1]	Monocristal [1,2]	
Energie (MeV.u ⁻¹)	4,1	8,9	1,7	1,1	0,5	0	0	5
dE/dx (keV.nm ⁻¹)	5,9	4,2	7,6	13,7	10,7	0	0	10,7
Taux d'amorphisation (%)	50	50	70	90	70	0	0	95
Energie déposée sur 2 μm (MeV)	11,9	8,5	16,6	26,3	18,6	0	0	21,7
Me/X	1,67	1,67	1,67	1,67	1,64	1,65	1,67	1,60
Nd/Si	1,04	1,02	1,14	1,00	1,10	0,83	1,09	0,52
Ca+Nd	10,00	10,00	10,00	10,00	9,91	9,89	10,00	9,64
Ca	9,06	9,11	9,02	8,74	9,11	9,00	9,02	9,30
Nd	0,94	0,89	0,98	1,26	0,80	0,89	0,98	0,34
PO ₄	5,10	5,13	5,14	4,74	5,30	4,93	5,10	5,36
SiO ₄	0,90	0,87	0,86	1,26	0,73	1,07	0,90	0,65
F	1,86	1,34	1,85	1,70	1,30	1,29	1,53	0
O tunnel	0,08	0,33	0,13	0,14	0,25	0,15	0,27	0,5
lacunes	0,06	0,33	0,02	0,16	0,45	0,56	0,20	1,5

Tableau II-8 : Formules structurales obtenues par microsonde électronique pour 6 britholites irradiées avec des ions Kr, Ca et Ge. Les formules structurales des échantillons vierges sont extraites de la bibliographie ([1] : Carpena 01, [2] : Boyer 98), la teneur en fluor étant sans doute sous-estimée et les lacunes surestimées.

Le fluor, élément le plus labile dans la structure, peut être considéré comme un bon indicateur de l'endommagement des britholites. Pour une grande partie des analyses, les faibles variations observées dans la stœchiométrie tendent à montrer qu'aucun des échantillons étudiés ne reproduit le même phénomène qu'avec l'irradiation aux ions Ge.

Ces résultats ont été complétés par des observations en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sur les échantillons de britholite irradiées analysées en microsonde, pour définir plus précisément l'état de surface du matériau endommagé. Le MEB révèle différents « aspects » de surface selon les échantillons (Photo II-3). En effet, alors que la plupart des échantillons ont des états de surface évoquant une recristallisation, les images enregistrées sur l'échantillon irradié avec des ions Kr de 0,5 MeV.u⁻¹ laissent supposer une structure amorphe. Ces observations en microscopie électronique ont été complétées par des nouvelles analyses en microsonde électronique (EDS), dont les résultats rejoignent globalement les résultats précédents. La synthèse des observations MEB et microsonde est présentée dans le Tableau II-9 et permet de classer les différents échantillons en fonction de leur état de surface après irradiation aux ions lourds.

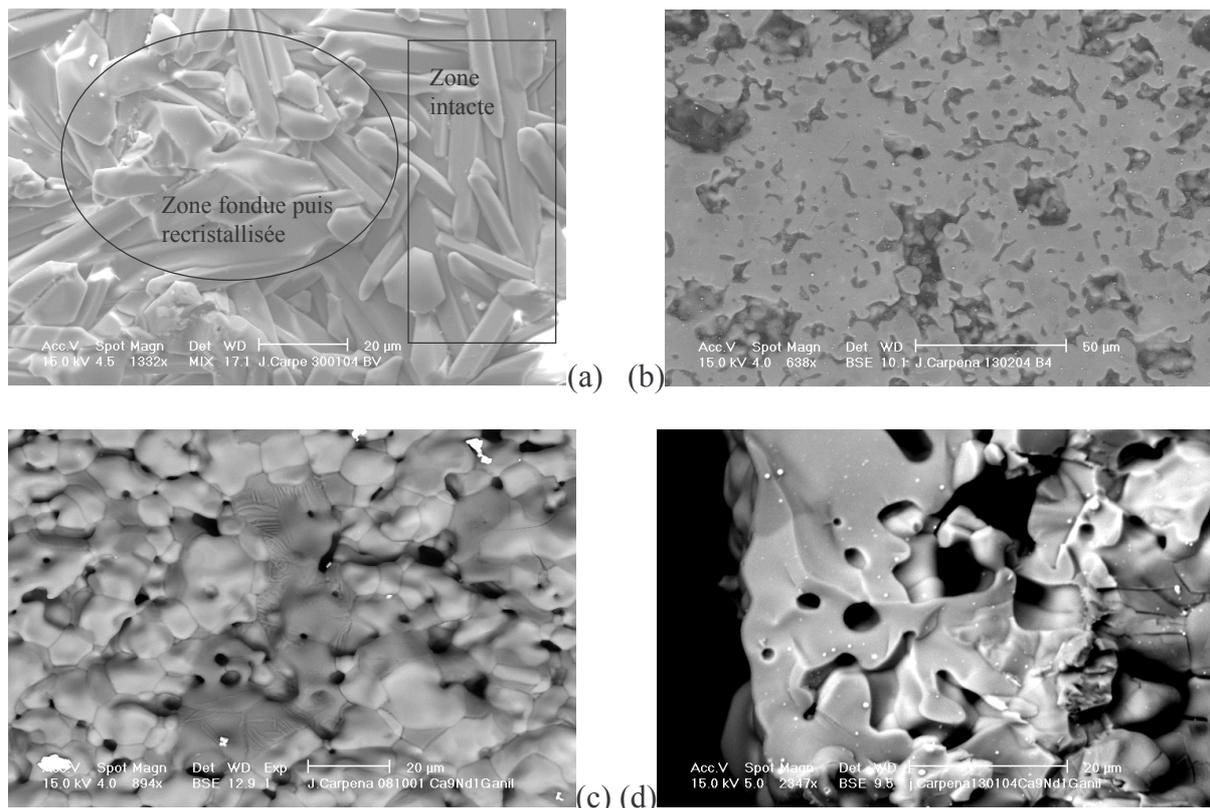


Photo II-3 : Observations MEB de la surface de différentes britholites irradiées (Carpena XX). Les clichés représentent respectivement : (a) échantillon ^{48}Ca endommagé de façon hétérogène (zones recristallisées et zones intactes), (b) échantillon ^{78}Kr dont la surface est amorphe, (c) échantillon ^{74}Ge recristallisé et (d) vue en coupe de l'échantillon ^{74}Ge où l'endommagement correspond approximativement au parcours des ions.

Ion	^{48}Ca	^{48}Ca	^{48}Ca	^{78}Kr	^{74}Ge
Energie (MeV.u ⁻¹)	4,1	8,9	1,7	0,5	5
dE/dx (keV.nm ⁻¹)	5,9	4,2	7,6	10,7	10,7
Taux d'amorphisation (%)	50	50	70	70	95
Energie déposée sur 2 µm (MeV)	11,9	8,5	16,6	18,6	21,7
Etat après irradiation	Recr.	Recr.	Recr. et Int.	Amorphe	Recristallisé (surface) et intact (profondeur)
Microsonde (perte élémentaire)	Non	Fluor	Non (Int.), F (Recr.)	F et peu de Nd	Non (Int.), F en totalité et Nd (Recr.)

Tableau II-9 : Conditions énergétiques d'irradiation, état de surface des échantillons observés au MEB et synthèse des pertes élémentaires mesurées lors des analyses réalisées en microsonde électronique (WDS, EDS). Les abréviations utilisées sont Int. pour les zones intactes et Recr. pour les zones recristallisées.

En premier lieu, il faut souligner que la détection de nouvelles phases n'a été réalisée que dans le cas de l'irradiation avec des ions Ge. Le départ de fluor et de néodyme de la structure de la britholite oriente dans ce cas la composition vers une « séparation de phase » : une apatite phosphocalcique (sans Si, Nd et F) et un composé à plus faible valeur de Me/X (certainement le phosphate tricalcique avec $Me/X = 1,5$), ce qui peut expliquer la valeur moyenne de 1,60 obtenue par WDS sur cet échantillon. Toutefois, des analyses complémentaires sur un diffractomètre $\theta/2\theta$ ex situ (Phillips X'pert MPD), possédant une résolution supérieure au dispositif CHEXPIR, ne révèlent aucune raie supplémentaire de diffraction pouvant être indexée dans une autre phase cristalline. Cette mesure laisse donc penser que le phosphate tricalcique n'est pas présent en quantité suffisante pour être observé en diffraction X. De plus, la profondeur d'analyse en DRX (environ $5\mu\text{m}$) laisse supposer que l'apparition de nouvelles phases ne se fait qu'en surface. D'autre part, une analyse en coupe de cet échantillon a été réalisée par MEB et EDS et a permis de voir que, sous une zone perturbée de dimension semblable au parcours des ions (environ $38\mu\text{m}$) où le manque de fluor dans la composition de l'apatite est significatif, la « structure » et la stœchiométrie de la britholite sont conservées (Photo II-3).

En second lieu, bien qu'aucune corrélation directe ne puisse être observée entre les états de surface, les déficits élémentaires et les conditions d'irradiation, il convient de souligner que les changements les plus importants sont induits lorsque l'énergie déposée est la plus grande. Ainsi, avec l'augmentation du TEL (et donc de l'énergie déposée), le constat suivant peut être dressé : les échantillons recristallisent sans perte de composition, puis perdent lors de la recristallisation en partie puis en totalité le fluor et le néodyme. Toutefois, cette étude demande à être approfondie, notamment pour expliquer le comportement des deux échantillons irradiés avec une valeur de TEL de $10,7\text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$. En effet, l'échantillon irradié avec les ions Ge semble recristallisé en perdant la composition britholite, mais il ne reste que très peu de pics de diffraction sur les diffractogrammes enregistrés sur CHEXPIR (taux d'endommagement de 95 % environ). En opposition, l'échantillon irradié avec les ions Kr semble amorphe, mais la composition initiale et les pics de diffraction sont encore présents en partie (taux d'endommagement de 70 % environ). Concernant ce dernier échantillon, l'apparition de la phase amorphe peut être liée au faible régime de vitesse de l'irradiation, générant une densité de défauts plus importante. Enfin, il n'est pas impossible que les phases observées au MEB soient des phases métamictes, le matériau perdant son ordre cristallin mais gardant une forme « cristallisée » en surface.

Texture des échantillons

Un dispositif de diffraction X ex situ nous a permis de réaliser des figures de pôles, afin de suivre l'influence de l'irradiation sur la texture du matériau. Cette technique permet en effet de connaître l'orientation préférentielle d'une famille de plans dans l'espace et ainsi de mettre en lumière une éventuelle anisotropie tridimensionnelle de la britholite. Les acquisitions se font sur un diffractomètre X, sur lequel un goniomètre permet le mouvement selon deux axes de rotation. Plusieurs figures différentes ont ainsi été réalisées sur le plan de diffraction (211) pour un même échantillon vierge et irradié avec des ions Kr de 39 MeV à une fluence de $4\cdot 10^{12}\text{ cm}^{-2}$, comme le montre la Figure II-20.

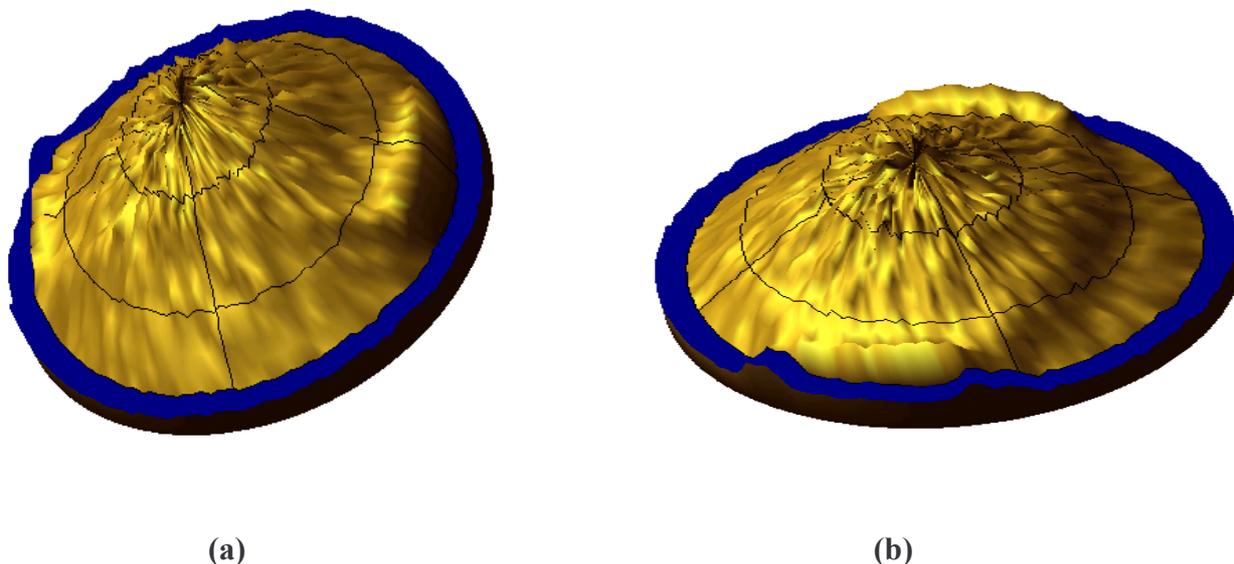


Figure II-20 : Figures de pôles réalisées sur le plan (211) pour un échantillon de britholite monosilicatée vierge (a) et irradié (b) avec des ions Kr de 39 MeV à $4.10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

Ces figures ne mettent pas en évidence de plans favorisés et sont donc caractéristiques de l'isotropie dans la structure cristalline. Elles confirment en outre que toutes les orientations cristallines sont présentes dans le matériau vierge. La similitude entre les figures de pôles correspondant aux échantillons vierge et irradié indique une absence de texture dans les échantillons de britholite avant irradiation et exclut tout phénomène d'orientation préférentielle induit par une éventuelle recristallisation sous irradiation. Ce résultat est cohérent avec le fait que tous les pics de diffraction réagissent globalement de la même manière avec l'augmentation de la fluence. En outre, cette absence de texture laisse entière la question relative aux variations d'intensité observées sur certains échantillons. Néanmoins, il faut noter que ce résultat a été obtenu sur un échantillon et que la généralisation de ce comportement a été faite en prenant l'hypothèse d'un lot homogène d'échantillons. De même, les figures de pôles ont été réalisées sur le plan le plus intense (211), mais nécessiteraient des acquisitions sur d'autres plans afin d'obtenir une fonction de texture complète pour l'échantillon analysé.

Quantification complémentaire de l'endommagement

Les techniques de photoluminescence laser et de spectroscopie Raman ont été utilisées pour obtenir des renseignements complémentaires en terme de « quantification » de l'endommagement des britholites irradiées aux ions lourds. La photoluminescence laser permet d'accéder à l'étude de l'environnement électronique de certains éléments (ions luminescents) dans les structures cristallines et, par voie de conséquence, à la symétrie de sites de ces ions. Cet environnement aura une influence sur la localisation de cet élément selon la coordination du site, les énergies de liaison engendrées avec les premiers voisins, son encombrement stérique et son électronégativité. Elle permet, en outre, l'identification des centres luminescents et des états de valence. La spectroscopie Raman, quant à elle, permet d'accéder à l'environnement cristallin, au travers des modes de vibration du réseau après absorption de l'énergie apportée par le laser. De telles études de luminescence ont déjà été réalisées concernant la localisation de terres rares dans des britholites (Boyer 98, 00, El Ouenzerfi 03b) ou des apatites naturelles (Reisfeld 96), en utilisant généralement l'euprimum trivalent comme sonde locale. Dans notre cas, nous utiliserons les propriétés de luminescence du néodyme trivalent.

Les références bibliographiques sur l'irradiation de divers matériaux par des méthodes de luminescence et de spectroscopie Raman mettent notamment en évidence la possibilité de caractériser l'endommagement en suivant l'évolution de plusieurs paramètres représentatifs de la quantité de défauts accumulés dans le matériau. Il est à noter que les résultats issus de ces évolutions ne sont généralement pas quantitatifs. On peut citer comme exemple :

- Luminescence : largeur à mi-hauteur, (Nychka 01), intensité relative (Jussieu 02, Seydoux 02, Nakazawa 03, Grigonis 03), aire relative (Nychka 01),
- Raman : largeur à mi-hauteur (Jussieu 02, Seydoux 02).

Les conditions expérimentales principales utilisées dans notre étude pour les deux techniques sont résumées dans le Tableau II-10.

	Laser excitateur	λ (nm)	Monochromateur (réseau)	Durée d'acquisition (s)	Divers
Luminescence	YAG : Nd, pulsé, 10 Hz	532 (vert)	400 ou 1200 lignes	10 ou 20	Delay de 200 ns et 100 μ s
Raman	Ar ⁺ (250mW)	514,5 (vert)	1800 lignes	120 s(I) 60 s (NI)	Acquisition entre 100 et 1200 cm^{-1}

Tableau II-10 : Conditions expérimentales utilisées pour les expériences réalisées en photoluminescence laser résolue en temps et en microRaman.

Pour les expériences de photoluminescence, un étalonnage des pics dus à l'ion Nd³⁺ a été réalisé avec une fluoroapatite dopée au néodyme à 2 %. La largeur de la fenêtre d'analyse nous permet de suivre plusieurs pics attribués au néodyme (à environ 858, 875,5 et 886 nm), pour la transition ⁴F_{3/2}-⁴I_{9/2}. Il est à noter que le détecteur connaît une chute d'efficacité à partir de 850 nm, soit dans la zone correspondant aux pics du Nd. De ce fait, nous nous intéresserons à l'évolution relative des largeurs de pics et non à celle des intensités relatives, car la chute d'efficacité ne peut être quantifiée. Enfin, en faisant varier la valeur du delay, il a été mis en évidence deux points particuliers :

- un décalage du zéro de 200 ns, dû sans doute au temps de mesure de l'électronique. Avant ce laps de temps, les impulsions du faisceau laser sont encore observables,
- la présence d'au moins deux types de transitions pour Nd³⁺ dans la britholite, seule l'intensité du pic à 875,5 nm diminuant avec un delay de 100 μ s.

Concernant la spectroscopie Raman, un étalonnage identique au précédent a été réalisé. De plus, la résolution et l'intensité étant moins importantes sur la face irradiée, les acquisitions ont été réalisées pour celle-ci sur un temps plus long que pour la face non-irradiée. Les spectres présentent plusieurs pics, attribuables aux vibrations des groupes phosphates et silicates, mais aussi quelques pics "lasers", pics parasites fins se situant toujours à la même position. Le pic le plus intéressant à suivre, largement plus intense que les autres, est attribué à PO₄ et se situe à environ 959-960 cm^{-1} (ν_1). Enfin, concernant les deux techniques d'analyse, il est nécessaire de noter que la forte concentration en néodyme (presque 13 % en masse) peut entraîner la réabsorption d'une partie du signal par le matériau (quenching).

La chute d'efficacité du détecteur dans la zone d'intérêt ne permet de suivre que l'évolution des positions et des largeurs de pics sur les spectres de photoluminescence induite par laser. Les résultats issus de cette technique indiquent qualitativement que l'irradiation n'implique pas de décalage des pics, donc pas de changement de site pour Nd, mais implique uniquement un élargissement de ceux-ci, reflet d'une augmentation du nombre de défauts dans la structure, modifiant statistiquement et continûment l'environnement de Nd.

Toutefois, il serait intéressant de relier l'effet observé de disparition d'un pic avec l'augmentation du delay à un environnement structural précis. Cependant, ceci nécessitera l'emploi d'une fenêtre d'analyse modifiée.

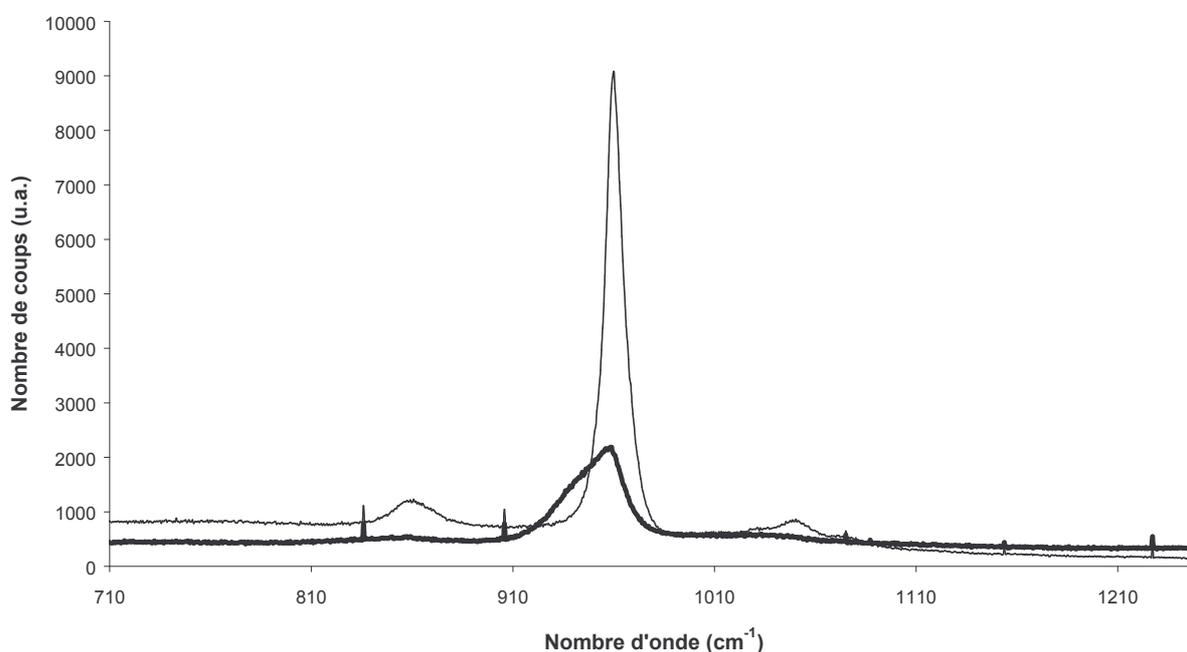


Figure II-21 : Comparaison des spectres Raman obtenus dans les mêmes conditions expérimentales sur les deux faces d'un échantillon irradié avec des ions Ca à 4,1 MeV.u⁻¹. Le trait le plus fin correspond à la face vierge et le trait épais à la face irradiée.

Les analyses réalisées en spectroscopie Raman corroborent les résultats obtenus en photoluminescence, puisqu'un élargissement des pics est observé, comme le montre à titre d'exemple la Figure II-21 sur le pic ν_1 situé à 959 cm⁻¹. Toutefois, cet élargissement, pouvant atteindre pour certains pics un facteur 4 à 5 entre les faces vierges et irradiées d'un échantillon n'est pas directement corrélé quantitativement avec un paramètre tel que l'énergie déposée. Il faut par ailleurs noter que les valeurs de largeur à mi-hauteur varient avec la position et la profondeur d'analyse, ce qui peut induire des incertitudes de mesure supplémentaires dues au positionnement des échantillons. Enfin, les observations sur l'élargissement sont complétées par l'analyse des spectres, qui montre que l'aire des pics augmente globalement avec l'irradiation, alors que l'intensité diminue, pouvant atteindre 20 % de l'intensité initiale (Figure II-21).

Les différentes techniques et les résultats présentés ici ont permis de caractériser plus précisément l'endommagement et les phénomènes induits par l'irradiation dans les britholites monosilicatées. Parallèlement à cette étude, des résultats complémentaires ont été obtenus sur le comportement sous irradiation des fluoroapatites phosphocalciques de Durango, analogues naturels de ce matériau. Cette double étude vise à mettre en regard les résultats obtenus sur l'endommagement des deux matériaux, afin de pouvoir extrapoler le comportement des fluoroapatites aux britholites, notamment en ce qui concerne les études de dissolution.

II.2.B Etude de l'endommagement des fluoroapatites

L'étude de l'endommagement par ions lourds de monocristaux de fluoroapatites phosphocalciques naturelles a également été réalisée. Cette étude permet de comparer les comportements sous irradiation de ces deux matériaux apatitiques, de structure (monocristaux naturels et polycristaux synthétiques frittés) et de nature (avec ou sans présence de groupes silicates) différentes. Les similitudes et les différences de comportement observées doivent nous permettre de valider ou non l'approche naturaliste, en considérant que la fluoroapatite de Durango est un analogue naturel correct de la britholite d'intérêt nucléaire.

II.2.B.1 Dispositif et Conditions d'irradiation.

A l'instar des britholites monosilicatées dont les résultats ont été présentés précédemment, des échantillons monocristallins de fluoroapatites de Durango ont été irradiés sur la SME du GANIL par des ions ^{78}Kr et ^{86}Kr . Les caractéristiques du faisceau d'irradiation ont été détaillées dans le paragraphe II.2.A.1.. Les irradiations réalisées font suite à des études similaires réalisées dans un objectif géochronologique et dont les résultats principaux ont été décrits au premier chapitre (Villa 97, 99, 00). Le domaine énergétique d'irradiation recouvre celui de cette précédente étude, comme le montre le Tableau II-11.

Ion	^{86}Kr	^{86}Kr	^{78}Kr	^{86}Kr	^{86}Kr
Energie ($\text{MeV}\cdot\text{u}^{-1}$)	0,1	0,2	6,3	0,7	1,8
Energie (MeV)	8,6	17,2	491,4	60,2	154,8
dE/dx total ($\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$)	4,5*	8*	11,7	12*	14,1*
Elec/nucl	16	39	1193	189	500
<TEL> ($\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$)	3,07	3,74	11,7	6,92	9,68
Régime de vitesse	Bas	Bas	Haut	Bas	Haut
R_p (μm)	2,8	4,6	42	8,7	16

Tableau II-11 : Récapitulatif des conditions d'irradiation utilisées sur la SME du GANIL pour les fluoroapatites de Durango. Les données marquées par (*) correspondent à des conditions déjà utilisées précédemment (Villa 97, 99, 00). Les différents paramètres sont définis de façon identique à ceux du Tableau II-2. La RBS canalisée étant une technique de caractérisation sur une faible profondeur par rapport au parcours, les valeurs des énergies déposées en volume n'ont pas été indiquées.

De la même façon que pour les britholites, des écrans d'aluminium ont permis de dégrader le faisceau incident pour obtenir les énergies souhaitées, impliquant des incertitudes du même ordre de grandeur. Les irradiations ont été réalisées avec un angle de 10° par rapport à l'incidence normale, afin d'éviter la canalisation des particules incidentes. Par ailleurs, les échantillons ont été masqués sur une partie de leurs surfaces par un écran d'aluminium d'épaisseur millimétrique pour conserver un matériau vierge de référence lors de l'analyse en RBS canalisée (voir Photo II-4).

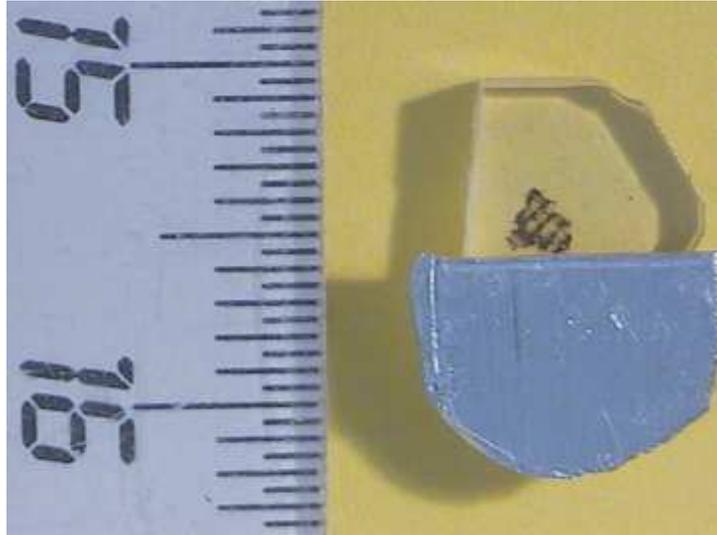


Photo II-4 : Echantillon de fluoroapatite de Durango $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ avant irradiation.

Les fluences d'irradiation utilisées, de 10^{11} à $6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, ont été choisies dans le but d'obtenir une fraction d'endommagement assez importante pour permettre l'observation par RBS canalisée.

Comme dans le cas des britholites, les valeurs de ralentissement sont situées majoritairement dans le régime de pouvoir d'arrêt électronique. Ainsi, de la même façon, l'accumulation de désordre induit par ionisation dans le matériau va conduire à son amorphisation progressive. La Figure II-22 regroupe ainsi les différents points d'analyse utilisés.

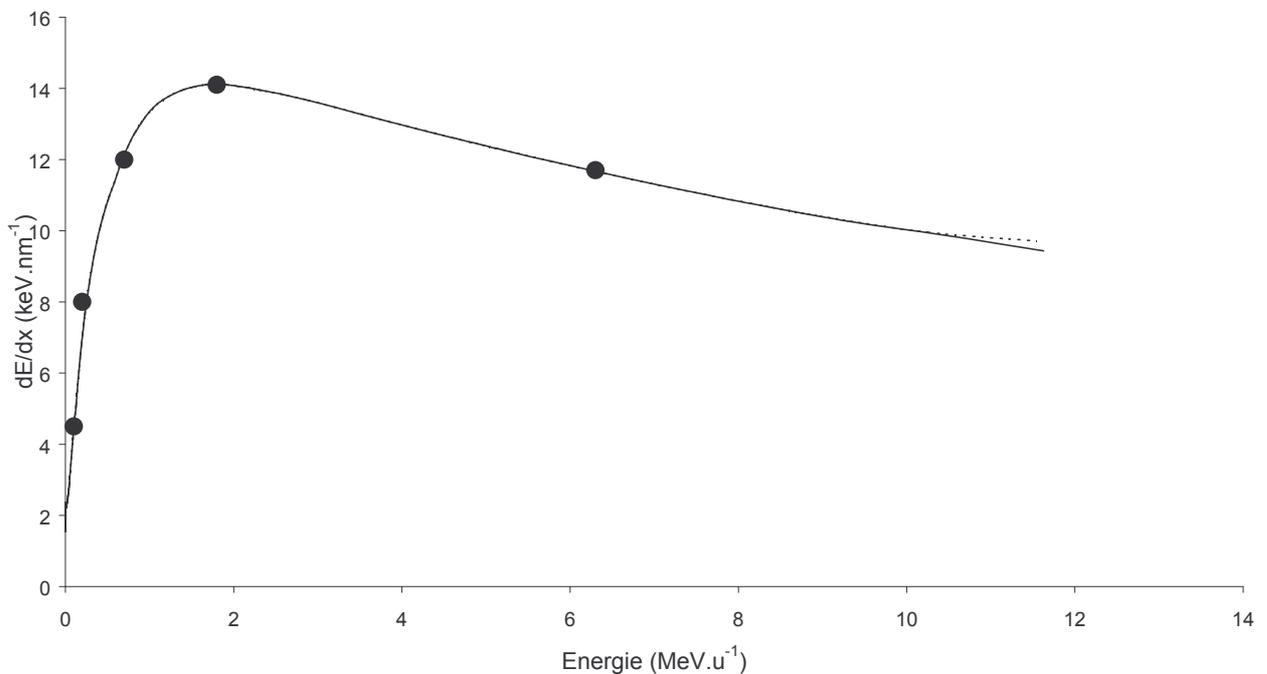


Figure II-22 : Evolution du dépôt d'énergie par unité de parcours en fonction de l'énergie de l'ion incident pour les ions utilisés lors des différentes irradiations de fluoroapatites de Durango. Les évolutions sont quasiment superposées pour les ions ^{86}Kr (trait plein) et ^{78}Kr (pointillés) (d'après Ziegler 00).

On peut constater que 3 conditions d'irradiation correspondent au régime des basses vitesses et donc à des domaines d'importantes variations de la perte d'énergie. Toutefois, les conditions d'analyse utilisées pour la RBS impliquent de ne s'intéresser qu'aux premiers nanomètres du matériau. De ce fait, et vu la faible valeur de la profondeur d'analyse devant le parcours, la perte d'énergie pourra être considérée comme constante. Les deux objectifs principaux de cette quantification de l'endommagement des fluoroapatites seront donc :

- la confirmation de la dépendance de l'endommagement vis-à-vis du dépôt d'énergie à l'entrée du matériau, préalablement mise en évidence,
- l'observation éventuelle d'un effet de vitesse de l'ion incident.

II.2.B.2 Etude en RBS canalisée

La spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) canalisée permet de déterminer l'endommagement surfacique de monocristaux de fluoroapatite. Cette technique consiste à bombarder un cristal par un faisceau d'atomes He monoénergétiques chargés, puis à analyser, pour un angle de détection donné, le rendement de rétrodiffusion et la distribution énergétique des atomes rétrodiffusés, respectivement fonction du nombre et de la nature des éléments contenus dans le matériau. Il est ainsi possible d'obtenir des profils de concentrations en profondeur des éléments de la cible et, de ce fait, d'analyser des échantillons ayant subi un désordre dans leur structure.

II.2.B.2.a Rappel sur la technique de canalisation

En mode RBS canalisée (ou CRBS), le cristal à analyser est monté sur un goniomètre 3 axes, ce qui permet de faire varier son orientation pour la recherche des axes cristallins. En effet, dans un réseau cristallin, le rendement de rétrodiffusion dépend de l'orientation du faisceau incident par rapport au cristal. Ainsi, si le faisceau est aligné avec un axe cristallographique, la densité, projetée sur une surface, des atomes du cristal est faible en regard d'une orientation quelconque et par conséquent, la probabilité de rétrodiffusion est plus faible : c'est le phénomène de canalisation, qui se caractérise par un rendement minimum de rétrodiffusion χ_{\min} (de l'ordre de 10 % pour les fluoroapatites) et un demi-angle de canalisation $\psi_{1/2}$ (de l'ordre de $1,25^\circ$ pour les fluoroapatites), définis sur la Figure II-23. Dans le cas de figure de la canalisation, la majorité des particules incidentes s'engouffrent le long de l'axe cristallin.

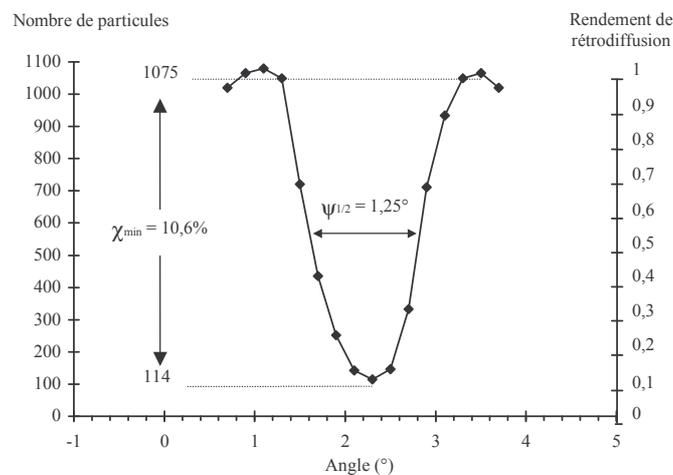


Figure II-23 : Evolution du rendement de rétrodiffusion le long de l'axe de canalisation $\langle 001 \rangle$ dans la fluoroapatite. Les deux paramètres caractéristiques de canalisation sont ici $\psi_{1/2} = 1,25^\circ$ et $\chi_{\min} = 10,6\%$ (d'après Villa 97).

Dans notre étude, l'endommagement induit par les ions lourds va entraîner la désorganisation des canaux atomiques le long des axes cristallins et ainsi rendre plus difficile la canalisation de particules incidentes, induisant une augmentation sensible du rendement de rétrodiffusion par rapport à un échantillon non irradié. A l'inverse, le recuit thermique contribuerait à la diminution de ce rendement. Expérimentalement, la procédure d'alignement d'un cristal selon un axe de canalisation utilise le fait que le centre de symétrie d'une famille de plans cristallographiques matérialise la position d'un axe de canalisation.

Le goniomètre permet une rotation de l'échantillon selon deux angles α et β dans des plans orthogonaux. L'angle β étant maintenu constant, un balayage de l'angle α est opéré sur quelques degrés, avec un pas d'incrémentation faible. Ces mesures sont ensuite réitérées en fixant l'angle α et en balayant selon β , puis en prenant l'opposé des valeurs des angles. Ce processus permet de décrire un "carré" sur un graphe de coordonnées polaires (α, β). Pour chaque orientation (α, β) ainsi définie, un comptage du nombre de particules rétrodiffusées est effectué et la position angulaire d'un plan cristallin correspondra alors à une diminution du rendement de rétrodiffusion par rapport à la ligne de base. Dans le cas de la fluoroapatite, seuls les trois plans principaux apparaissent et permettent d'obtenir, avec une précision égale au pas d'incrémentation, les coordonnées angulaires de l'axe de canalisation en positionnant sur les différents points (α, β) trois droites consécutivement séparées par un angle de 60° (Figure II-24). Ces coordonnées sont ensuite affinées par des balayages angulaires autour de la position obtenue.

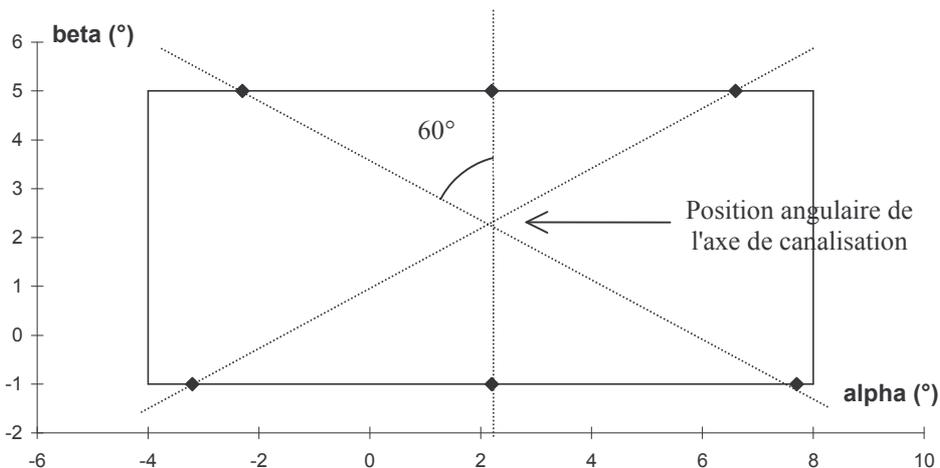


Figure II-24 : Détermination de l'axe de canalisation dans un cristal de fluoroapatite. Dans cet exemple, un balayage de l'angle α a été réalisé de -4° à $+8^\circ$ et de l'angle β de -1° à 5° . Les coordonnées angulaires des plans cristallographiques majeurs s'alignent sur trois droites, consécutivement séparées de 60° . La position de l'axe de canalisation est donnée par l'intersection des trois droites en $\alpha = +2,2^\circ$ et $\beta = +2,5^\circ$.

II.2.B.2.b Conditions expérimentales

Le faisceau utilisé dans notre cas est composé de particules $^4\text{He}^+$, accélérées jusqu'à une énergie de 1,2 MeV par un accélérateur Van de Graaf. Le faisceau est ensuite collimaté, avant de rentrer en collision avec l'échantillon dans la chambre d'analyse. La détection des particules rétrodiffusées par l'échantillon est réalisée pour cette étude avec un détecteur placé à 165° du faisceau incident et à 7 cm de la cible.

Les échantillons se présentent sous forme de monocristaux centimétriques de fluoroapatite de Durango, coupés par une scie à fil diamanté perpendiculairement à l'axe cristallographique c pour générer un plan basal (001) (voir Photo II-4). Les échantillons mesurent en moyenne 2 mm d'épaisseur. Les surfaces ont été polies avec différentes tailles de

grains d'alumine (de 5 à 0,05 μm) et les échantillons ont été recuits afin d'effacer les traces fossiles et les défauts de surface dus au. Ce recuit préliminaire améliore la transparence de l'échantillon, gain probablement lié à la migration d'espèces en substitution dans la structure.

Les données sont analysées sous la forme d'un spectre présentant le nombre de particules α rétrodiffusées en fonction de l'énergie à laquelle ces particules sont recueillies. Des acquisitions sont effectuées pour diverses conditions de dépôt d'énergie (cf Tableau II-11).

Pour chaque échantillon, après recherche de l'axe de canalisation, trois mesures du rendement de rétrodiffusion sont effectuées pour plusieurs configurations de l'échantillon :

- canalisée sur la partie non irradiée (rendement minimal de rétrodiffusion Y_C),
- canalisée sur la partie irradiée (rendement de rétrodiffusion $Y\phi$),
- aléatoire sur la partie non irradiée (rendement maximal de rétrodiffusion Y_R).

Par ailleurs, avec les conditions d'irradiation que nous avons utilisées, la profondeur maximale atteinte par les ions (cf Tableau II-11) est largement plus grande que la profondeur analysée (environ 1,3 μm au maximum, valeur calculée sur les particules alpha rétrodiffusées depuis la plus grande profondeur), comme le montre la Figure II-25. Cette configuration permet de s'affranchir de l'utilisation d'une correction de décanalisation concernant la zone « saine » située derrière la zone de défauts, correction généralement utilisée dans les expériences d'implantation (énergie totale de quelques centaines de keV) (**Holland 85, Tesmer 95**).

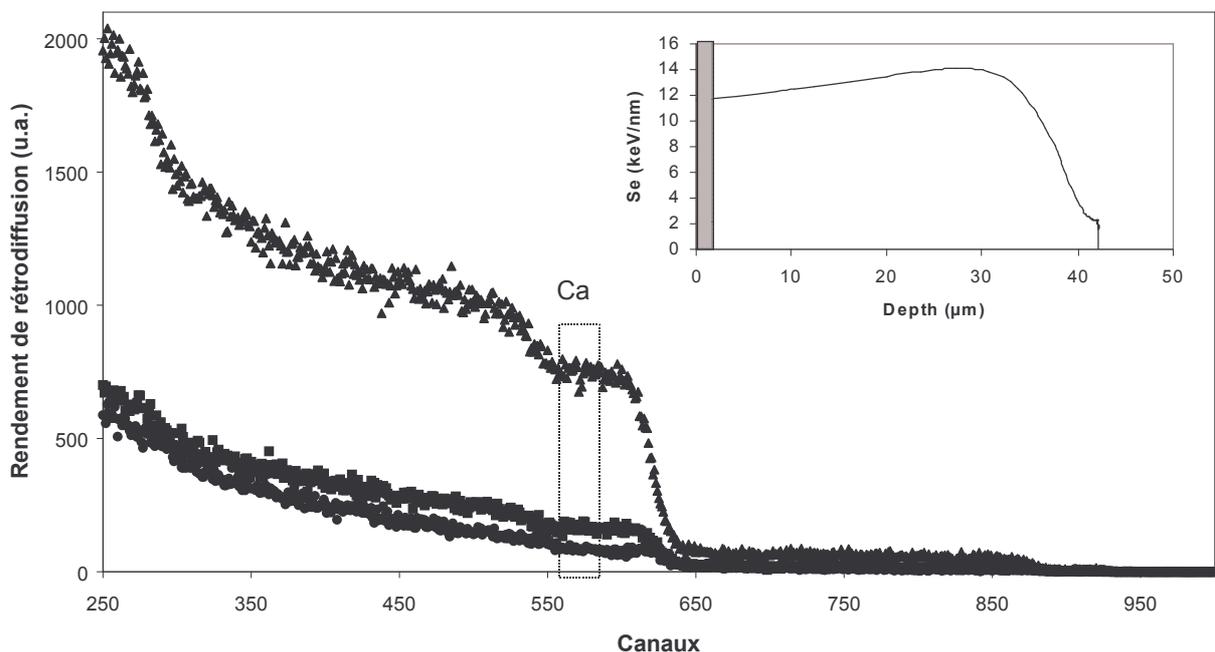


Figure II-25 : Spectres RBS d'un monocristal de fluoroapatite irradié avec des ions Kr de $6,3 \text{ MeV}\cdot\text{u}^{-1}$. Les courbes correspondent à une orientation aléatoire (triangles) et canalisée pour les zones vierge (ronds) et irradiée (carrés) de l'échantillon. Il faut noter qu'il n'y a pas de pic de surface visible sur ces spectres. La représentation schématisée (en encadré) montre la comparaison de la profondeur d'analyse (gris) et de l'évolution de la perte d'énergie en fonction de la profondeur de l'échantillon (d'après Tisserand 04).

Le calcul de la fraction d'endommagement surfacique expérimentale s'exprime alors par un rapport entre les rendements de rétrodiffusion, de même que dans de précédentes études (citons pour exemples **Meftah 93b**, **Jensen 98**, **Ramos 98**, **Villa 99, 00**, **Boccanfuso 02**), dans la formule suivante :

$$F_D = (Y\phi - Y_C)/(Y_R - Y_C) \quad (\text{II-9})$$

En outre, toutes nos mesures ont été réalisées avec une seule fluence d'irradiation. De précédentes études dans le domaine de pouvoir d'arrêt électronique (**Villa 99, 00**) ou nucléaire (**Ewing 95b**, **Weber 98**, **Soulet 00**) indiquent en effet que l'endommagement des matériaux apatitiques suit un modèle d'impact direct (**Gibbons 72**). Une exponentielle décroissante peut ainsi être utilisée pour le calcul de la section efficace d'amorphisation, de la même façon que pour les britholites.

II.2.B.2.c Principaux résultats

Les spectres typiquement obtenus, pour les différentes orientations du cristal, font apparaître 3 plateaux assez distincts pour les éléments les plus lourds (Figure II-25). La limite supérieure de ce plateau est fixée par le facteur cinématique propre à chaque élément et correspond aux rétrodiffusions faisant suite aux collisions avec les atomes de surface :

- le plateau des terres rares, qui débute pour une énergie d'environ 1,03 MeV ($K \approx 0,86$),
- le plateau correspondant aux atomes de calcium de surface ($K \approx 0,67$) et aux terres rares plus profondes, situé entre 0,7 et 0,8 MeV environ
- le dernier plateau apparent correspond au phosphore de surface ($K \approx 0,60$) et aux éléments plus lourds en profondeur, est situé entre 0,65 et 0,7 MeV environ.

L'absence de plateau pour les éléments plus légers (fluor et oxygène) résulte de la faible section efficace de rétrodiffusion pour des éléments de faible masse, ainsi que de l'addition des signaux provenant des éléments en profondeur. La technique de RBS est ainsi très efficace pour la détection d'éléments lourds dans une matrice constituée d'éléments plus légers (**Jussieu 02**). Par ailleurs, le spectre « canalisé » de la fluoroapatite non irradiée se distingue nettement du spectre « aléatoire » par une diminution du rendement de rétrodiffusion. La baisse du rendement est proportionnellement moins importante dans le domaine des basses énergies car les particules incidentes se décanalisent progressivement le long des axes de canalisation. Pour ces raisons, nous avons choisi d'intégrer les rendements de rétrodiffusion sur le plateau du calcium, où le signal n'est que peu perturbé par l'addition de signaux provenant des terres rares « profondes ». La gamme énergétique choisie sur le plateau correspond à une profondeur d'analyse située entre 60 et 100 nm environ sous la surface.

CRBS	R_p (μm)	dE/dx ($\text{keV}\cdot\text{nm}^{-1}$)	A (cm^2)	Volume (cm^3)	R_e (nm)
^{86}Kr	2,8	4,5	$(2,5 \pm 2,0) \cdot 10^{-14}$	$(5,0 \pm 4,0) \cdot 10^{-18}$	$0,9 \pm 0,3$
^{86}Kr	4,6	8	$(1,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-13}$	$(2,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-17}$	$2,0 \pm 0,4$
^{86}Kr	42	11,7	$(9,5 \pm 3,0) \cdot 10^{-13}$	$(1,9 \pm 6,0) \cdot 10^{-16}$	$5,5 \pm 0,8$
^{86}Kr	8,7	12	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-16}$	5,8
^{86}Kr	16	14,1	$(8,2 \pm 3,9) \cdot 10^{-13}$	$(1,6 \pm 7,8) \cdot 10^{-16}$	$5,1 \pm 1,1$

Tableau II-12 : Valeurs moyennes des sections efficaces obtenues par RBS canalisée pour des monocristaux de fluoroapatite irradiés avec des ions Kr et non-recuits. Les incertitudes expérimentales correspondent aux résultats extrêmes pour une même expérience. Le volume et le rayon sont calculés de façon similaire aux britholites.

Le Tableau II-12 récapitule les différentes valeurs de rayons efficaces d'amorphisation obtenues à partir des analyses RBS de monocristaux de fluoroapatite. Ces résultats confirment l'augmentation de R_e avec le pouvoir d'arrêt électronique, qui avait déjà été mise en évidence dans de précédentes études sur les fluoroapatites (Villa 97, 99, 00). La tendance générale d'augmentation des rayons efficaces rejoint les résultats obtenus par diffraction X sur les britholites.

Les conditions expérimentales utilisées, complétant des expériences préalablement réalisées, nous ont permis de mettre en évidence une dispersion des résultats pour une même valeur de dépôt d'énergie. De ce fait, les incertitudes de mesure en RBS canalisée sont plus importantes que celles relevées lors de l'étude par diffraction X. De plus, les résultats obtenus pour les irradiations à des valeurs de TEL proches de 12 keV.nm^{-1} ne permettent pas de conclure à un effet de vitesse de l'ion incident dans la fluoroapatite de Durango. Ce résultat rejoint ici encore les conclusions obtenues sur les britholites monosilicatées.

Les expériences de RBS canalisée apportent une estimation globale de l'endommagement dans le matériau. Au vu des propriétés particulières de l'apatite, l'utilisation d'un faisceau de particules alpha pour l'analyse peut provoquer le recuit d'une partie du matériau pendant l'expérience. Bien que les doses reçues soient faibles, ce phénomène de recuit sous faisceau peut entraîner de légères erreurs dans le calcul du rayon efficace.

II.2.C Comparaison de l'endommagement de deux matériaux apatitiques

Les deux techniques évoquées précédemment et mises en œuvre pour mesurer le comportement sous irradiation ont été adaptées à la structure du matériau. La Figure II-26 montre l'évolution du rayon efficace d'amorphisation pour les irradiations réalisées sur les deux matériaux de notre étude. Elle indique que les valeurs de R_e obtenues avec des valeurs proches de dépôt d'énergie dans les britholites et les fluoroapatites de Durango non recuites sont en bon accord. Par ailleurs, dans les deux cas, le paramètre principal impliqué dans l'amorphisation est le dépôt d'énergie par unité de parcours.

En considérant que le taux d'endommagement mesuré ne donne qu'une information sur une zone proche de la surface avec les deux techniques (la profondeur maximale de mesure de l'ordre de $1,3 \mu\text{m}$ en CRBS et $5 \mu\text{m}$ en DRX) et en tenant compte des incertitudes, nous pouvons conclure à un comportement proche pour les deux matériaux lors d'irradiations dans le domaine de pouvoir d'arrêt électronique. On ne retrouve pas dans cette comparaison la distinction de comportement notée pour les mêmes matériaux dans le domaine de pouvoir d'arrêt nucléaire (Soulet 00) : la britholite monosilicatée présente une section efficace sensiblement plus élevée pour des conditions d'irradiation identiques. En effet, les deux matériaux de notre étude sont uniquement différenciés par la nature des tétraèdres de la structure et la présence de silicates entraîne généralement une tenue plus faible à l'irradiation (cf : I.4.C.). Le faible écart entre les résultats dans notre cas peut être alors interprété principalement par le fait que la britholite de notre étude ne comporte qu'un seul groupe silicate par maille, ce qui n'est pas suffisant pour induire une différence nette de comportement entre les deux matériaux. Ce résultat est à compléter par des études concernant l'ensemble des compositions de la solution solide de britholite.

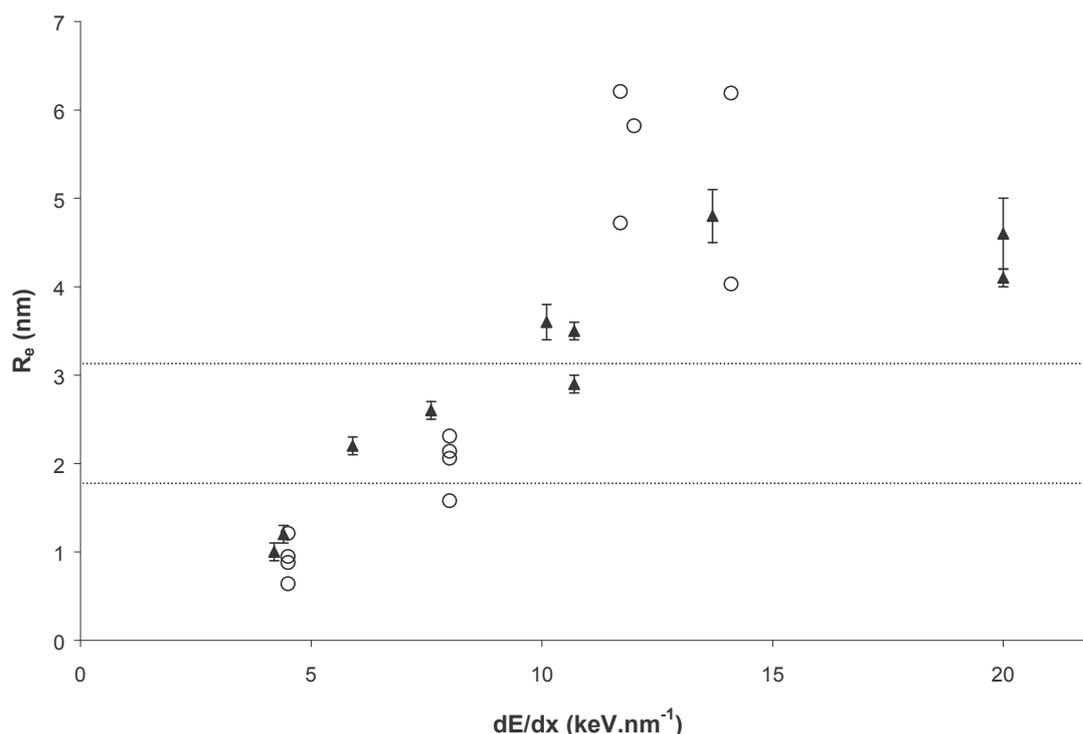


Figure II-26 : Evolution en fonction de dE/dx des valeurs de R_e obtenues par RBS canalisée sur des monocristaux de fluoroapatite irradiés par des ions Kr (cercles) et par diffraction X sur des britholites polycristallines irradiées par différents ions (triangles). La zone d'apparition de figures fragmentées est ici rappelée par des pointillés et correspond à des valeurs de R_e comprises entre 1,8 et 3,1 nm (d'après Tisserand 04).

Les résultats obtenus par les deux techniques d'analyse montrent une bonne concordance pour les pouvoirs d'arrêt situés entre 5 et 15 keV.nm^{-1} environ. Il faut toutefois souligner que, pour les plus fortes valeurs de pouvoir d'arrêt utilisées, une saturation de R_e semble apparaître concernant la britholite, alors qu'elle n'est pas mise en évidence par les résultats de RBS canalisée. L'étude de cette saturation, qui n'a pas été relevée sur d'autres matériaux, nécessite pour confirmation la poursuite des études à des valeurs supérieures de dépôt d'énergie pour les deux techniques d'analyse. Par ailleurs, si on superpose aux résultats obtenus les 3 zones de révélation précédemment définies (cf I.4.B.3.), il n'existe que quelques conditions d'irradiation pour lesquelles le rayon est situé dans la zone de non-révélabilité. Il est intéressant de noter que ces mêmes conditions correspondent aussi aux résultats situés en-dessous du seuil de percolation défini à environ 5 keV.nm^{-1} , confirmant la nécessité d'une densité minimale de défauts créés pour permettre l'observation après attaque chimique.

Comparaison avec d'autres matériaux

Il est intéressant de comparer nos résultats expérimentaux à ceux obtenus sur d'autres matériaux lors d'irradiations réalisées dans des conditions similaires. Le Tableau II-13 montre ainsi des résultats de calcul de rayon efficace utilisant la méthode de la loi de Poisson dans les mêmes gammes de dépôt d'énergie que pour notre étude. Ces résultats concernent un matériau amorphisable (YIG) et un matériau « non-amorphisable » (CaF_2). Les techniques d'analyse utilisées sont :

- pour le YIG : RBS associée à la canalisation (**Meftah 93c**),
- pour le CaF_2 : différentes méthodes conduisant à la mesure de la section efficace d'endommagement (profilométrie, CRBS, diffraction X-CHEXPIR) (**Boccanfuso 01**).

Britholite		Fluoroapatite		YIG		CaF ₂	
dE/dx (keV.nm ⁻¹)	Re (nm)	dE/dx (keV.nm ⁻¹)	Re (nm)	dE/dx (keV.nm ⁻¹)	Re (nm)	dE/dx (keV.nm ⁻¹)	Re (nm)
Ca, 4,2 (H)	1,0 ± 0,1			F, 3,5 (B)	0,14 ± 0,03	Ar, 4,0	0
Ar, 4,4 (H)	1,2 ± 0,1	Kr, 4,5 (B)	0,9 ± 0,3	Ar, 6,2 (H)	0,14 ± 0,03	Ar, 4,8	0
Ca, 5,9 (H)	2,2 ± 0,1			S, 6,9 (B)	1,1 ± 0,1	Ar, 5,6	1 ± 0,3
Ca, 7,6 (H)	2,6 ± 0,1	Kr, 8 (B)	2,0 ± 0,4	Kr, 7,8 (H)	0,56 ± 0,06	Ni, 9,7	3 ± 0,5
Kr, 10,1	3,6 ± 0,2			Kr, 9,4 (H)	0,86 ± 0,10	Ni, 10,2	3 ± 0,5
Ge, 10,7 (H)	3,5 ± 0,1	Kr, 11,7 (H)	5,5 ± 0,8	Kr, 11 (H)	1,3 ± 0,2	Ni, 10,4	2,5 ± 0,5
Kr, 10,7 (B)	2,9 ± 0,1	Kr, 12 (B)	5,8	Cu, 13 (B)	4,3 ± 0,4	Cu, 10,4	2,5 ± 0,5
Kr, 13,7	4,8 ± 0,3	Kr, 14,1 (H)	5,1 ± 1,1	Kr, 13 (H)	2,0 ± 0,4	Ge, 11,1	5 ± 0,5
Xe, 20 (H)	4,1 ± 0,1			Xe, 19 (B)	4,6 ± 0,4	Kr, 13,1	4 ± 0,6
	4,6 ± 0,4			Xe, 20 (H)	3,7 ± 0,2	Xe, 19,5	5,5 ± 0,6
Seuils estimés de création des défauts (keV.nm ⁻¹)							
3 à 4 (DRX)		3 à 4 (CRBS)		3 (CRBS, (B))		5 (techniques diverses)	

Tableau II-13 : Comparaison des rayons efficaces d'endommagement de divers matériaux selon la valeur du dépôt d'énergie dE/dx et comparaison des estimations concernant les seuils de création de défauts. Les notations (B) et (H) correspondent respectivement aux bas et haut régimes de vitesse. Les irradiations sans notation correspondent à des valeurs proches du maximum du pic de Bragg. Les rayons efficaces pour CaF₂ ont été estimés graphiquement.

Ce tableau compare les sections efficaces d'endommagement pour 4 matériaux. Celles-ci sont mesurées, pour chaque technique utilisée, à partir de courbes exponentielles ajustées à l'évolution de différentes propriétés physiques en fonction de la fluence. Ainsi, pour les expériences de profilométrie, le suivi de l'évolution de la hauteur de marche moyenne entre matériau vierge et irradié en fonction de la fluence d'irradiation mène à une valeur de section efficace.

La comparaison des résultats montre d'une façon générale que les rayons efficaces d'endommagement obtenus sont du même ordre de grandeur, pour des valeurs de dépôt d'énergie proches. On retrouve aussi cette similitude de résultat dans l'estimation du seuil de création des défauts. L'analyse particulière des résultats tend toutefois à montrer que les matériaux apatitiques sont plus facilement endommagés pour des valeurs faibles de dépôt d'énergie et ceci, quel que soit le régime de vitesse. En revanche, la "saturation" du rayon efficace, pour des valeurs de TEL proches de 20 keV.nm⁻¹ n'est pas observé pour le grenat d'yttrium fer et pour le fluorure de calcium. On notera néanmoins que le caractère ionique du fluorure de calcium implique que les défauts produits par ionisation dans ce matériau sont d'une nature différente de ceux produits dans les oxydes amorphisables et ne conduisent pas à l'amorphisation du matériau. Le grenat d'yttrium fer, matériau cristallin isolant est, quant à lui, comparable du point de vue physico-chimique avec les matériaux apatitiques.

Dans le but d'estimer les mécanismes de création de l'endommagement dans les matériaux apatitiques, nous avons fait le choix de mettre en regard nos résultats expérimentaux avec ceux issu d'une simulation numérique existante, fondée sur le modèle de la pointe thermique.

II.2.D Simulation de la création de défauts par ions lourds dans les matériaux apatitiques. Utilisation du modèle de la pointe thermique

Parmi les différents modèles théoriques de création de défauts induits par irradiation (Cf I.3.B.2), le modèle de la pointe thermique a été développé sous la forme d'une simulation informatique des effets du dépôt d'énergie des ions lourds dans les isolants. Cette simulation permet d'obtenir des informations concernant les seuils d'endommagement par ralentissement électronique, l'effet de vitesse ou encore le sputtering. La résolution numérique de ce modèle montre, pour un grand nombre de matériaux, un accord quantitatif avec les données expérimentales. Dans notre cas, les résultats issus de ce modèle peuvent être confrontés aux résultats expérimentaux concernant la création de défauts dans la fluoroapatite de Durango et la britholite monosilicatée, et notamment à l'évolution des rayons efficaces d'endommagement en fonction du pouvoir d'arrêt.

II.2.D.1 Principales équations régissant le modèle. Description rapide du modèle et du programme TSPIKE02 (Dufour 92, 93, Wang 94/95, Toulemonde 96, 00)

Le programme TSPIKE02 (**Tspike**) fonctionne à partir du calcul de la « température » atteinte localement par les atomes du réseau en différents points du matériau, après le passage d'un ion sur une trajectoire considérée idéalement rectiligne. Cette simulation se fonde schématiquement sur la répartition du transfert d'énergie sur les électrons du solide le long de la trajectoire de l'ion et sur les équations de diffusion de l'énergie, afin de déterminer le transfert de cette énergie aux atomes du solide et sa dispersion dans le solide. L'interaction entre atomes et électrons conduit ainsi à une large augmentation de « température » le long de la trajectoire de l'ion. En supposant une géométrie à symétrie cylindrique, l'évolution locale de la température est régie par le bilan d'énergie entre le gaz d'électrons et le réseau d'atomes, ainsi que par leur couplage. Ce système est représenté par les deux équations suivantes :

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - \frac{K_e}{\lambda^2} (T_e - T_a) + A(r, t) \quad (\text{II-10})$$

$$C_a \frac{\partial T_a}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial r} \right] + \frac{K_e}{\lambda^2} (T_e - T_a) \quad (\text{II-11})$$

où C représente la chaleur spécifique, K la conductivité thermique et T la « température » atteinte. Les indices des paramètres font référence aux deux sous-systèmes (e = électrons, a = réseau atomique). A(r,t) correspond à la densité d'énergie apportée par l'ion incident aux électrons pour un temps t et à une distance r autour de la trajectoire de l'ion. L'intégration de ce paramètre donne la valeur totale du TEL. Enfin, seul paramètre « ajustable » du modèle, λ représente le libre parcours moyen de l'interaction électron-réseau, c'est-à-dire la longueur moyenne de diffusion de l'énergie transférée aux électrons.

II.2.D.2 Conditions d'utilisation

II.2.D.2.a Détermination des paramètres du modèle

La simulation par le modèle de la pointe thermique nécessite l'introduction, comme conditions initiales, de paramètres thermodynamiques, tels que les chaleurs latentes de fusion et de sublimation, et de paramètres physiques « intrinsèques » du matériau, tels que la masse volumique des phases solides et liquides. L'absence de détermination expérimentale pour certaines données concernant notamment la britholite monosilicatée nous a mené à effectuer plusieurs approximations et extrapolations. Ainsi, les données concernant la britholite ont été, dans certains cas, prises comme égales à celles mesurées pour la fluoroapatite. De la même façon, la différence de masse volumique entre les états solide et liquide a été estimée à environ 10 %, sur la base des différences de densités fréquemment observée dans les roches entre magma (liquide) et lithosphère (solide) (**Géol**). Les valeurs finalement utilisées pour les deux matériaux sont regroupées dans le Tableau II-14.

Données concernant les matériaux	Valeurs retenues	
	Fluoroapatite	Britholite
Chaleur latente de fusion ($J.g^{-1}$)	1	1,25
Température de fusion (K)	1888	1888
Potentiel d'ionisation (eV)	10	10
Masse molaire moyenne ($g.mol^{-1}$)	24	26,4
Masses volumiques ($g.cm^{-3}$)	3,2 (sol) et 2,9 (liq)	3,4 (sol) et 3,1 (liq)
Chaleur spécifique ($J.g^{-1}.K^{-1}$)	Entre 0,75 et 1 ($2.10^{-4} T + 0,7$)	Entre 0,75 et 1 ($2.10^{-4} T + 0,7$)
Conductivité thermique ($W.cm^{-1}.K^{-1}$)	Entre 0,02 (300 K) et 0,01	Entre 0,0115 (300 K) et 0,01
Autres données		
	Valeurs retenues	
Température d'irradiation (K)	300	
Diffusivité thermique électronique ($cm^2.s^{-1}$)	2	
Chaleur spécifique électronique ($J.cm^{-3}.K^{-1}$)	1	

Tableau II-14 : Données utilisées pour la simulation par le modèle de la pointe thermique de l'interaction d'ions lourds rapides avec les matériaux apatitiques. Les valeurs numériques sont extraites de deux principales sources bibliographiques pour la fluoroapatite (Elliott 94) et la britholite (Bréguiroux 03). La chaleur spécifique et la conductivité thermique varient avec la température.

Les paramètres « expérimentaux » à intégrer dans le modèle, outre la température d'irradiation, sont l'énergie du faisceau incident (en $MeV.u^{-1}$) et la valeur de TEL à l'entrée du matériau (en $keV.Å^{-1}$). La simulation fonctionne alors par pas de temps de 10^{-18} secondes jusqu'à atteindre un temps cumulé de 10^{-10} secondes.

II.2.D.2.b Principe de calcul des rayons d'endommagement à partir des résultats du modèle

Les différentes conditions énergétiques d'irradiation ont été successivement utilisées comme données initiales dans le modèle. Celui-ci permet d'obtenir notamment, après calcul, l'évolution de la température atteinte au cours du temps par les électrons et les atomes du réseau en fonction de la distance radiale par rapport à l'axe de l'ion incident.

L'évolution de la température en fonction du temps pour les atomes du réseau est illustrée par la Figure II-27, sur laquelle est aussi indiquée la température de fusion de l'apatite. Sur cet exemple, les atomes situés à une distance inférieure ou égale à 3 nm de l'axe

de l'ion incident ont vu leur énergie dépasser l'énergie nécessaire à la fusion du matériau. En revanche, les températures atteintes, même au plus proche de l'axe de passage de l'ion, ne permettent pas de dépasser l'énergie de vaporisation du matériau.

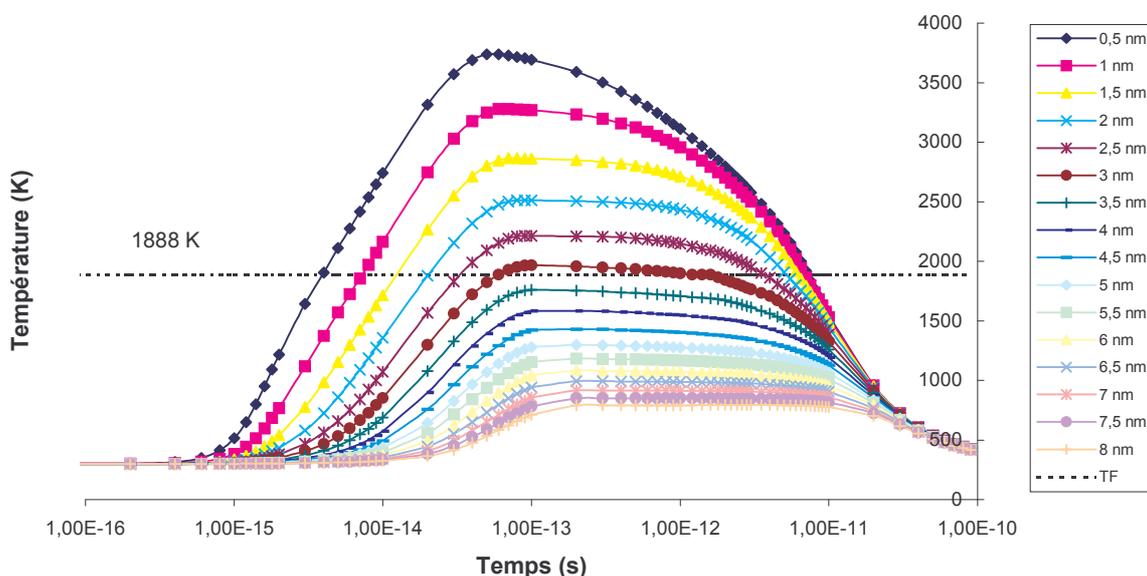


Figure II-27 : Exemple de résultat obtenu par le modèle de la pointe thermique pour une irradiation avec des ions Ca ($E = 1,7 \text{ MeV.u}^{-1}$ et $dE/dx = 7,6 \text{ keV.nm}^{-1}$). Le paramètre λ est ici égal à 4 nm. La température de vaporisation, non représentée sur le graphique, est estimée à 20000 K.

Pour chaque condition expérimentale, il est ainsi possible de relever les rayons limites correspondant aux critères de fusion et de vaporisation. Ceux-ci peuvent être considérés comme correspondant à des traces de même rayon, résultantes de la trempe rapide d'atomes « chauds » ayant dépassé les énergies nécessaires à ces changements d'état. En fonction du pouvoir d'arrêt et du matériau utilisés, nous pouvons ainsi à ce stade comparer l'évolution des rayons obtenus par le biais du modèle de la pointe thermique avec les résultats des mesures de rayons efficaces issus des expériences de RBS canalisée sur les monocristaux de fluorapatite et de diffraction X sur les britholites polycristallines.

II.2.D.2.c Ajustement du paramètre λ

Le paramètre λ représente le libre parcours moyen d'interaction électron-réseau, c'est-à-dire la distance radiale par rapport au parcours de l'ion à laquelle les électrons vont communiquer leur énergie aux atomes du réseau. Après avoir fixé les conditions initiales par l'utilisation de données thermodynamiques et physiques, λ , qui intervient dans les équations précédemment décrites (II-10) et (II-11), reste le seul paramètre ajustable du modèle.

De précédentes études concernant l'énergie de la bande interdite de divers matériaux indiquent que ce paramètre est situé autour de 4 nm pour les matériaux amorphisables, que l'on s'intéresse au critère de fusion ou au critère de vaporisation (**Boccanfuso 01**). Afin de pouvoir confronter les résultats expérimentaux avec ceux issus de la modélisation, nous avons fait varier le paramètre libre λ par pas de 0,5 nm autour de cette valeur, dans le but de connaître l'influence des variations de ce paramètre sur les résultats du modèle.

II.2.D.2.d Estimation des incertitudes

De la même façon que pour la détermination expérimentale des rayons efficaces, il est possible d'estimer l'incertitude globale sur les valeurs de rayons calculées par le modèle. En effet, les approximations faites sur les paramètres physiques et thermodynamiques peuvent avoir une influence sur le calcul numérique avec le modèle de la pointe thermique. Pour ce faire, à partir d'une valeur fixée du paramètre d'interaction λ à 3,5 nm, nous avons fait varier successivement la valeur des différents paramètres du modèle (densité, conductivité thermique, chaleur spécifique, chaleur latente de fusion), jusqu'à plusieurs ordres de grandeur pour la chaleur latente de fusion, afin de relever leur influence sur les résultats. Pour les deux matériaux, et ceci quel que soit le paramètre étudié, l'erreur induite sur le calcul du rayon est au maximum de 0,5 nm, valeur que nous considérerons comme étant l'incertitude globale sur les résultats du modèle. Cette faible incertitude globale, bien que ne démontrant pas directement la validité des approximations faites, permet en particulier de valider le choix d'avoir utilisé plusieurs données communes pour les deux matériaux apatitiques.

II.2.D.3 Comparaison avec les résultats de caractérisation de l'endommagement

II.2.D.3.a Britholite (Diffraction X)

Les résultats des calculs pour la britholite effectués par le modèle de la pointe thermique montrent un bon accord avec les rayons efficaces d'endommagement déterminés expérimentalement à partir des diagrammes de diffraction X. Comme l'illustre la Figure II-28, la meilleure corrélation est obtenue pour des valeurs de λ de 3 et 3,5 nm, dont l'ordre de grandeur est cohérent avec les observations faites concernant les matériaux amorphisables.

Notons que de légères divergences existent pour deux valeurs de dépôt d'énergie particulières : l'une correspond aux expériences permettant de mettre en lumière l'effet de vitesse de l'ion incident et l'autre aux valeurs de pouvoir d'arrêt les plus élevées.

Les valeurs de rayons déterminées par diffraction X ne mettaient pas clairement en évidence un effet de vitesse de l'ion incident (i.e., pour les 2 mesures à $10,7 \text{ keV.nm}^{-1}$). En revanche, le modèle de la pointe thermique traduit bien les différences de rayons pour les deux régimes de vitesses. Toutefois, en tenant compte des incertitudes expérimentales, une bonne corrélation peut être observée entre les résultats expérimentaux et ceux issus du modèle de la pointe thermique.

Pour le cas des valeurs de pouvoir d'arrêt élevées (20 keV.nm^{-1}), il faut utiliser une valeur de λ d'au moins 5,5 nm pour atteindre l'ordre de grandeur des rayons déterminés expérimentalement (soit 4,5 nm). Dans ce cas de figure, l'ensemble des autres valeurs données par le modèle s'en trouve diminuée et s'écarte des mesures expérimentales. Néanmoins, les résultats tendent à se rejoindre si l'on tient compte des incertitudes expérimentales et des incertitudes sur le modèle. Enfin, au vu des données bibliographiques sur l'évolution des rayons efficaces en fonction du pouvoir d'arrêt qui ne font pas état de phénomène de saturation (cf II.2.C), il est possible d'attribuer l'écart entre le modèle et les points expérimentaux à une sous-estimation des rayons et de leurs incertitudes lors des expériences d'irradiation correspondant à un dépôt d'énergie de 20 keV.nm^{-1} .

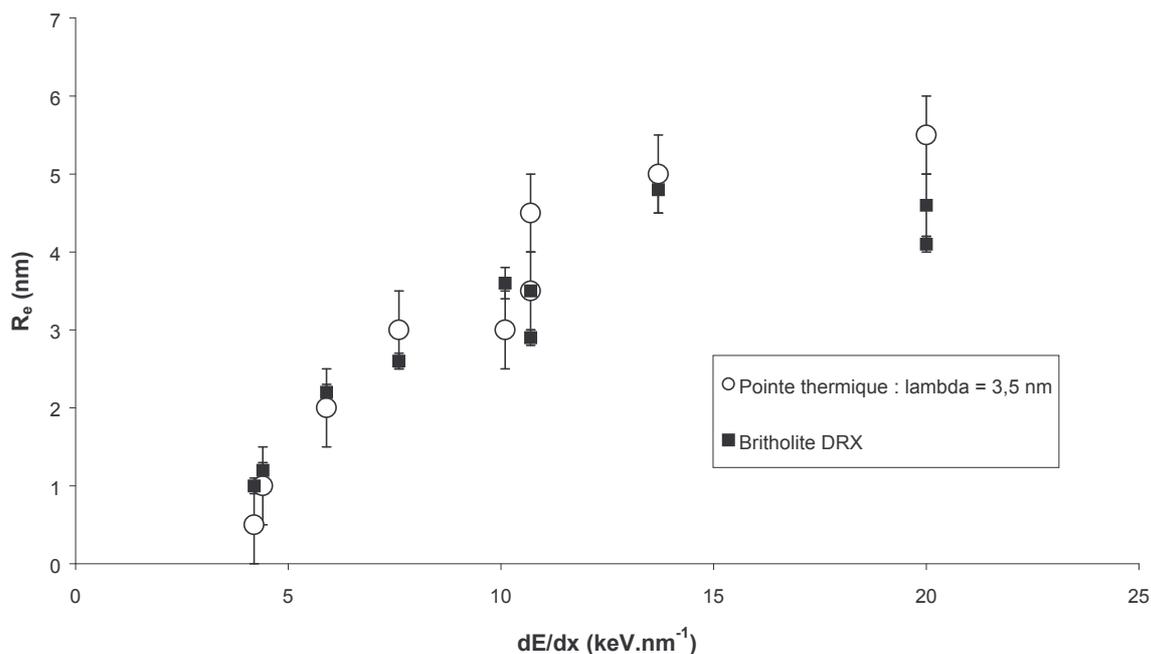


Figure II-28 : Comparaison entre les rayons efficaces d'endommagement obtenus sur les britholites par analyse des diagrammes de diffraction X et les valeurs de rayons données par le modèle de la pointe thermique. La valeur de λ est de 3,5 nanomètres. Une allure de courbe légèrement différente est obtenue en utilisant une valeur de 3 nanomètres.

Enfin, en tenant compte des incertitudes de mesures, le modèle de la pointe thermique simule correctement la tendance générale d'évolution des rayons efficaces d'endommagement dans la gamme de pouvoir d'arrêt de l'ion incident utilisée. Cette évolution permet, en extrapolant par un comportement logarithmique les points issus du modèle pour un rayon nul, de définir un seuil « théorique » de création des défauts dans la britholite. Le seuil ainsi calculé, situé entre 2,8 (pour $\lambda = 3$ nm) et 3,3 keV.nm⁻¹ (pour $\lambda = 3,5$ nm), rejoint la valeur proposée pour ce seuil à partir des résultats expérimentaux (soit 3-4 keV.nm⁻¹).

II.2.D.3.b Fluoroapatite (RBS canalisée)

Concernant les fluoroapatites naturelles de Durango, les résultats des calculs du modèle avec nos données initiales montrent un accord partiel avec l'ensemble des mesures réalisées en RBS canalisée, même en tenant compte des diverses incertitudes. En effet, en utilisant une valeur de λ moyenne semblable à celle reproduisant les résultats expérimentaux de la britholite (soit 3,5 nm), une corrélation avec les résultats de RBS n'est réellement observée que sur deux points (notamment le point expérimental à 14,1 keV.nm⁻¹), comme le montre la Figure II-29. Afin de reproduire complètement l'allure de la courbe expérimentale, il faut dans le cas des fluoroapatites utiliser une combinaison de valeurs de λ grandes (autour de 6 nm) pour les faibles pouvoirs d'arrêt et petites (autour de 0,1 nm) pour les pouvoirs d'arrêt plus élevés.

Par ailleurs, aucune bonne corrélation n'a pu être trouvée avec les points de la fluoroapatite en faisant varier les paramètres de départ et notamment la détermination de la chaleur latente de fusion. La recherche de couples (λ , chaleur latente de fusion) peut en effet permettre de corréliser les valeurs théoriques et expérimentales des rayons, à l'instar des simulations réalisées par Meftah sur SiO₂ (**Meftah 98**). Enfin, de la même façon que pour les britholites, le modèle de la pointe thermique indique des différences conséquentes dues à l'effet de vitesse de l'ion incident, ce qui n'a pas été mis en évidence expérimentalement.

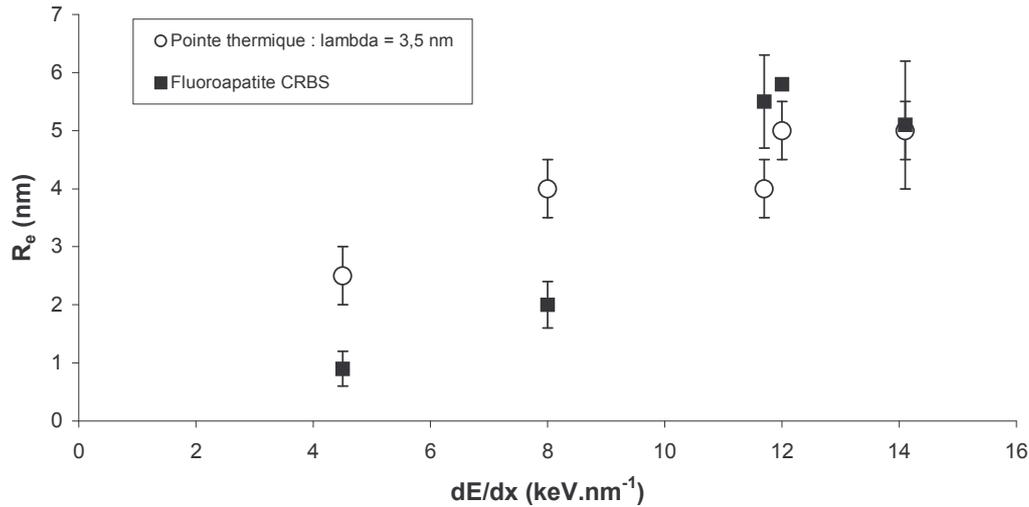


Figure II-29 : Comparaison entre les rayons efficaces d'endommagement obtenus sur les fluoroapatites de Durango par RBS canalisée et les valeurs de rayons données par le modèle de la pointe thermique. La valeur de λ est de 3,5 nanomètres.

Cet écart entre les résultats expérimentaux et les résultats numériques du modèle peut être dû en grande partie aux approximations importantes sur la détermination des rayons efficaces en RBS canalisée. Dans le domaine des faibles pouvoirs d'arrêt, la discontinuité du dépôt d'énergie dans les traces peut en effet entraîner une distribution importante dans la répartition de l'endommagement. Dans le domaine des pouvoirs d'arrêt plus élevés, comme il a été signalé pour la britholite, le phénomène de saturation observé n'est pas reproduit par le modèle qui prédit un comportement de type logarithmique. Cependant, le phénomène de saturation observé n'est peut être qu'un « problème d'échelle » que des expériences à des valeurs de pouvoirs d'arrêt beaucoup plus hautes (de l'ordre de 40-50 keV.nm⁻¹) pourraient mettre en lumière.

II.2.D.4 Analyse des résultats et conclusion

La comparaison des résultats expérimentaux obtenus en diffraction X concernant l'endommagement de la britholite avec les résultats issus du modèle de la pointe thermique, seul modèle quantitatif disponible actuellement, montre un bon accord entre simulation et expérience. La valeur du seul paramètre libre du modèle, le paramètre d'interaction électrons-réseau λ a été déterminé proche de 3,5 nanomètres, valeur en accord avec l'ordre de grandeur obtenu dans d'autres études sur les matériaux isolants. De cette façon, l'évolution expérimentale des rayons efficaces est globalement reproduite, ainsi que la valeur seuil d'endommagement par ralentissement électronique, ce qui permet de confirmer l'allure logarithmique de la courbe d'évolution des rayons. Par ailleurs, le meilleur ajustement entre les valeurs expérimentales et les valeurs du modèle est obtenu en tenant compte du critère de fusion. Ainsi, le seuil de création de défauts, déterminé théoriquement en terme de pouvoir d'arrêt autour de 3 keV.nm⁻¹, correspond à l'apparition de la fusion dans la britholite. L'endommagement peut alors être interprété comme un dépassement de l'énergie de fusion du matériau, suivi d'une trempe ultrarapide de la phase liquide ainsi générée. De ce fait, même si le temps indiqué par le modèle est très court (de l'ordre de 10⁻¹¹ secondes), les atomes peuvent être suffisamment déplacés pour qu'ils ne puissent plus retrouver leurs positions dans la structure initiale. Enfin, il est important de noter que le caractère polycristallin de la britholite n'intervient pas directement sur les résultats (les distances mises en jeu étant largement inférieures à la taille des grains), une meilleure corrélation étant obtenue avec ce matériau par rapport aux monocristaux de fluoroapatites de Durango.

II.3. Etude du recuit thermique des britholites

Les irradiations des britholites, notamment avec des ions argon, ont mis en évidence que les processus de recuit thermique sont souvent en compétition avec les processus d'endommagement. Du fait des températures que pourront connaître les matériaux en situation de stockage et de cette compétition, une étude de l'évolution de l'endommagement de britholites lors de recuits isothermes complète notre étude. La mise en évidence de la reconstruction du réseau cristallin dans les britholites préalablement irradiées est réalisée ici par le biais d'une étude structurale en diffraction X. Cette étude doit en outre permettre de suivre la guérison thermique des défauts induits par l'irradiation en fonction de la température, afin de la comparer en terme de compositions chimiques aux résultats obtenus sur les fluoroapatites.

II.3.A Conditions expérimentales

L'étude du recuit thermique des britholites a été réalisée en suivant la reconstruction structurale d'un échantillon préalablement irradié avec des ions ^{78}Kr , correspondant à un pouvoir d'arrêt d'environ $13,7 \text{ keV.nm}^{-1}$. A l'instar des effets d'endommagement dus à l'irradiation, les effets du recuit thermique peuvent être quantifiés en suivant l'évolution du rayon efficace d'endommagement et des paramètres caractéristiques des diagrammes de diffraction X. Cette étude n'a pas été réalisée sur le diffractomètre CHEXPIR, ce dispositif étant en effet dédié aux études « en ligne », simultanément aux irradiations. L'étude a donc été réalisée sur un diffractomètre ex situ (Bruker D8), au Département de Recherches sur les Matériaux Nucléaires du CEA de Valduc.

Les diagrammes de diffraction X (longueur d'onde $\lambda = 1,545 \text{ \AA}$) ont été enregistrés après des recuits thermiques isothermes à 300°C pendant des durées allant de 30 à 4700 minutes. Les caractéristiques d'irradiation de l'échantillon analysé et les conditions de recuit figurent dans le Tableau II-15.

Composition	Ion	Energie (MeV.u ⁻¹)	dE/dx (keV.nm ⁻¹)	R _p (μm)	R _e (nm) (CHEXPIR)	Taux d'endommagement (%)	
						Chexpir	D8
Ca ₉ Nd(PO ₄) ₅ (SiO ₄)F ₂	⁷⁸ Kr	1,1	13,7	10	4,8 ± 0,3	90	70
Température de recuit (°C)		300	Durées de recuit (min)		30, 60, 90, 180, 390, 4700		

Tableau II-15 : Conditions expérimentales et caractéristiques de l'échantillon utilisé pour l'étude du recuit isotherme d'une britholite préalablement irradiée avec des ions Kr. Les valeurs des taux d'endommagement sont calculées à partir des aires du pic de diffraction (211), sur les diffractogrammes respectivement enregistrés à la fin de l'irradiation (CHEXPIR) et avant le premier recuit (D8).

Le choix de la température et des durées de recuit a été réalisé à partir de considérations bibliographiques et des conditions utilisées lors d'études antérieures :

- le recuit total pour la britholite Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂ irradiée avec des particules alpha est effectif pour 24 heures et à 310°C (**Weber 98**),
- l'étude précédemment faite sur le recuit de fluoroapatites de Durango suivi en CRBS a été réalisée avec des recuits isothermes à 300°C allant de 30 à 4700 minutes, selon la valeur du pouvoir d'arrêt lors de l'irradiation (**Villa 97**). Cette étude montre notamment que le recuit sera d'autant plus rapide que la valeur de TEL à l'entrée du matériau est basse.

Nous avons ainsi opté pour des paliers de recuit similaires à ceux de cette précédente étude, ainsi que pour une valeur de pouvoir d'arrêt assez importante, de façon à pouvoir observer la reconstruction du matériau dans une gamme de temps raisonnable. La britholite utilisée dans notre étude, fluorée et possédant un groupement silicate, doit en effet donner lieu à un recuit plus rapide que l'oxybritholite pleinement silicatée et plus lent que la fluoroapatite de Durango.

Protocole expérimental

Le recuit isotherme et les analyses de diffraction X ont été réalisés avec un diffractomètre Bruker D8, permettant le fonctionnement en haute température. Les différentes étapes de recuit ont été atteintes avec un retour à la température ambiante après chaque séquence. Par ailleurs, deux types d'analyses par diffraction des rayons X ont été réalisés :

* analyses in situ : les diffractogrammes sont enregistrés sur une plage angulaire et avec un temps de comptage faibles pendant le recuit. Cette acquisition a pour seul objectif de suivre in situ les évolutions de la structure cristalline et de prévenir une cinétique trop rapide entre deux points d'analyse. La qualité des diffractogrammes est donc trop faible pour envisager une exploitation précise,

* analyses ex situ : les diffractogrammes complets de la face irradiée et de la face non irradiée sont enregistrés avec une précision importante et un temps de comptage long (plage angulaire : 10 à 55°, largeur du pas : 0,015°, temps de comptage par pas : 1s). Il semble en effet nécessaire de vérifier les effets du recuit sur la face vierge, pouvant être par exemple l'élimination de défauts de synthèse. Ces diffractogrammes vont permettre de suivre l'évolution de la structure cristalline de la britholite, avec un diagramme de diffraction de résolution adaptée à la détermination fine des paramètres de maille.

Les différences observées lors de l'irradiation concernent principalement l'intensité, l'aire et la position des pics de diffraction. Ces paramètres seront donc extraits de l'analyse des diffractogrammes afin d'autoriser la comparaison avec les expériences réalisées sur le même échantillon lors de la phase d'endommagement (**Maestro**). Comme pour l'étude de l'endommagement des britholites, l'évolution des paramètres de maille a été réalisée à partir de la variation des positions des pics, par l'utilisation d'un logiciel d'affinement de paramètres de maille à partir de la méthode des moindres carrés (**UFit**). De même, un "rayon efficace" a été défini à chaque étape de recuit à partir du rapport entre les aires des pics de diffraction en suivant une loi de Poisson. Sur ce point, il faut préciser que la référence a été mesurée sur la face non-irradiée de l'échantillon ayant aussi subi le recuit thermique, et non sur la même face comme pour les expériences de suivi de l'endommagement.

II.3.B Résultats DRX / Britholite

Diffractogrammes obtenus

Un diffractogramme a été réalisé avant le premier palier de recuit sur les faces vierge et irradiée. La Figure II-30 montre ces deux diagrammes de diffraction X, soulignant à nouveau l'influence des dégâts causés par l'irradiation sur la structure cristalline de la britholite.

Remarque : De la même façon que pour les irradiations, l'échantillon a changé de coloration lors du recuit thermique pour atteindre une teinte jaunâtre, différente de la teinte grisée après irradiation. L'apport d'énergie dans le cadre du recuit permettant aux atomes de retrouver une position stable dans le réseau cristallographique, la restructuration est ainsi susceptible de modifier la coloration. Toutefois, l'échantillon ne retrouve pas sa couleur originelle, indiquant que certains atomes n'ont pas encore retrouvé leurs positions initiales dans le réseau.

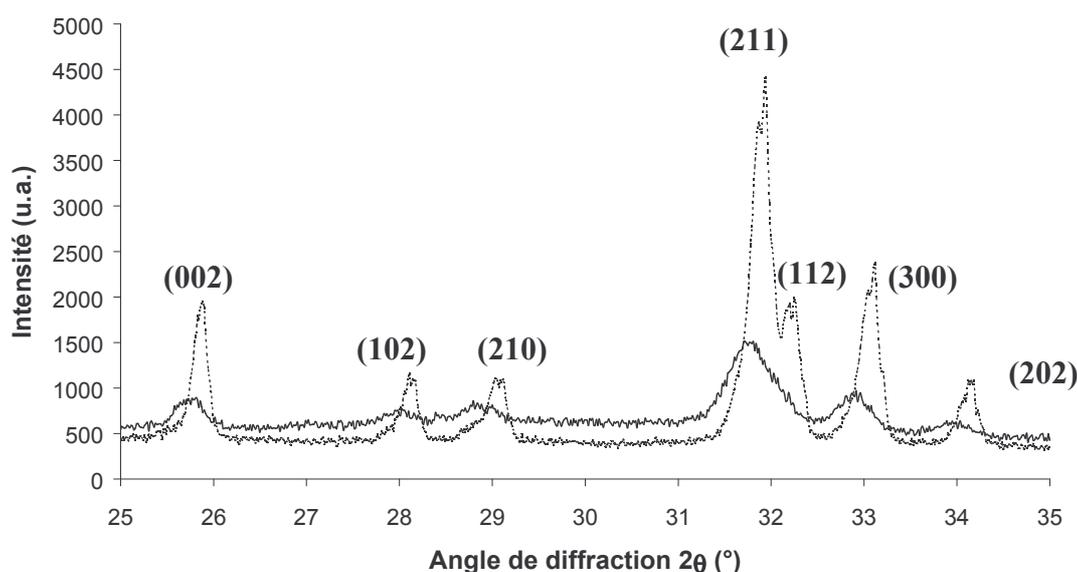


Figure II-30 : Extraits des diagrammes de diffraction X (D8) de la face irradiée (trait plein) et non irradiée (trait pointillé) de la britholite monosilicatée avant recuit (d'après Tisserand XX). Le pic le plus intense correspond au plan de diffraction (211).

Ces différences résident principalement dans l'intensité, l'aire (diminution) et la position angulaire des pics (déplacement). Toutefois, la différence de dispositif de diffraction entre l'étude d'endommagement et l'étude de recuit implique des différences notables sur les diffractogrammes, notamment dues à une meilleure résolution et des pics plus intenses dans le cas du montage ex situ (D8). Le Tableau II-16 donne ainsi, à titre de comparaison, un aperçu quantitatif des différences concernant le calcul des intensités relatives et des aires relatives pour l'échantillon au même stade d'endommagement : à la fin de l'irradiation (CHEXPIR) et avant le début du recuit (D8).

Montage	Fraction cristalline	Intensité relative
Chexpir	0,12 ± 0,02	0,23 ± 0,03
D8	0,28 ± 0,02	0,36 ± 0,03

Tableau II-16 : Valeurs des intensités et des aires relatives du pic (211) pour les deux montages de diffraction X utilisés pour l'analyse de la britholite irradiée aux ions Kr de 1,1 MeV.u⁻¹ avec une fluence de 3.10¹² cm⁻². Les aires et intensités relatives sont calculées respectivement à partir de l'échantillon avant irradiation (CHEXPIR) et de la face vierge avant recuit (D8). Les valeurs des aires relatives correspondent aux valeurs « précises » des taux d'endommagement précédemment définis.

Ces différences sont relativement importantes et les valeurs des intensités relatives et des fractions cristallines sont plus fortes dans le cas du montage ex situ (D8). Par ailleurs, avec un stockage à température ambiante, il semble exclu que les échantillons aient évolué entre les acquisitions des deux diffractogrammes et les écarts observés sont vraisemblablement le reflet des différences de conditions d'acquisition. Cependant, même si cette différence existe, elle nous permet de faire une analyse quantitative et relative des résultats numériques obtenus pendant l'irradiation et le recuit thermique.

Comportement global

Les différents recuits isothermes réalisés ont permis de vérifier que la structure cristalline de la face non-irradiée n'est pas modifiée durant les recuits et qu'elle pourra ainsi servir de référence. Concernant la face irradiée, le recuit thermique à 300°C produit d'importantes modifications, comme le montre la Figure II-31 :

- les positions des pics deviennent quasiment identiques à celles de la face non irradiée, reflet d'une évolution sensible des paramètres de maille,
- l'intensité et l'aire des pics de diffraction, et notamment du pic (211) (situé à 31,9°) augmentent, ce qui peut s'interpréter par une recristallisation partielle de la phase amorphe.

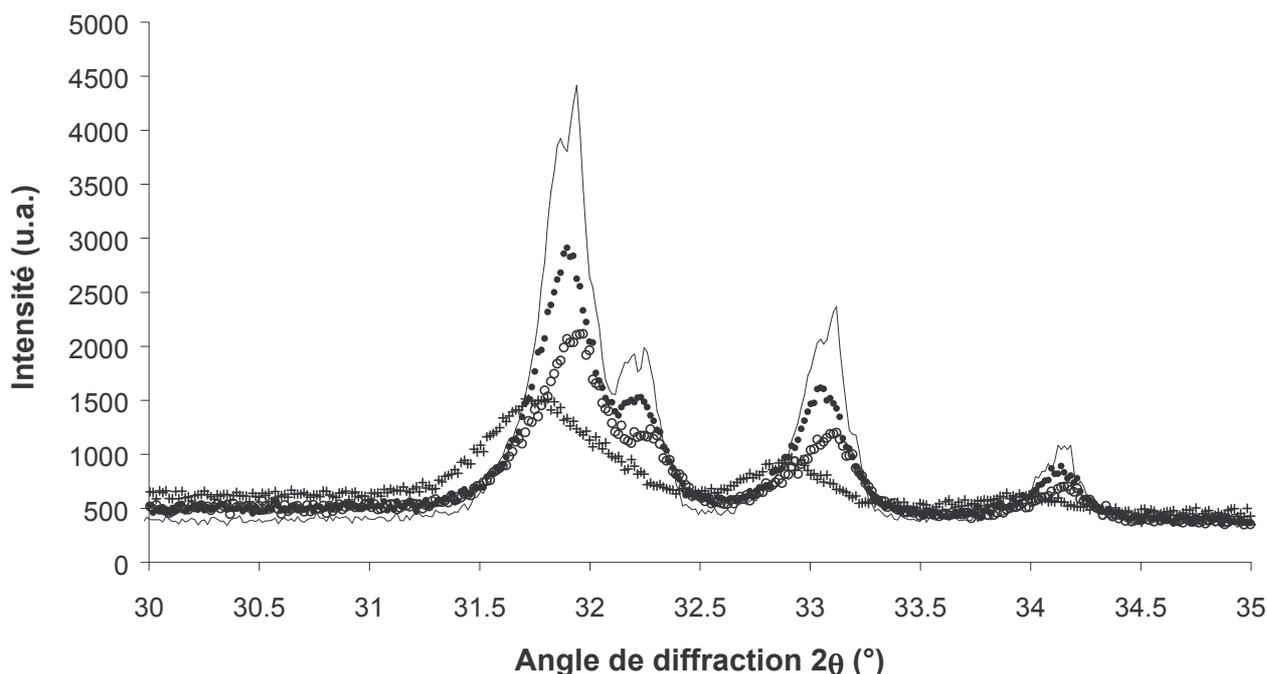


Figure II-31 : Diagrammes de diffraction X (D8) de la britholite monosilicatée : face non irradiée (trait plein), face irradiée avant recuit (+) et après un recuit de 30 (o) et 390 (•) minutes (d'après Tisserand XX).

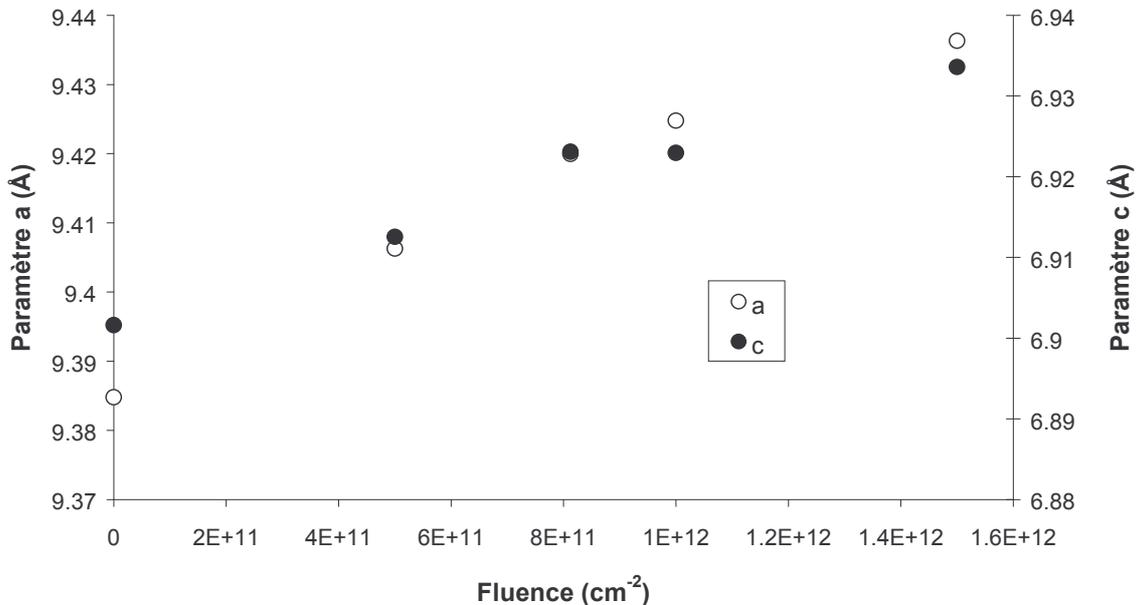
Par ailleurs, des acquisitions réalisées sur la face irradiée durant le premier palier de recuit montrent une évolution sensible des intensités et des positions dès les premières dizaines de minutes de recuit.

Evolution des paramètres de maille

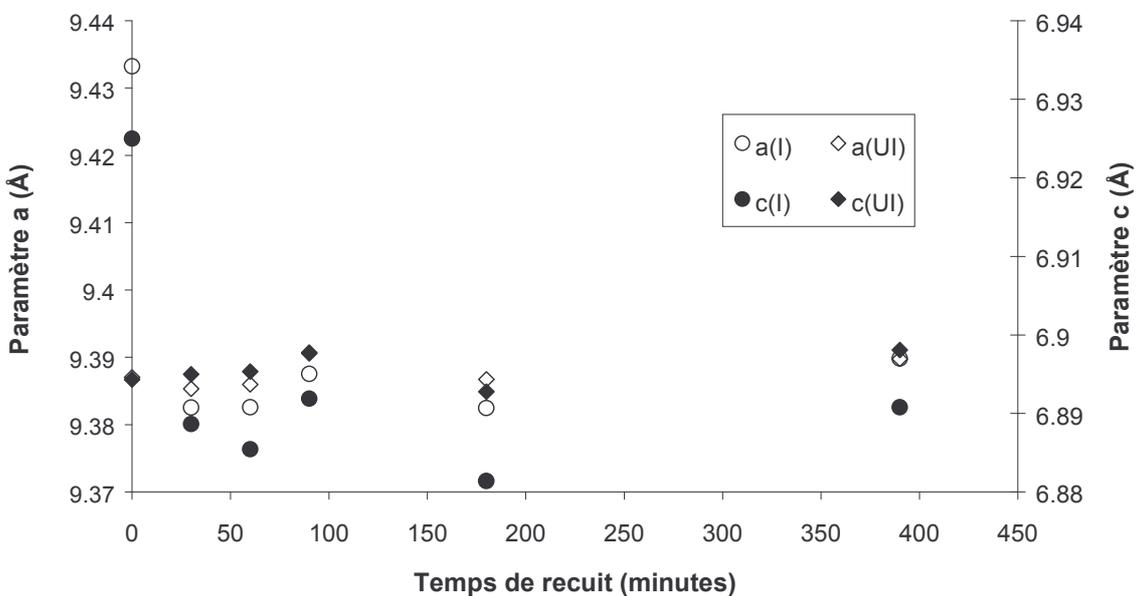
La Figure II-32 présente l'évolution des paramètres de maille a et c pour les faces irradiée et non-irradiée. Ces paramètres ont été calculés de la même façon pour suivre les effets de l'endommagement et du recuit, à partir de l'évolution de l'ensemble des pics de diffraction suffisamment définis (UFit). Dans le cas du recuit, les valeurs des paramètres de maille de la face non-irradiée ont aussi été affinées à chaque étape de recuit, afin d'obtenir une référence correspondant à des conditions expérimentales identiques.

L'influence du recuit est importante sur la valeur des paramètres de maille. Notamment, il faut noter que les paramètres de la maille hexagonale a et c rejoignent dans les 30 premières minutes du recuit des valeurs similaires aux paramètres de la face non-irradiée, en tenant compte du fait que l'échantillon est assez épais pour que cette face ne soit pas

modifiée par l'endommagement dû à l'irradiation et serve de référence. Seules de faibles variations des paramètres de maille sont observées pour des temps de recuit plus longs. Ainsi, après 4700 minutes de recuit, les paramètres de maille ont repris des valeurs identiques, aux incertitudes de mesures près, à celles de la britholite avant irradiation. Cette évolution des paramètres de maille est le reflet d'une reconstruction thermique du réseau cristallin (on retrouve la structure hexagonale de dimension initiale) et suggère que le gonflement macroscopique induit par l'irradiation a été intégralement éliminé par le recuit thermique isotherme à 300°C.



(a)



(b)

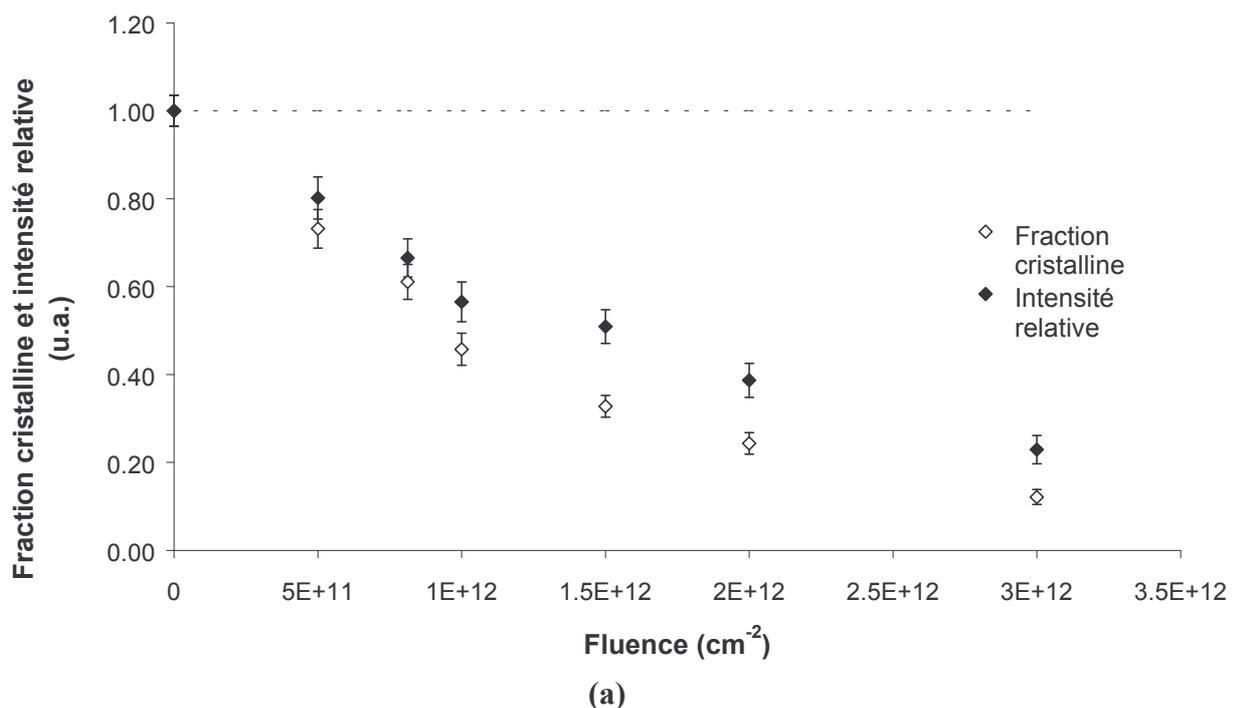
Figure II-32 : Evolution des paramètres de maille a et c : (a) durant l'irradiation avec des ions Kr et (b) en fonction de la durée de recuit isotherme à 300°C. Les paramètres de maille ont été calculés en tenant compte de la position d'au moins 5 pics de diffraction, parmi lesquels (211). Les losanges décrivent l'évolution de la face non-irradiée de l'échantillon (UI) et les cercles celle de la face irradiée (I). Les valeurs pour 4700 minutes de recuit sont : a(I) = 9,379 Å, c(I) = 6.883 Å, a(UI) = 9.390 Å, c(UI) = 6.889 Å (d'après Tisserand XX).

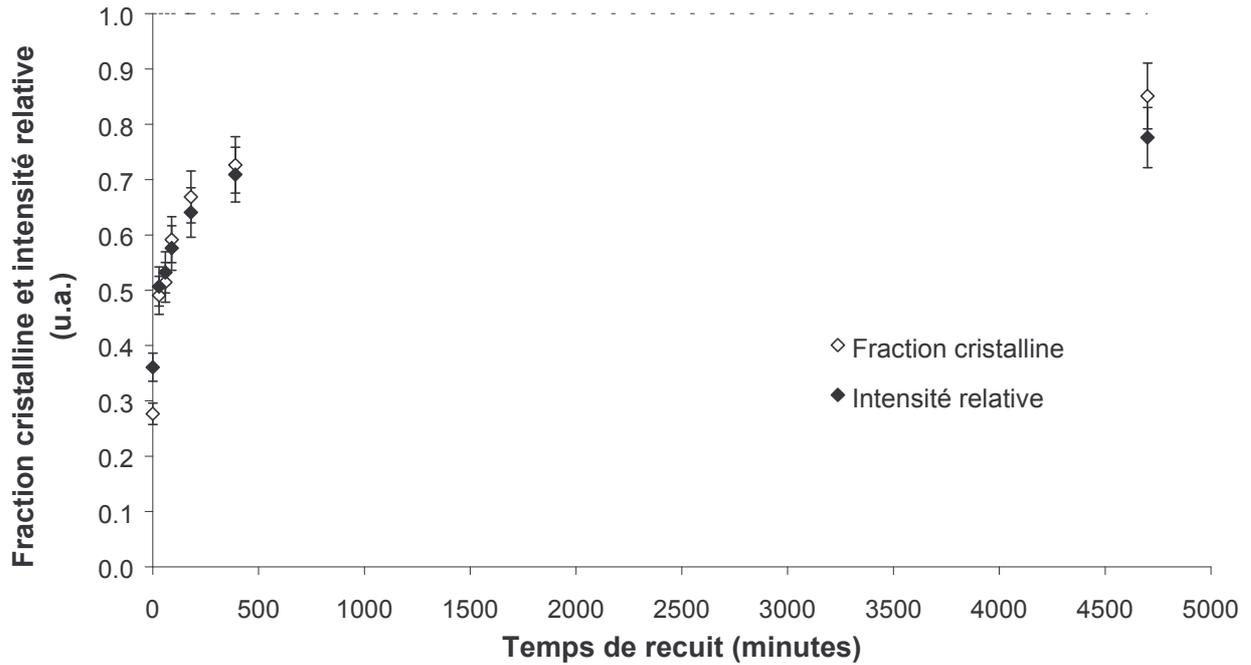
Evolution de la fraction cristalline et de l'intensité relative

La Figure II-33 montre l'évolution de la fraction cristalline et de l'intensité relative pour le pic (211) au cours de l'irradiation et du recuit isotherme à 300°C. Durant l'irradiation avec les ions Kr, cette évolution est progressive et suit une loi exponentielle. Lors du recuit, il est alors possible d'observer la reconstruction de la structure cristalline à travers l'augmentation de ces paramètres en fonction du temps de recuit. Le premier point à souligner est que cette évolution de la fraction cristalline et de l'intensité relative lors du recuit est clairement différente de celle des paramètres de maille. En effet, bien que cette reconstruction semble rapide dans les trente premières minutes de recuit, les aires et les intensités relatives augmentent continûment entre 30 et 390 minutes de recuit. Cette comparaison avec les paramètres de maille nous indique que, même si les distances interréticulaires ont de nouveau atteint des valeurs similaires à celle du matériau vierge (i.e. la maille retrouve ses dimensions initiales), le taux de cristallisation continue à augmenter. Nous suggérons que cette augmentation est liée au fait que des défauts ponctuels (interstitiels, lacunes) existent encore au sein des plans cristallins et sont éliminés au fur et à mesure de l'augmentation du temps de recuit.

Cette même figure indique que, au bout de 4700 minutes de recuit thermique, le diffractogramme de la zone irradiée ne se superpose pas encore à celui de la référence, ce qui laisse supposer que des dégâts d'irradiation sont toujours présents dans le matériau, même si leur quantité a largement diminué. Cette hypothèse est confortée par l'évolution du bruit de fond, reflet de la diffusion due aux zones amorphes, qui reste plus fort que le bruit de fond de référence.

Pour 4700 minutes de recuit, la fraction cristalline atteint un plateau correspondant à une "cristallinité" de 85 ± 6 %. Comme pour la fraction cristalline, l'observation de l'évolution de l'intensité relative du pic de diffraction (211) permet de noter la reconstruction thermique de la britholite. L'augmentation de l'intensité relative est tout aussi rapide que celle de la fraction cristalline, conduisant à une cristallinité de 78 ± 5 %. Il n'y a donc pas dans notre cas d'élargissement clair des pics de diffraction.





(b)

Figure II-33 : Evolution de l'aire relative (fraction cristalline) et de l'intensité relative pour le pic (211) : (a) durant l'irradiation avec des ions Kr et (b) en fonction de la durée de recuit isotherme à 300°C (d'après Tisserand XX).

Evolution de R_e

L'estimation de l'évolution du rayon efficace d'amorphisation peut être réalisée par extrapolation des valeurs de fraction cristalline à chaque pas de recuit. Ce calcul est réalisé en tenant compte que toutes les traces induites par le passage des ions lourds ont la même structure et donc que l'endommagement diminue dans les mêmes proportions. De la même façon que pour l'étude d'endommagement, une interpolation est réalisée avec une loi de Poisson et le rayon efficace est défini par :

$$R_e = \sqrt{-\frac{\ln\left(1 - \frac{A_I}{A_{UI}}\right)}{\pi \cdot \phi}} \quad (\text{II-12})$$

où A_I/A_{UI} correspond à la fraction du matériau restée cristalline. Pour ce calcul, nous avons considéré que les valeurs de fraction cristalline obtenues après les différentes étapes de recuit correspondent à la fluence maximale atteinte avec l'irradiation, soit $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, ce qui implique que seul le rayon des traces et non leur nombre varie.

En outre, des études sur les recuit des traces de fission dans l'apatite, basées sur des mesures de densité surfacique et de longueur des traces, sont en accord avec le fait que toutes les traces "diminuent" de façon identique et que leurs extrémités se recuisent de façon plus rapide que leurs centres (Carlson 90, cf I.4.B.3).

Il est alors possible de calculer, comme le montrent le Tableau II-17 et la Figure II-34, l'évolution du taux de réduction R des rayons efficaces d'endommagement, correspondant à $R_{e \text{ recuit}} / R_{e \text{ non recuit}}$, en fonction du temps de recuit. La Figure II-34 montre que ce rapport de rayon diminue de façon plus sensible dans le cas des britholites. Ces résultats indiquent que, pour des temps et une température de recuit équivalents, le taux de réduction et donc l'efficacité du recuit, sont moins importants dans le cas des fluoroapatites phosphocalciques de Durango que pour les britholites monosilicatées. Ce résultat n'est pas particulièrement évident au vu des différentes techniques utilisées, des différences de structure entre les deux matériaux (monocristal et polycristal fritté) et du choix de références différentes pour le calcul du rayon efficace.

Par ailleurs, d'autres études, basées sur le recuit de traces de fission de l'uranium dans la solution solide de britholite, concluent que l'augmentation de la teneur en silicates de la britholite doit entraîner une cinétique de recuit plus lente. Plus précisément, la datation par la méthode des traces de fission sur des apatites phosphatées d'In Ouzal donnent en effet un âge plus vieux que pour les apatites silicatées (**Carpenna 88**). Ces mesures sont en accord avec les calculs des énergies d'activation pour guérir les traces de fission dans des britholites naturelles (E_a augmente avec le nombre de silicates). Enfin, pour une composition fixée, le même type d'étude nous renseigne sur le fait que les britholites naturelles se recuisent mieux que les britholites synthétiques (**Carpenna XX**).

Une opposition directe entre l'ensemble de ces résultats n'est pas ainsi pas évidente. En effet, outre le type de traces étudié, nos mesures, que ce soit en diffraction X ou en RBS canalisée, donnent des informations sur la fraction cristalline près de la surface de l'échantillon. En revanche, les études de longueurs de traces de fission sont, quant à elles, relatives à l'ensemble du parcours de l'ion induit par une irradiation interne et, de ce fait, intègre l'ensemble du dépôt d'énergie.

	Britholite 13,7 keV.nm ⁻¹		Fluoroapatite			
			14,1 keV.nm ⁻¹		12 keV.nm ⁻¹	
Temps de recuit (min)	R _e (nm)	R	R _e (nm)	R	R _e (nm)	R
0	3,7	1	6,2	1	5,8	1
30	2,8	0,75				
60	2,7	0,72				
90	2,4	0,64				
180	2,1	0,56			4,1	0,71
210			4,5	0,73		
360			3,8	0,61		
390	1,8	0,50				
570					4	0,68
4700	1,3	0,36	2,9	0,47	2,7	0,46

Tableau II-17 : Calcul du rayon efficace d'amorphisation et de son évolution relative au cours d'un recuit isotherme à 300°C. Les valeurs correspondantes à la fluoroapatite sont tirées d'études antérieures (Villa 97, 99, 00). La valeur de rayon efficace pour la britholite avant recuit, calculée à partir des mesures sur le diffractomètre D8, est inférieure à celle calculée à partir de CHEXPIR ($4,8 \pm 0,3$ nm).

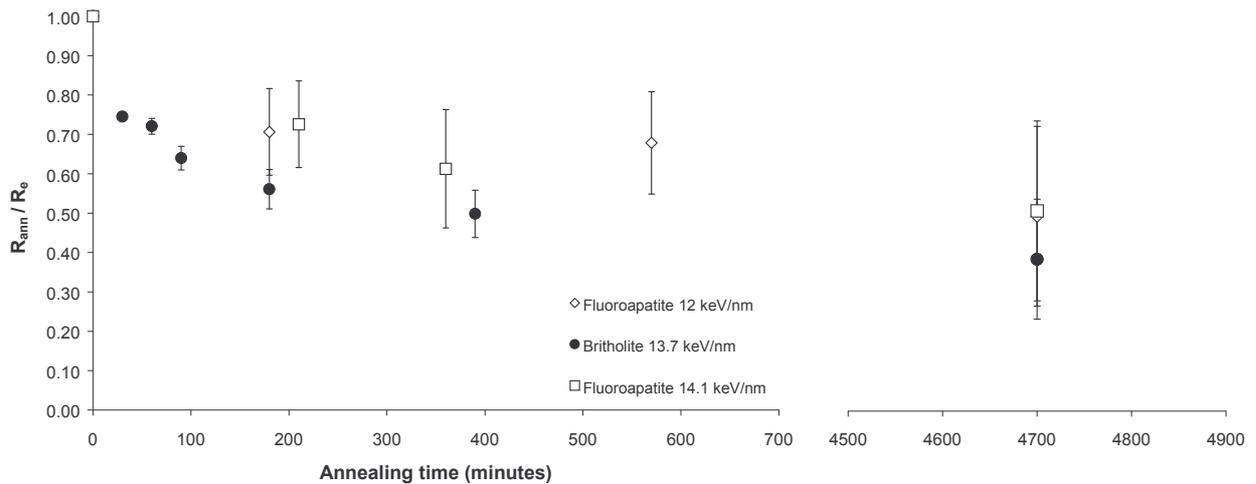


Figure II-34 : Evolution du taux de réduction des rayons efficaces d'amorphisation en fonction de la durée de recuit isotherme à 300°C pour la britholite monosilicatée (●). Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus sur la fluoroapatite phosphocalcique de Durango dans de précédentes études (Villa 97, 99, 00).

Conclusion sur l'étude de recuit

Un matériau endommagé par irradiation tend toujours à restaurer son ordre cristallin pour éliminer l'énergie potentielle emmagasinée dans les volumes désordonnés. Le suivi des évolutions en diffraction X des paramètres caractéristiques du réseau cristallin de la britholite monosilicatée lors d'un recuit isotherme à 300°C a permis de mettre en évidence la reconstruction progressive et partielle du réseau cristallin. Il a ainsi été observé des comportements réciproques de ceux observés lors de l'irradiation, démontrant la réversibilité de l'endommagement induit par les ions lourds dans le réseau cristallin.

Cette étude montre clairement que la cinétique de recristallisation comporte deux étapes. Tout d'abord, le suivi des paramètres de maille a montré qu'une durée de recuit de 30 minutes est suffisante pour que ceux-ci retrouvent leurs valeurs initiales. Il semble donc intéressant, afin d'étudier plus finement cette cinétique, de réaliser une étude complémentaire prenant en compte des temps de recuit plus courts. Ensuite, l'évolution de la morphologie des pics de diffraction (aire, intensité) indique que le recuit thermique entraîne une restructuration lente et partielle du désordre induit par le passage des ions lourds dans les plans cristallins. En effet, au bout de 4700 minutes de recuit thermique, la proportion de phase cristalline atteint une valeur de saturation autour de 80 %. Les études issues de la bibliographie sur les traces de fission indiquant que les différentes parties d'une trace ne se recuisent pas toutes à la même vitesse, il paraît donc intéressant d'effectuer des temps de recuit plus longs afin d'observer si l'effet du recuit peut permettre une recristallisation totale.

Enfin, la comparaison des résultats obtenus sur la britholite avec ceux obtenus sur des fluoroapatites phosphocalciques naturelles semble montrer dans notre cas que le recuit est plus efficace dans la structure à un silicate.

La cohérence des résultats obtenus sur les deux matériaux de notre étude, concernant l'endommagement par irradiation et le recuit thermique nous a permis de valider la démarche d'étude de l'analogue naturel, pour ensuite extrapoler son comportement au matériau synthétique d'intérêt nucléaire. Les études de dissolution, réalisées afin de connaître l'influence des dégâts d'irradiation sur l'attaque chimique, ont été, quant à elles réalisées sur les fluoroapatites de Durango et sont développées au chapitre III.

Bibliographie Chapitre II

- Benyagoub 01** : A. Benyagoub, F. Couvreur, S. Bouffard, F. Levesque, C. Dufour, E. Paumier, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2001, 175-177, 417-421.
- Benyagoub 03** : A. Benyagoub, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, 206, 132-138.
- Boccanfuso 01** : M. Boccanfuso, "Relation entre le gonflement et la création de défauts dans les cristaux ioniques irradiés par des ions lourds rapides", Thèse de l'Université de Caen, 2001, 163 pp.
- Boccanfuso 02** : M. Boccanfuso, A. Benyagoub, K. Schwartz, C. Trautmann, M. Toulemonde, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 191, 301-305.
- Boyer 98** : L. Boyer, "Synthèses et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : application au nucléaire", Thèse de l'INP-Toulouse, 1998, 190 pp., n°ordre : 1435.
- Boyer 98b** : L. Boyer, J.M. Savariault, J. Carpena, J.L. Lacout, Acta Crystallographica, 1998, C54, 1057-1059.
- Boyer 00** : L. Boyer, B. Piriou, J. Carpena, J.L. Lacout, Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311, 143-152.
- Bregiroux 03** : D. Brégeroux, F. Audubert, E. Champion, D. Bernache-Assolant, Materials Letters, 2003, 57, 3526-3531.
- Carlson 90** : W.D. Carlson, American Mineralogist, 1990, 75, 1120-1139.
- Carpena 88** : J. Carpena, J.R. Kienast, K. Ouzegane, C. Jehanno, Geological Society of America Bulletin, 1988, 100, 1237-1243.
- Carpena 01** : J. Carpena, L. Boyer, M. Fialin, J.R. Kiénast, J.L. Lacout, Comptes Rendus Académie Sciences Paris, Sciences de la Terre et des Planètes, 2001, 333, 373-379.
- Carpena XX** : Etude(s) en cours. Communication personnelle.
- Costantini 97** : J.M. Costantini, F. Brisard, M. Toulemonde, F. Studer, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1997, 122, 514-521.
- Dufour 92** : C. Dufour, B. Lesellier de Chezelles, V. Delignon, M. Toulemonde, E. Paumier, in "Modifications induced by irradiation in glasses", P. Mazzoldi editeur, Elsevier Science Publishing, 1992, 61-66.
- Dufour 93** : C. Dufour, A. Audouard, F. Beuneu, J. Dural, J.P. Girard, A. Hairie, M. Levalois, E. Paumier, M. Toulemonde, J.Phys.: Condens. Matter, 1993, 5, 4573-4584.
- Dunlop 92** : A. Dunlop, D. Lesueur, Materials Science Forum, 1992, 97-99, 553-576.
- Elliott 94** : J.C. Elliott, "Structure and Chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates", Studies in inorganic chemistry, N°18, Elsevier, 1994.
- El Ouenzerfi 03b** : R. El Ouenzerfi, C. Goutaudier, G. Panczer, B. Moine, M.T. Cohen-Adad, M. Trabelsi-Ayedi, N. Kbir-Ariguib, Solid State Ionics, 2003, 156, 209-222.
- Ewing 95b** : R.C. Ewing, W.J. Weber, F.W. Clinard Jr, Progress in Nuclear Energy, 1995, 29, 63-127.
- Géol.** : Cours de Géologie générale et géomorphologie, Institut de Géologie, Université de Neuchâtel.
- Ghidini 96** : M. Ghidini, J. Nozières, D. Givord, A. Liénard, B. Gervais, E. Dooryhée, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1996, 107, 344-348.
- Gibbons 72** : J.F. Gibbons, Proceedings of the IEEE, 1972, 60 (9), 1062-1096.
- Gibert-Mougel 01** : C. Gibert-Mougel, F. Couvreur, J.M. Costantini, S. Bouffard, F. Levesque, S. Hémon, E. Paumier, C. Dufour, Journal of Nuclear Materials, 2001, 295, 121-125.
- Goodfellow** : Données issues du catalogue de fournitures Goodfellow (feuilles aluminium).
- Grigonis 03** : A. Grigonis, M. Šilinskas, V. Kopustinskas, Vacuum, 2003, 68, 257-261.

- Holland 85** : O. Holland, D. Fathy, J. Narayan, O. Oen., Radiation Effects, 1985, 90, 127-139.
- JCPDS** : International Center for Diffraction Data (ICDD), fiche de référence 87-480.
- Jensen 98** : J. Jensen, A. Dunlop, S. Della-Negra, M. Toulemonde, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, 146, 412-419.
- Jussieu 02** : “Méthodes d’analyse des matériaux et minéraux”, Jussieu, 25-26 novembre 2002, organisé par la Société Française de Minéralogie et Cristallographie.
- Maestro** : Logiciel Maestro, version 5.1, 1998-1999, EG&G, ORTEC.
- Meftah 93b** : A. Meftah, F. Brisard, J.M. Costantini, M. Hage-Ali, J.P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Physical Review B, 1993, 48, 920-925.
- Meftah 93c** : A. Meftah, “Dommage induit par les ions lourds rapides dans les isolants par dépôt d’énergie électronique”, Thèse de l’Université de Caen, 1993, 128 pp.
- Meftah 98** : A. Meftah, M. Djebara, N. Khalfaoui, M. Toulemonde, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, 146, 431-436.
- Nakazawa 03** : T. Nakazawa, V. Grismanovs, D. Yamaki, Y. Katano, T. Aruga, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2003, 206, 166-170.
- Nychka 01** : J.A. Nychka, D.R. Clarke, Surface and Coatings Technology, 2001, 146-147, 110-116.
- Ouchani 97b** : S. Ouchani, “Etude par faisceaux d’ions des effets de la désintégration alpha sur la fluoroapatite : implications pour le stockage des déchets nucléaires”, Thèse de l’Université Paris XI Orsay, 1997, 166 pp.
- Ouchani 98** : S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, Applied Geochemistry, 1998, 13, 707-714.
- Ramos 98** : S.M.M. Ramos, S. Bouffard, B. Canut, S; Della-Negra, M. Toulemonde, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1998, 146, 462-467.
- Reisfeld 96** : R. Reisfeld, M. Gaft, G. Boulon, G. Panczer, C.K. Jørgensen, Journal of Luminescence, 1996, 69, 343-353.
- Sabathier 02** : C. Sabathier, J. Chaumont, J.C. Krupa, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2002, 196, 308-314.
- Seydoux 02** : A.M. Seydoux-Guillaume, R. Wirth, L. Nasdala, M. Gottschalk, J.M. Montel, W. Heinrich, Physics and Chemistry of Minerals, 2002, 29, 240-253.
- Soulet 00** : S. Soulet, “Etude des effets d’auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique”, Thèse de l’Université Paris XI Orsay, 2000, 143 pp., n°ordre : 6324.
- Soulet 01** : S. Soulet, J. Carpena, J. Chaumont, J.C. Krupa, M.O. Ruault, Journal of Nuclear Materials, 2001, 299, 227-234.
- Soulet 01b** : S. Soulet, J. Chaumont, J.C. Krupa, J. Carpena, M.O. Ruault, Journal of Nuclear Materials, 2001, 289, 194-198.
- Tesmer 95** : J. Tesmer, M. Nastasi (Editeurs), Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis, MRS, 1995.
- Tisserand 04** : R.Tisserand, M. Rebetez, M. Grivet, S. Bouffard, A. Benyagoub, F. Levesque, J. Carpena, , Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2004, 215, 129-136.
- Tisserand XX** : R. Tisserand, M. Grivet, M. Rebetez, B. Ravat, J. Carpena, S. Bouffard, soumis à Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.
- Toulemonde 96** : M. Toulemonde, J.M. Costantini, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, F. Studer, Nucl. Instr. Meth in Phys. Res. B, 1996, 116, 37-42.
- Toulemonde 00** : M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B, 2000, 166-167, 903-912.
- Trautmann 96** : C. Trautmann, S. Bouffard, R. Spohr, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1996, 116, 429-433.

Tspike : Tspike, Version 1.0, Copyright 2001, M. Toulemonde, C. Dufour, J.P. Stoquert.
Ufit : M. Evain, Programme UFIT version 1.3, Institut des Matériaux de Nantes, Nantes, France, 1992.
Villa 97 : F. Villa, “Etude de l'évolution structurale des traces latentes de fission dans l'apatite au cours d'un recuit thermique. Mise en oeuvre d'une simulation de la révélation chimique”, Thèse de l'Université de Franche-Comté, 1997, 266 pp., n°ordre : 616.
Villa 99 : F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, A. Chevarier, P. Martin, F. Brossard, G. Blondiaux, T. Sauvage, M. Toulemonde, Radiation Measurements, 1999, 31, 65-70.
Villa 00 : F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, A. Chevarier, G. Blondiaux, T. Sauvage, M. Toulemonde, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 168, 72-77.
Waligorski 86 : M.P.R. Waligórski, R.N. Hamm, R. Katz, Nuclear Tracks Radiation Measurements, 1986, 11, 309-319.
Wang 94/95 : Z.G. Wang, C. Dufour, E. Paumier, M. Toulemonde, J. Phys.: Condens. Matter, 1994, 6, 6733-6750 et 1995, 7, 2525-2526.
Weber 82 : W.J. Weber, , Journal of the American Ceramic Society, 1982, 65, 544-548.
Weber 98 : W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, Hj. Matzke, A.T. Motta, M. Nastasi, E.K.H. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, Journal of Materials Research, 1998, 13, 1434-1484.
Ziegler 00 : J.F. Ziegler, J.P. Biersack, D.J. Marwick, SRIM-2000 The Stopping and Range of Ions in Matters, IBM Corporation, New York.

CHAPITRE III

III. Etude par microscopie à force atomique de la dissolution de matériaux apatitiques

Dans le contexte du stockage des déchets nucléaires de haute activité, une des problématiques les plus importantes est la tenue à la lixiviation des différents matériaux constituant les colis de déchets. Les études qui viennent d'être présentées montrent en effet que les dégâts d'irradiation et le recuit thermique modifient les propriétés structurales des matériaux apatitiques et, ainsi, ont une influence sur la résistance à la dissolution de ces matériaux. L'étude de l'endommagement et de la reconstruction thermique des fluoroapatites et des britholites monosilicatées doit être complétée par une étude de leur dissolution. Toutefois, l'état de surface et le caractère polycristallin des britholites ne permet pas une observation directe des figures de dissolution. Cette étude de dissolution a donc été réalisée sur les monocristaux de fluoroapatites de Durango irradiées avec différents ions lourds dans le domaine de pouvoir d'arrêt électronique. Après quelques rappels sur les processus d'attaque chimique et les techniques d'observation disponibles, nous nous attacherons à décrire les résultats des observations réalisées lors de l'attaque par différentes solutions d'acide nitrique des fluoroapatites. L'analyse de ces résultats va alors nous permettre d'analyser l'évolution des vitesses d'attaque dans le matériau sain et irradié.

III.1. Généralités sur l'attaque chimique des apatites.

Pour permettre une observation directe des zones de dégâts dans un matériau, il est nécessaire dans la majorité des cas de les agrandir par le biais d'une attaque chimique (appelée aussi révélation ou développement chimique). Les domaines d'application de la révélation chimique sont ainsi très variés. Outre les études physico-chimiques, cette technique est utilisée dans des domaines tels que l'électronique, l'astrophysique, la dosimétrie neutronique ou encore la géologie (datation de roches par la méthode des traces de fission). Plus particulièrement, elle est aussi couramment utilisée en physique comme une technique de caractérisation de l'endommagement engendré par une irradiation aux ions lourds (Cf : I.4.B.1). En effet, selon la valeur du dépôt d'énergie à l'entrée du matériau et la nature de ce matériau, une distribution des diamètres des traces révélées peut être mise en évidence et étudiée sur la base d'autres analyses concernant la trace latente. De nombreuses références bibliographiques concernent l'attaque chimique des matériaux apatitiques. Parmi celles-ci, un ouvrage « naturaliste » du début du XX^{ème} siècle détaille les observations des figures de dissolution des apatites dans différentes solutions acides et pour différents plans d'attaque. Cet ouvrage met en évidence la diversité géométrique des figures de dissolution en fonction des plans de coupe, mettant en avant l'influence de la cristallographie hexagonale du matériau sur la dissolution, comme le montre la (Honest 27).



Photo III-1 : Figures de dissolution obtenues sur une face basale sur des apatites du Tyrol par attaque chimique avec de l'acide citrique chaud concentré pendant un temps d'environ 1 heure. Les figures de dissolution apparaissent sous forme d'une pyramide hexagonale (Honest 27). L'auteur n'indique pas la nature du défaut à l'origine de la trace, ni l'échelle de mesure.

De plus, de la même façon que pour la création et le recuit des défauts, les études de datation des roches par la méthode des traces de fission dans les apatites ont amené un nombre important de résultats théoriques et expérimentaux sur la dissolution de ce matériau (citons par exemple **Somogyi 73** sur les vitesses d'attaque au sein des traces). La Photo III-2 montre à titre d'exemple le résultat de la révélation par une solution d'acide nitrique des traces de fission de l'uranium induites par neutrons dans une fluoroapatite naturelle.

Le principe de base de la révélation chimique des traces repose sur le fait que les zones amorphes (à haut désordre), de moindre résistance chimique, sont attaquées préférentiellement par l'acide (**Silk 59**).

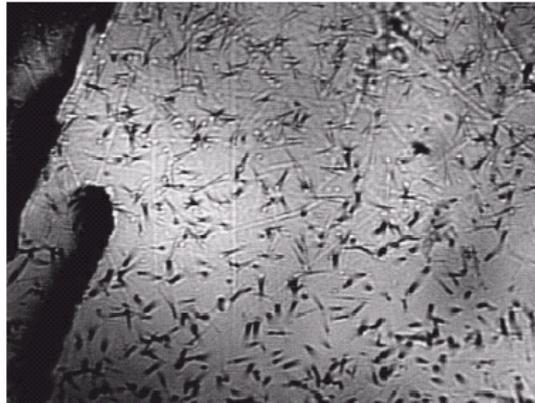


Photo III-2 : Traces de fission induites par irradiation neutronique dans une fluoroapatite naturelle (d'après Chaumont 02)

III.2. Structure des traces et conséquences lors de la révélation : le phénomène de fragmentation.

L'étude bibliographique présentée au premier chapitre a permis de souligner, notamment dans le grenat d'yttrium fer (YIG), que la morphologie des traces est directement corrélable au dépôt d'énergie dans le matériau. Ainsi, lorsque ce dépôt n'est pas suffisamment élevé, les traces ne se présentent plus sous forme de défauts continus, mais se morcellent en une série discontinue de défauts ponctuels et étendus et, à la limite du seuil d'enregistrement des dégâts par le matériau, en une succession de défauts ponctuels. De la même façon, un apport extérieur d'énergie (tel qu'un recuit thermique), permettant la reconstruction partielle du réseau cristallin, entraîne une évolution de la structure des traces similaire à une diminution du dépôt d'énergie (**Villa 97, 99, 00**).

Lors d'une attaque chimique, les zones de défauts sont attaquées préférentiellement. De ce fait, pour des zones du matériau à haut désordre, où la « percolation » des défauts est effective et crée une continuité de défauts, des « chemins » continus peuvent être suivis par le révélant et entraîner un élargissement important de la zone préalablement endommagée. Dans le cas d'une structure cristalline telle que l'apatite, les figures de dissolution présentent alors des profils réguliers caractéristiques des plans cristallins. Au contraire, la segmentation des traces en une succession de défauts séparés par des zones non endommagées (appelées zones de gaps) implique des figures de dissolution présentant des profils discontinus qui reflètent cette alternance : les traces sont alors dites fragmentées. En outre, les différentes répartitions des zones de gaps dans les traces vont entraîner lors de la révélation une distribution des paramètres morphologiques (notamment les diamètres) des figures de dissolution et une diminution de la densité de traces révélées.

Cette fragmentation des traces révélées a été mise en évidence dans la fluoroapatite de Durango, préalablement irradiée avec des ions krypton dans le domaine de pouvoir d'arrêt électronique, pour des faibles valeurs de dépôt d'énergie, mais aussi par l'effet du recuit thermique. Les conditions d'apparition de cette fragmentation ont pu alors être mises en parallèle avec des valeurs limites de rayon efficace d'endommagement situées à 1,8 nm et 3,1 nm et définissant dans cet intervalle une zone dite de « révélabilité partielle ».

Les exemples de la Photo III-3 montrent l'allure de ces figures fragmentées observées par microscopie électronique à transmission grâce à la technique des double-répliques platine / carbone (Grivet 94, Villa 97).

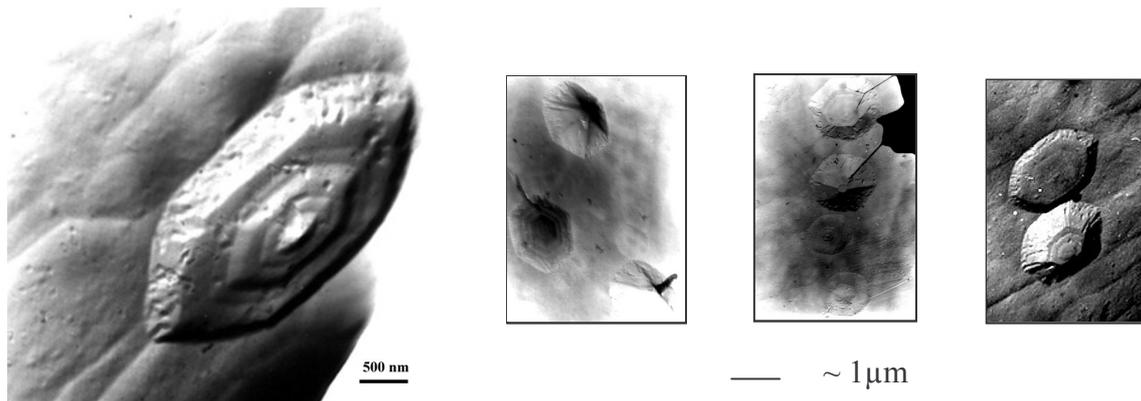


Photo III-3 : Observation par MET sur double-répliques Pt/C de traces fragmentées dans la fluoroapatite de Durango irradiée avec des ions Kr correspondant à une valeur de dE/dx de 8 keV.nm^{-1} . On peut y distinguer nettement les figures de dissolution, leurs dépendances vis-à-vis de la cristallographie du matériau et les paliers de révélation caractéristiques de l'appartenance de ces traces à la zone de révélabilité partielle (d'après Grivet 94, Villa 97).

III.3. Techniques d'observations microscopiques des traces latentes et révélées

La bibliographie met en évidence l'utilisation de plusieurs techniques de microscopie pour l'observation de traces latentes et révélées. Ces traces, naturelles ou créées par des irradiations ioniques ou neutroniques, ont pu être observées dans un grand nombre de matériaux cristallins et notamment dans les matériaux apatitiques.

III.3.A Techniques « classiques »

La technique de base et la plus simple à mettre en œuvre est la microscopie optique. Sa faible résolution ne permet pas la visualisation des traces latentes et permet rarement une mesure précise des paramètres caractéristiques des traces révélées dans les cristaux. Toutefois, pour des traces révélées présentant un diamètre supérieur à la limite de détection optique ($\lambda_{\text{min}}/2$ soit environ 200 nm), cette technique est particulièrement adaptée pour la détermination de la densité surfacique de traces révélées.

Pour pallier à cette faible résolution, les techniques de microscopie électronique, à balayage (MEB) ou à transmission (MET), ont elles aussi été largement employées pour la visualisation des figures de dissolution, leur résolution maximale atteignant quelques dizaines de nanomètres (voir par exemple Studer 97). En outre, le MET autorise la visualisation tridimensionnelle de la morphologie des traces révélées par le biais de l'utilisation des double-répliques en carbone ombrées au platine.

L'observation directe de traces latentes par microscopie électronique est beaucoup moins aisée, mais elle est néanmoins possible dans les matériaux cristallins en adoptant des conditions expérimentales très précises. Il s'agit principalement de travailler avec des matériaux ne présentant qu'une très faible rugosité de surface et d'utiliser une faible énergie pour le faisceau d'électrons afin de s'affranchir du phénomène de recuit par le faisceau d'analyse. L'utilisation, dans ces conditions, d'un microscope électronique à transmission à haute résolution (METHR) dans les fluoroapatites de Durango a ainsi permis la visualisation de traces latentes créées par la fission d'atomes de ^{235}U induite aux neutrons thermiques (**Paul 92**). La mesure des diamètres de traces latentes dans ce cas a permis de mettre en évidence la dépendance des dimensions radiales de l'endommagement vis-à-vis de l'orientation cristalline (diamètres de 3 à 9 nm pour les faces prismatiques et de 5 à 13 nm pour les faces basales). Ces différentes dimensions, après relaxation au sein de la trace, peuvent être en outre dues à un effet de canalisation des fragments de fission dans le matériau, comme il a été montré sur le zircon (**Yada 99**). Les observations réalisées au cours de recuits thermiques ont pu confirmer, quant à elles, que la cinétique de recuit conduit à l'alternance de zones endommagées et de zones de gaps, comme le montre la Figure III-1.

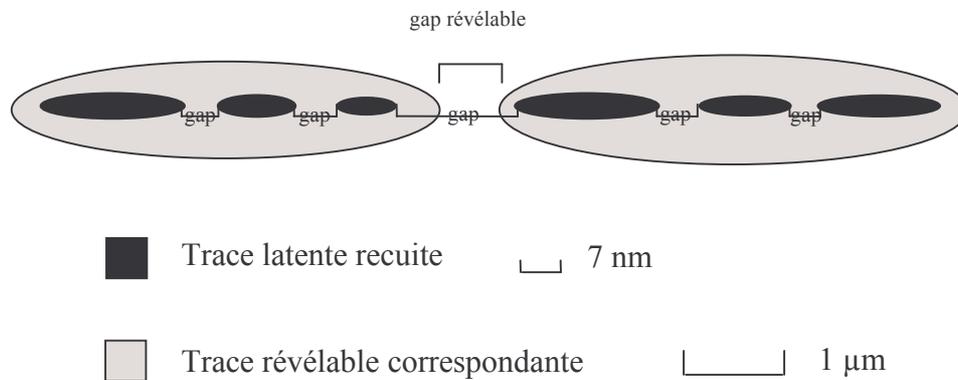


Figure III-1 : Représentation schématique de la morphologie d'une trace de fission de l'uranium 235 dans la fluoroapatite de Durango observée par METHR. Lors d'un recuit thermique, des zones de gaps de différentes tailles apparaissent. Elles peuvent être détectées par révélation chimique lorsque leur concentration le long de la trace latente est assez importante (d'après Paul 92).

III.3.B Techniques de microscopies à champ proche

Afin d'explorer la structure des traces latentes et révélées à une échelle de précision encore plus importante, la dernière décennie a connu le développement et l'utilisation de plus en plus fréquente des microscopies à champ proche, dont la résolution peut atteindre l'échelle atomique : la microscopie par effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy ou S.T.M.) et les microscopies à force atomique (Atomic Force Microscopy ou A.F.M., Scanning Force Microscopy ou S.F.M.).

Ces techniques ont été largement utilisées dans des études récentes pour la visualisation et la mesure des traces latentes et révélées dans une large gamme de matériaux et notamment pour l'analyse des défauts induits par irradiation aux ions lourds rapides. En effet, l'impact de ces ions dans la matière provoquent, selon la nature du matériau irradié, l'apparition de traces continues mais aussi, dans certains cas, de « cratères » ou de « hillocks » (bosses). A titre d'exemple, le Tableau III-1 recense quelques publications présentant des résultats obtenus avec des microscopes à force atomique sur divers échantillons de micas irradiés aux ions lourds rapides.

Techniques	Conditions d'irradiation (ion ; énergie en MeV.u ⁻¹)	Mica	Traces	Références bibliographiques
AFM	(Kr ; 2,2 à 32,3)	WM	TL	Thibaudau 91
AFM	(U ; 2,8), (Pb ;29)	WM	TL	Bouffard 93
SFM	(Kr ; 6), (Xe, Pb, U; 11,5), (Au ; 13,5)	WM	TL	Ackermann 96
SFM	(Kr ; 6), (U ; 11,5), (Au ; 13,5)	WM	TL	Neumann 96
SFM	(C ₆₀ , 0,03), (Sn ; 1)	WM	TL	Vorobyova 00
SFM	(U, Ni ; 11,4), (Xe, Cr, Ne ; 1,4)	DM	TR	Lang 02
SFM	(Ni, 0,06 à 1,5)	DM	TR	Lang 04

Tableau III-1 : Exemples d'études réalisées par le biais de microscopes à force atomique sur divers types de micas (WM = muscovite et DM = phlogopite) irradiés avec des ions lourds rapides. Ces mesures concernent les paramètres morphologiques, notamment les diamètres, des traces latentes (TL) et révélées (TR) et leur dépendance vis-à-vis du dépôt d'énergie.

Il convient par ailleurs de citer l'existence dans la bibliographie de revues des travaux sur l'utilisation des microscopies à champ proche pour les matériaux irradiés aux ions lourds (voir particulièrement **Neumann 99**).

Enfin, l'existence de cellules d'analyse résistantes aux solutions fortement corrosives et adaptables sur les AFM autorise les études in situ, permettant de suivre en temps réel les mécanismes intervenant lors du processus de révélation (**Palmino 99**). Ainsi, bien que quelques études insistent sur les limitations de l'utilisation de l'AFM pour l'étude des traces révélées (**Nikezic 02**), son utilisation dépasse le domaine de la physique, comme en témoigne certaines études récentes traitant de suivi de la dissolution de matériaux biologiques à base d'hydroxyapatite (**Leonor 03**).

III.4. AFM : Dispositif expérimental

La bibliographie montre que le développement de techniques de microscopies permet d'explorer la morphologie des défauts créés par irradiation, en fonction de la valeur du dépôt d'énergie ou des conditions de révélation utilisées. Dans le cadre de notre étude sur la dissolution des matériaux apatitiques irradiés aux ions lourds, les échantillons dont nous disposons sont des monocristaux de fluoroapatites naturelles présentant une surface isolante et qui peut facilement être rendue peu rugueuse par polissage. La microscopie à effet tunnel, bien que très résolutive, nécessite le passage d'un courant entre la pointe et l'échantillon. Cet échantillon doit donc nécessairement être conducteur ou semi-conducteur, de façon naturelle ou par application d'une couche conductrice. Cette restriction est levée par la microscopie à force atomique, ce qui en fait un outil parfaitement adapté dans notre cas pour suivre l'évolution des paramètres morphologiques des figures de dissolution selon les conditions d'irradiation et d'attaque chimique.

Principe général de mesure et constituants du microscope

Le principe de base de cette technique repose sur la mesure des forces qui s'exercent entre une pointe et une surface, à une distance qui va du contact à une dizaine de nanomètres. Elle permet de ce fait l'exploration de la topographie de la surface d'un solide en mesurant l'amplitude de la déviation d'une lamelle flexible sur laquelle est fixée la pointe isolante. Par balayage de la surface, il est ainsi possible d'obtenir des images morphologiques tridimensionnelles à très haute résolution latérale (x,y) et verticale (z). Cette résolution peut atteindre dans des conditions expérimentales « idéales » l'échelle du nanomètre en (x,y) et celle de l'Å dans la direction z. Cette méthode de mesure est utilisable à température ambiante et dans divers milieux (air, vide, fluide...) et elle permet d'imager tous types de surfaces suffisamment planes, qu'elles soient conductrices ou non, réfléchissantes ou non.

La Figure III-2 montre une représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour la microscopie à force atomique, dont les organes essentiels sont :

- la céramique piézo-électrique : elle permet de maintenir par aimantation l'échantillon et se déforme sous l'effet d'une tension électrique, ce qui induit un déplacement de l'échantillon selon les 3 axes au dixième de nanomètre près,
- le microlevier (ou cantilever) et la pointe : le levier joue dans ce dispositif un rôle semblable à celui d'un ressort de rappel, sous l'effet des seules forces atomiques. Sur cette lamelle, une pointe très fine, généralement en silicium ou en nitrure de silicium (Si_3N_4), est fixée. Les interactions entre la surface et la pointe, résultant de l'action des forces coulombiennes et de Van der Waals, vont ainsi induire des déflexions du levier selon l'axe z et permettre de suivre la topographie de la surface,
- le système de détection : les déviations du levier sont généralement détectées à l'aide d'un faisceau laser. Ce faisceau est focalisé à l'extrémité du levier puis dévié sur une photodiode, où un courant est mesuré. La force initialement mesurée est alors le produit de la déflexion du levier par sa constante de raideur.

Les inconvénients liés à cette technique sont relativement rares. En effet, si on écarte les problèmes d'artefacts de mesure dus à l'encombrement de la pointe par rapport à la taille des objets mesurés (**Nikezic 02**), seule la présence (courante) d'une couche d'eau adsorbée à la surface de l'échantillon peut modifier artificiellement le régime des forces (friction) par la formation d'un ménisque au contact de la pointe avec la surface.

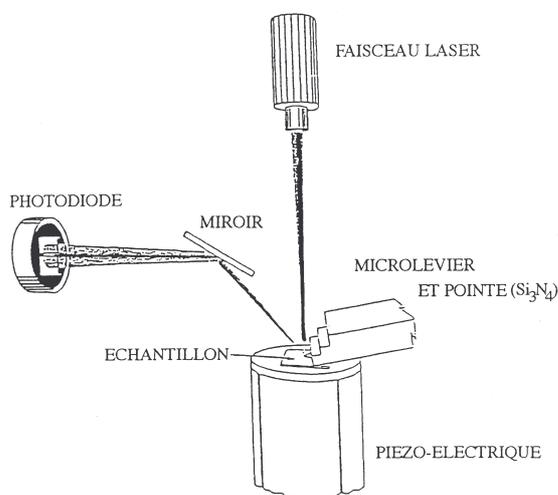


Figure III-2 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Modes de mesure

Le microscope à force atomique autorise différents modes de mesure possibles, ce choix permettant d'adapter la mesure au type de matériau étudié. Les deux principaux modes de mesure sont les suivants :

- * le mode contact : si on décrit les forces électrostatiques existant entre la pointe et la surface du matériau à analyser par un potentiel de Lennard-Jones, cette mesure correspond à celles des forces de répulsion à courte portée (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-8} N). Pour ce mode de mesure, la qualité de la pointe utilisée est donc cruciale. Par ailleurs, deux fonctionnements distincts sont possibles : à force constante (mesure précise mais lente) ou à hauteur constante (plus rapide, mais nécessitant une absence de rugosité à l'échelle nanométrique),
- * les modes non-contact / « tapping » : dans ce cas, les forces attractives à longue portée dominant mais restent très faibles (de l'ordre de 10^{-12} N). Ces modes de mesure consistent à faire osciller le microlevier proche de sa fréquence de résonance et à recueillir les variations de cette fréquence lors de la détection.

Concernant ces différents modes de mesure, il est à noter que des résultats différents ont pu être observés selon le mode d'utilisation du microscope AFM (tapping ou contact) dans le cas de traces d'ions lourds rapides dans le quartz. Dans ce cas, au dessus de 7 keV.nm^{-1} , le mode tapping permet la mesure d'une densité de traces égale à la fluence d'irradiation, mais pas le mode contact (**Khalfaoui 03b**).

III.5. Protocole expérimental

Les expériences d'irradiation et de recuit thermique ont confirmé que les matériaux apatitiques, notamment la britholite monosilicatée, présentent une bonne tenue à l'irradiation et une réelle aptitude à l'autoguérison des défauts. Toutefois, il est nécessaire de vérifier si les matériaux céramiques sont d'autant plus instables vis-à-vis de la corrosion aqueuse qu'ils contiennent une grande quantité de défauts. L'étude des modifications induites par l'irradiation sur la réactivité chimique, et plus particulièrement sur les vitesses d'attaque des zones irradiées, ont été réalisées dans cet objectif par l'étude AFM en mode contact des figures de dissolution en milieu acide de monocristaux de fluoroapatites de Durango préalablement irradiés.

Préparation des échantillons

Lors de cette première étape, des monocristaux « centimétriques » de fluoroapatites de Durango (d'une stœchiométrie proche de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) ont été découpés selon un plan perpendiculaire à l'axe cristallographique c, afin de réaliser l'étude de dissolution sur des faces basales (001). Les échantillons ont été ensuite recuits pendant 72 heures à 700°C , dans le but d'éliminer toutes les traces nucléaires fossiles. Le polissage des échantillons a ensuite été réalisé sur un plateau tournant porteur d'un disque abrasif, à l'aide de solutions d'alumine en suspension avec des diamètres de grains allant de 5 à $0,05 \mu\text{m}$. Les surfaces obtenues après ce traitement sont suffisamment planes pour permettre l'observation en AFM. Enfin, après l'irradiation des monocristaux, les échantillons sont découpés à l'aide d'une scie à fil diamanté en surfaces de quelques mm^2 , pour être ensuite attaqués par la solution acide.

Irradiation des échantillons

Pour préparer les échantillons nécessaires à notre étude de dissolution, les dégâts ont été créés par irradiation externe des monocristaux de fluoroapatites de Durango avec différents ions lourds ayant des énergies correspondant au domaine du pouvoir d'arrêt majoritairement électronique. Ces irradiations ont été réalisées d'une part sur la Sortie Moyenne Energie du Grand Accélérateur National d'Ions Lourds à Caen (GANIL) et d'autre part à l'aide de l'accélérateur UNILAC du Gesellschaft für SchwerIonenforschung (GSI) situé à Darmstadt (Allemagne).

Les échantillons ont été irradiés en incidence normale avec des fluences variant de 10^7 à 5.10^7 cm^{-2} , afin d'éviter le recouvrement des traces révélées pour une meilleure observation. Les flux d'irradiation sont typiquement de l'ordre de $10^6 \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Le Tableau III-2 recense les différentes conditions d'irradiation utilisées pour les échantillons analysés (type d'ion, énergie et dépôt d'énergie linéique à l'entrée dans le matériau, régime de vitesse, fluence d'irradiation, lieu d'irradiation).

Ion	Energie (MeV.u ⁻¹)	dE/dx (keV.nm ⁻¹)	Régime de vitesse	Fluence (x 10 ⁷ cm ⁻²)	Irradiation
²³⁸ U	0,17	9	Inférieure	1	GSI
⁷⁰ Zn	0,45	9,5	Légèrement inférieure	1	GSI
⁷⁸ Kr	6,26	11,7	Supérieure	1	GANIL
⁷⁸ Kr	5,85	11,9	Supérieure	1	GANIL
⁷⁸ Kr	5,55	12	Supérieure	1	GANIL
⁸⁶ Kr*	0,73	12	Inférieure	0,1	GANIL
⁸⁶ Kr*	1,66	14	Maximum	0,1	GANIL
⁸⁶ Kr*	1,83	14,1	Maximum	0,1	GANIL
¹²⁹ Xe	1,80	21,4	Maximum	5 et 50	GSI

Tableau III-2 : Résumé des conditions utilisées pour l'irradiation d'échantillons de fluoroapatites de Durango destinés à l'étude de dissolution. Les résultats des irradiations (*) ont fait l'objet d'une étude préliminaire (Tisserand 99). Les régimes de vitesse sont repérés par rapport au maximum du pic de Bragg (inférieure = vitesse plus lente, supérieure = vitesse plus rapide).

Révélation des échantillons

Les expériences de dissolution sur les fluoroapatites de Durango ont été réalisées par des attaques chimiques avec de l'acide nitrique à différentes concentrations. Le choix d'une solution acide est justifié par les études précédentes sur la dissolution des apatites, notamment dans le domaine de la datation par la méthode des traces de fission (**Fleischer 75**), qui ne relatent pas d'attaque chimique notable par des solutions basiques. Ce résultat est en accord avec la très faible solubilité des apatites en milieu basique (cf I.2.A.1). Cette étude se place donc plus dans une optique de compréhension des phénomènes fondamentaux de dissolution des zones irradiées que dans celle d'une simulation «exacte» des conditions de stockage ou d'entreposage.

Les attaques chimiques avec HNO₃ ont toutes été effectuées à température ambiante, dans le but de s'affranchir de l'influence de la température sur la dissolution. Les conditions de dissolution (concentration massique en acide, temps de révélation) ont été, quant à elles, choisies pour pouvoir compléter les données issues d'études préliminaires sur le même matériau irradié par des ions lourds rapides (Tableau III-3).

Concentration de HNO ₃ (% massique)	pH	Gamme de temps de révélation (s)	Type d'endommagement	Références bibliographiques
0,25 à 5 %	0,10 à 1,40	50 à 300	Traces de fission	Diverses (in Ben Ghouma 95)
5	0,10	15 à 70	Ions Kr	Humblot 97, Tisserand 99
1	0,80	30 à 60	Différents ions lourds	Cette étude
0,5	1,10			
0,25	1,40			

Tableau III-3 : Conditions de révélation utilisées pour cette étude et les études préliminaires de dissolution par acide nitrique des fluoroapatites de Durango irradiées avec des ions lourds rapides. La première valeur du tableau donne, à titre de référence, les conditions de révélation recommandées à température ambiante en géochronologie pour la révélation des fragments de fission.

III.6. Objectifs principaux de l'étude de dissolution

La microscopie à force atomique autorise l'observation et la mesure des figures de dissolution en milieu acide dans l'apatite irradiée. Cette dissolution a été étudiée en faisant varier des paramètres tant «chimiques» (pH, temps de révélation) que «physiques» (dépôt d'énergie lors de l'irradiation) et doit nous permettre de dégager un comportement de référence pour cette classe de matériaux.

La variation des conditions d'irradiation et de dissolution implique ainsi deux objectifs principaux distincts pour cette étude :

* le suivi de l'évolution des figures de dissolution, pour des échantillons irradiés dans des conditions similaires, avec le temps de révélation et la concentration en acide nitrique. Ces différentes mesures doivent nous permettre de comprendre les mécanismes à la base du phénomène de dissolution des zones irradiées dans ce matériau. La variation des conditions expérimentales nous aide par ailleurs à connaître l'influence respective du temps et de la concentration dans le processus de dissolution. Cette étude nous renseigne aussi sur l'influence de paramètres expérimentaux, ainsi que sur celle de la révélation cumulée.

* l'irradiation de monocristaux avec une gamme d'ions correspondant à des valeurs différentes de TEL nous permet, dans des conditions d'attaque chimique similaires (typiquement HNO₃ 1% et 60 s), de suivre l'évolution de la morphologie des figures de dissolution comme une fonction du pouvoir d'arrêt à l'entrée du matériau. Cette distribution des pouvoirs d'arrêt permet ainsi de mettre en parallèle la quantité de dégâts créés et l'observation microscopique de leur dissolution préférentielle. Par ailleurs, les conditions d'irradiation utilisées renseignent sur la validité des résultats précédemment obtenus sur les limites de la zone de fragmentation dans la fluoroapatite de Durango (**Villa 97**). Elles doivent ainsi nous permettre de relier les variations du dépôt d'énergie aux variations des vitesses d'attaque. Cette gamme et ces conditions d'irradiation nous permettent enfin d'étudier les conséquences sur la morphologie des traces révélées d'un effet de vitesse de l'ion incident.

III.7. Résultats issus de la microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique est particulièrement adaptée pour caractériser les objets ayant des dimensions de quelques centaines de nm, telles que les figures provenant de la dissolution différentielle des zones irradiées et non irradiées. Les mesures expérimentales de cette étude ont été réalisées en mode contact sur un microscope Nanoscope IIIa (Digital Instruments), situé au Centre de Recherche sur les Ecoulements, les Surfaces et les Transferts (CREST) de l'Université de Franche-Comté. Une fois les acquisitions terminées, le traitement des résultats a été fait à l'aide du logiciel d'analyse intégré au microscope et d'un logiciel d'analyse d'image adapté aux formats d'enregistrement des microscopes à champ proche (WSxM). Ceux-ci permettent de mesurer l'ensemble des paramètres morphologiques sur des coupes transversales des traces révélées.

Bien que de précédentes études montrent l'existence d'un canal de plusieurs μm de long sur les traces révélées dans la fluoroapatite (Grivet 94, Villa 97), le dispositif expérimental du microscope et la faible largeur du canal ne nous permettent pas des investigations aussi profondes. Ainsi, dans le but de comparer les résultats correspondant à chaque condition expérimentale, nous nous sommes intéressés à l'étude des paramètres morphologiques du « cône » d'ouverture des figures de dissolution débouchantes (diamètre en surface, profondeur, angle d'ouverture), comme l'illustre schématiquement la Figure III-3 : Dans cette zone d'analyse, le dépôt d'énergie (TEL) peut être considéré comme constant pour l'ensemble de nos irradiations.

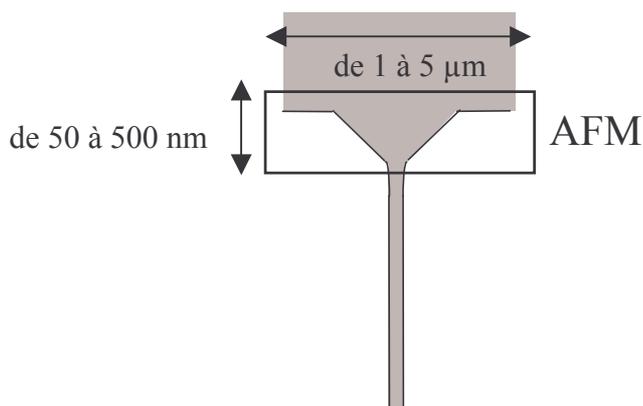


Figure III-3 : Représentation schématique du profil d'une trace d'ion lourd révélée à l'aide d'acide nitrique dans la fluoroapatite de Durango. La zone encadrée correspond à la zone d'observation et de mesure par microscopie à force atomique. L'échelle en profondeur a été volontairement exagérée.

III.7.A Etude de la dissolution par une solution d'acide nitrique de fluoroapatites irradiées aux ions lourds rapides

III.7.A.1 Etude de faisabilité (HNO_3 5%)

Les figures de dissolution dans la fluoroapatite de Durango après attaque chimique par une solution d'acide nitrique ont déjà été observées par Microscopie à Force Atomique lors d'études préalables (Humblot 97, Tisserand 99). Ces analyses ont permis de démontrer la faisabilité pratique de cette technique sur les matériaux apatitiques, en fixant les conditions expérimentales avec une concentration pour la solution d'acide nitrique de 5% massique, correspondant à la concentration classiquement utilisée pour l'étude des traces de fission.

Ces études préliminaires ont tout d'abord permis de confirmer les observations réalisées par MET sur double-répliques Pt/C dans des conditions d'irradiation et de dissolution identiques (Grivet 94). Ces mesures mettent en effet en évidence, selon les valeurs de dépôt d'énergie dans le matériau, deux types de morphologies différentes pour les figures de dissolution :

- traces non fragmentées (figure hexagonale régulière) : pour des dépôts d'énergie de 12, 14 et 14,1 keV.nm⁻¹ (énergies respectives 0,73 ; 1,66 et 1,83 MeV.u⁻¹),
- traces fragmentées (profils irréguliers) : pour des dépôts d'énergie de 8 keV.nm⁻¹ (0,22 MeV.u⁻¹),
- traces non révélables pour une irradiation à 0,10 MeV.u⁻¹ (4,5 keV.nm⁻¹).

Les observations AFM caractéristiques de ces deux morphologies de traces sont illustrées sur les Figure III-4 et Figure III-5. Les fluoroapatites ont été, dans les deux cas, irradiées avec des ions krypton et révélées dans des conditions d'attaque chimique identiques (HNO₃ 5 %, 45 s, 20°C). Ces traces se distinguent facilement, lors de la mesure, des rugosités dues à la dissolution de la surface. Ces dernières, qui peuvent présenter des formes hexagonales, sont profondes de quelques nanomètres et ne présentent des angles d'ouverture en surface que de quelques degrés uniquement. Les reconstructions tridimensionnelles réalisées à partir des images AFM seront systématiquement présentées, par souci de clarté, inversées (la surface est en bas de l'image) et anamorphosées (dilatation de l'axe z).

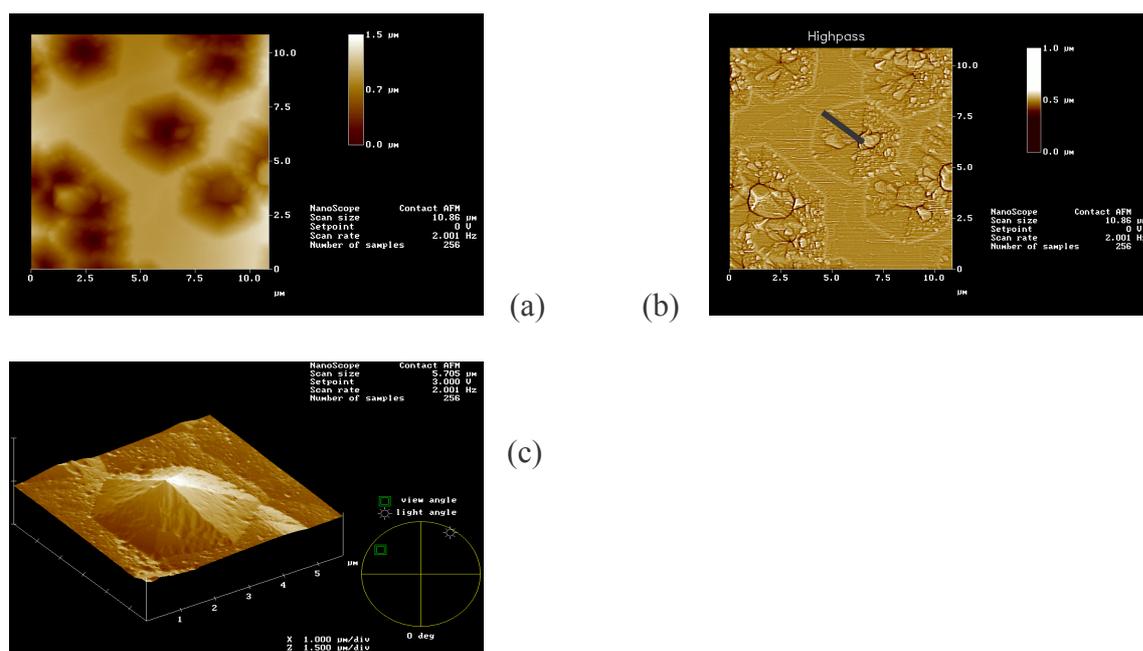


Figure III-4 : Observation par AFM de traces révélées non-fragmentées sur un plan basal dans la fluoroapatite phosphocalcique de Durango après irradiation par des ions Kr et attaque chimique par HNO₃ 5% pendant 45 secondes à 20°C. Les images représentent respectivement :

- (a) observation directe de traces révélées (14,1 keV.nm⁻¹),
- (b) image dérivée de l'observation directe, permettant de distinguer les arêtes de la forme hexagonale (14,1 keV.nm⁻¹),
- (c) représentation tridimensionnelle d'une trace révélée (12 keV.nm⁻¹). La dimension de la trace selon l'axe z dans ce cas est d'environ 930 nanomètres.

Dans de telles conditions d'attaque chimique, l'absence de fragmentation correspond à des valeurs de rayon d'endommagement caractéristiques de la zone de révélabilité totale pour ce matériau. Il faut toutefois préciser qu'une faible distribution des diamètres des traces révélées apparaît avec la diminution de la valeur du dépôt d'énergie, mais que le nombre de traces révélées est égal à la fluence d'irradiation.

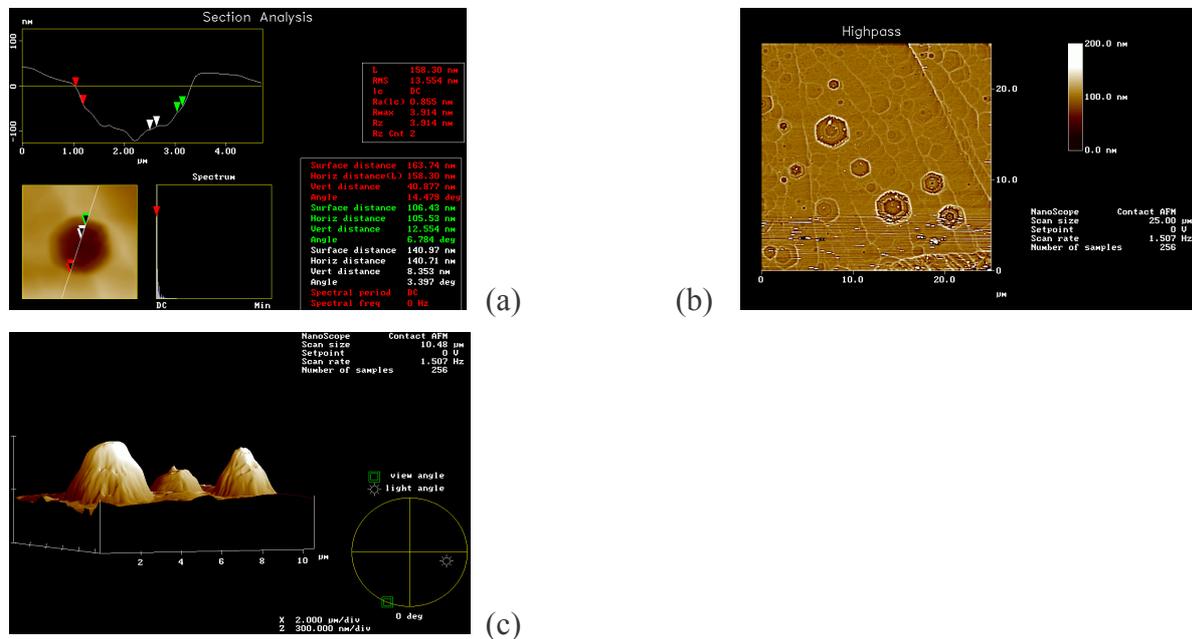


Figure III-5 : Observation par AFM de traces révélées fragmentées sur un plan basal dans la fluoroapatite phosphocalcique de Durango après irradiation par des ions Kr, dont le dépôt d'énergie à l'entrée du matériau est de 8 keV.nm^{-1} . L'attaque chimique a été réalisée par HNO_3 5% pendant 45 secondes à 20°C . De même que sur la figure précédente, les images représentent respectivement :

- (a) observation directe d'une trace et le profil correspondant, présentant des discontinuités le long de l'axe z,
- (b) image dérivée de l'observation directe, permettant de distinguer les différents paliers caractéristiques de la fragmentation. Le diamètre diminue par paliers et non linéairement en fonction de la profondeur,
- (c) représentation tridimensionnelle de trois traces révélées, montrant la distribution importante de morphologie observée (diamètres allant de 1,2 à 3,8 μm pour cet échantillon). Les dimensions de la trace selon l'axe z vont dans ce cas de 130 à 320 nanomètres environ.

Les traces fragmentées correspondent, quant à elles, à des rayons d'endommagement relatifs à la zone de révélabilité partielle (cf : I.4.B.3.). Dans cette zone, on note une distribution claire des caractéristiques morphologiques des traces révélées (Figure III-5). Cette dispersion s'accompagne d'une diminution de la densité de traces révélées, qui devient inférieure à la fluence d'irradiation. En effet, ces deux phénomènes sont les conséquences, à l'échelle macroscopique, de la discontinuité dans la répartition du dépôt d'énergie le long du parcours de l'ion et, plus précisément dans ce cas, dans les premiers microns de ce parcours. De telles observations ont aussi été faites sur le mica irradié avec des ions lourds correspondant à de « faibles » valeurs de TEL à l'entrée du matériau (**Hashemi-Nezad 98, Lang 04**).

L'analyse des sections des traces révélées nous permet ainsi de mesurer les différents paramètres morphologiques correspondant aux différents paliers dans les traces fragmentées. Une illustration de ce type de mesure est représentée schématiquement sur la Figure III-6.

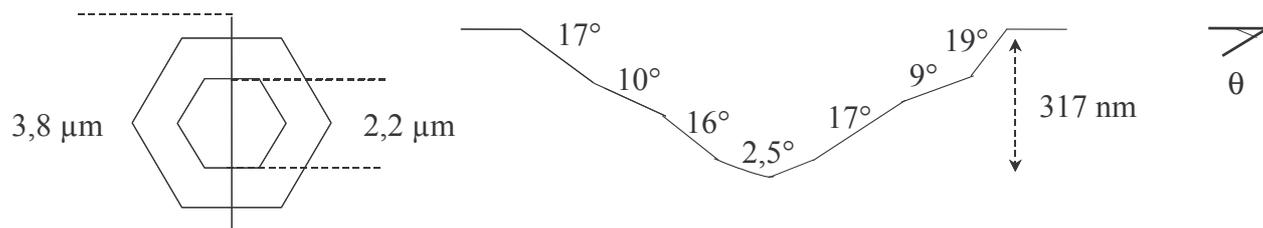


Figure III-6 : Représentation schématique des caractéristiques morphologiques d'une trace fragmentée (vue du dessus et de profil) obtenues par l'analyse des sections mesurées par AFM.

Ces mesures préalables réalisées avec diverses conditions d'irradiation confirment clairement la dépendance de la morphologie des traces révélées vis-à-vis du dépôt d'énergie. Le Tableau III-4 présente les résultats numériques obtenus selon les conditions d'irradiation, qui illustrent cette dépendance. En particulier, cette étude montre que la valeur de l'angle d'ouverture de la figure de dissolution tend vers une valeur proche de 30°.

	HNO ₃ , 5%, 45 s, 20°C							
dE/dx (keV.nm⁻¹)	14,1	12	8					
Diamètre (nm)	4000	3700	3800	3400	2850	2500	1700	1200
Profondeur max (nm)	1000	932	317	180	231	136	120	60
Angle mesuré (°)	28	29	18	13,5	15	14	10	12,5

Tableau III-4 : Evolution, pour des conditions d'attaque chimique identiques, en fonction de la valeur de dépôt d'énergie à l'entrée dans le matériau, des caractéristiques morphologiques de traces révélées dans la fluoroapatite de Durango préalablement irradiée avec des ions ⁸⁶Kr. Les mesures reportées concernent les diamètres d'ouverture, la profondeur maximale et l'angle le plus « proche » de la surface du matériau.

Ces résultats permettent d'avoir une première approche de l'influence des paramètres de l'irradiation et de la révélation sur la morphologie des traces. Tout d'abord, pour les valeurs de TEL correspondant à des traces fragmentées (8 keV.nm⁻¹), les dimensions des traces mesurées sont caractérisées par une distribution des diamètres (profondeurs) et des angles plus faibles que pour les autres valeurs de dépôt d'énergie. L'augmentation de l'angle en fonction du TEL met par ailleurs en évidence l'ouverture progressive de dissolution.

Par ailleurs, pour une concentration en acide fixée et pour un dépôt d'énergie correspondant à des traces non-fragmentées, nous avons pu suivre l'influence du temps d'attaque chimique (entre 15 et 45 secondes) sur les dimensions de la trace révélée. Comme on peut s'y attendre, l'évolution du diamètre d'ouverture est dans ce cas croissante avec le temps de révélation. Ce type d'évolution n'est pas aussi net pour la profondeur du cône d'ouverture. Cette variation non monotone peut être reliée à un effet de non-renouvellement de la solution acide en profondeur (Grivet 94, Villa 97). Enfin, concernant les angles d'ouverture, les valeurs tendent vers 30°. Cette valeur est proche de celle de 27° relevée sur des apatites non irradiées attaquées avec des solutions d'acides citrique et tartrique (Honess 27). Certains auteurs (Villa 95, Lang 04) relèvent le lien entre la cristallographie et la morphologie des figures de dissolution dans les matériaux irradiés aux ions lourds. C'est pourquoi, bien qu'il ne soit pas identifié dans le cas des apatites, le plan cristallographique définissant cet angle limite contrôle, dès qu'il est atteint, la dépendance vis-à-vis de la cristallographie de la morphologie des traces révélées.

Cette étude expérimentale permet de mettre en lumière les possibilités offertes par l'AFM pour les études de dissolution sur de tels matériaux. Les résultats qui vont à présent être discutés concernent l'étude de cette dissolution à des concentrations moins importantes. En effet, les premières étapes de la révélation sont les plus caractéristiques de la structure de la trace latente. Pour atteindre cette information, nous avons choisi de diminuer la concentration en acide nitrique plutôt que le temps de révélation, vu les incertitudes importantes lors des expériences de dissolution réalisées sur quelques secondes. Sur la base des premiers résultats, une étude systématique a été réalisée afin de discuter l'influence de différents paramètres (temps de révélation, concentration en acide, dépôt d'énergie à l'entrée du matériau) sur la morphologie des figures de dissolution. En outre, nous avons choisi pour cette étude de multiplier le nombre de mesures réalisées sur chaque échantillon afin d'obtenir une statistique de comptage acceptable. Enfin, les valeurs de dépôt d'énergie ont été choisies pour correspondre à la zone de révélabilité totale (**Villa 97**), afin de s'affranchir des variations de morphologies dues à la fragmentation des traces révélées.

III.7.A.2 Influence des conditions de révélation sur la morphologie des traces révélées.

L'étude par microscopie à force atomique de la dissolution des fluoroapatites a été réalisée sur des échantillons ayant connu diverses conditions d'irradiation et de révélation. Afin de répondre aux objectifs de l'étude, une nouvelle gamme de conditions expérimentales de dissolution (temps d'attaque chimique et concentration en HNO_3) a été examinée. Le lien entre le dépôt d'énergie dans le matériau et les caractéristiques de dissolution a, quant à lui, été analysé en optant pour des conditions de dissolution fixées (HNO_3 à 1% en masse pendant 60 secondes).

III.7.A.2.a Dispersion des mesures

En préalable à la présentation des résultats obtenus sur chaque échantillon, il paraît nécessaire de s'interroger sur la précision et la reproductibilité des mesures effectuées par AFM. Ces paramètres peuvent être estimés par le biais d'outils statistiques, mais aussi par la comparaison de résultats expérimentaux réalisés dans des conditions similaires.

Pour cette raison, nous avons analysé à différentes reprises les mêmes échantillons, afin de tester la reproductibilité de mesure avec le protocole de mesure utilisé. La comparaison de ces résultats peut ainsi permettre d'accéder à l'estimation des incertitudes expérimentales. Les incertitudes calculées dans ce cas mettent en évidence, quel que soit le paramètre mesuré, une augmentation de l'incertitude lorsque les dimensions des traces augmentent. Pour un même échantillon mesuré à plusieurs mois d'intervalle, les mesures de diamètres montrent une dispersion relativement importante, qui peut provenir du fait que ce ne sont pas les mêmes traces qui sont mesurées, mais qui peut être aussi attribuée à une dérive de calibrage du système piézo-électrique.

Les incertitudes de mesures ont pu être aussi estimées avec deux échantillons distincts irradiés et attaqués dans les mêmes conditions. Cette mesure quantitative de reproductibilité indique une incertitude d'environ 18 % sur les diamètres, attribuable notamment aux erreurs générées par l'inhomogénéité du faisceau d'irradiation et le contrôle du temps d'attaque chimique.

Ainsi, dans l'optique de s'affranchir de ces différentes sources d'erreur et pour obtenir une statistique de mesure suffisante, un nombre important de traces révélées ont été mesurées sur chaque échantillon. Les moyennes et écart-types sur cet ensemble de mesures ont été choisies pour déterminer l'incertitude globale expérimentale.

III.7.A.2.b Evolution de la dissolution en fonction des paramètres expérimentaux

Pour étudier l'évolution de la morphologie des figures de dissolution en fonction des paramètres expérimentaux, des conditions d'attaque chimique moins agressives que lors de l'étude de faisabilité ont été utilisées. Les expériences de dissolution ont été réalisées sur des apatites préalablement irradiées avec des ions Xe de $1,8 \text{ MeV.u}^{-1}$ (correspondant à un dépôt d'énergie d'environ $21,4 \text{ keV.nm}^{-1}$), avec des solutions d'acide nitrique de concentrations variant entre 0,25 et 1% en masse, et pour des temps de révélation allant de 30 à 60 secondes. Les conditions énergétiques correspondent dans ce cas à des traces ne présentant pas de fragmentation. Les conditions « douces » de dissolution permettent d'obtenir des détails sur les mécanismes impliqués au début de l'attaque chimique des matériaux apatitiques.

Afin de maîtriser la précision sur le temps (estimable à environ $\pm 1 \text{ s}$), la valeur limite de 30 secondes a été choisie dans l'ensemble de nos expériences. Cette augmentation de la valeur de temps de révélation limite (qui était de 15 secondes lors de l'étude de faisabilité) implique en outre le choix de la diminution de la concentration de l'acide.

Concentration HNO ₃ (% massique)	Temps de révélation	30 s	45 s	60 s
5 %(*)	diamètre (nm) profondeur (nm) angle (°)		4000 1000 28	
1 %	diamètre (nm) profondeur (nm) angle (°)	384 ± 156 82 ± 24 23 ± 2	657 ± 64 173 ± 30 28 ± 2	976 ± 172 268 ± 12 29 ± 2
0,5 %	diamètre (nm) profondeur (nm) angle (°)	95 ± 22 16 ± 4 19 ± 2	167 ± 30 45 ± 14 28 ± 2	375 ± 132 107 ± 48 29 ± 2
0,25 %	diamètre (nm) profondeur (nm) angle (°)			149 ± 24 21 ± 10 16 ± 2

Tableau III-5 : Evolution en fonction des paramètres expérimentaux des mesures AFM sur les figures de dissolution de fluoroapatites irradiées avec des ions ^{129}Xe de $1,8 \text{ MeV.u}^{-1}$ ($dE/dx = 21,4 \text{ keV.nm}^{-1}$). Les mesures (*) correspondent à une irradiation avec des ions ^{86}Kr , dont le dépôt d'énergie linéique à l'entrée du matériau est de $14,1 \text{ keV.nm}^{-1}$.

Le Tableau III-5, les Figure III-7 et Figure III-8 présentent, en fonction des paramètres expérimentaux, l'évolution des paramètres morphologiques d'ouverture des figures de dissolution dans la fluoroapatite de Durango préalablement irradiée avec des ions xénon, et la comparaison avec un résultat issu de l'étude de faisabilité faite avec HNO₃ 5% massique.

Tout d'abord, en tenant compte des incertitudes de mesure, il faut noter que le diamètre et la profondeur du cône d'ouverture évoluent proportionnellement au temps de révélation, ce qui est particulièrement visible sur les mesures réalisées avec HNO₃ 1%. Dans la gamme de concentration que nous avons utilisée, cette relation entre les diamètres et le temps de révélation peut être considérée comme linéaire. Cette linéarité, pour un révélant et un matériau identiques, a déjà été relevée dans une étude sur la révélation de traces de fission de l'uranium (**Ben Ghouma 95**).

De la même façon, nous pouvons observer que l'évolution des diamètres et profondeurs en fonction de la concentration en acide présentent un caractère « linéaire » identique à celui relevé en fonction du temps de révélation. La Figure III-8 montre en outre que cette évolution est cohérente avec les résultats obtenus dans une gamme de concentration différente (HNO_3 5%), en s'appuyant sur le fait que les rayons efficaces R_e significatifs de l'endommagement sont du même ordre de grandeur, et donc comparables entre eux, pour les ions Kr ($14,1 \text{ keV.nm}^{-1}$) et Xe ($21,4 \text{ keV.nm}^{-1}$).

La comparaison plus précise des résultats montre que temps et concentration semblent jouer un rôle similaire sur les paramètres mesurés. En effet, des mesures proches de diamètres et de profondeurs peuvent être notées si on compare les traces révélées 30 secondes avec HNO_3 1% et 60 secondes avec HNO_3 0,5 % (et à un degré moindre 30 s, 0,5 % et 60s, 0,25 %). L'évolution dans les mêmes proportions des diamètres et des profondeurs alors qu'un facteur 2 sépare temps de révélation et concentration acide permet de conclure qu'il n'y a pas, dans les conditions étudiées, d'influence prépondérante du temps de révélation ou de la concentration en acide sur la morphologie des traces révélées dans la fluoroapatite de Durango irradiée.

A l'inverse, quel que soit le paramètre suivi (temps ou concentration), l'angle d'ouverture mesuré présente une saturation à une valeur proche de 30° , reflet de l'influence prépondérante de la cristallographie du matériau sur la morphologie des traces. Cette « saturation » apparaît, dans la gamme de concentration de notre étude, aux alentours de 50 secondes et, pour un temps de révélation fixé à 60 secondes, à une concentration acide d'environ 0,5 % en masse. Au-delà de ces deux valeurs limites, l'angle d'ouverture de la trace révélée semble indépendant des conditions de révélation. Il faut par ailleurs noter que les valeurs d'angles peuvent être calculées à partir du rapport entre profondeur et rayon des traces et sont en bonne corrélation avec les valeurs mesurées, confirmant que les traces sont régulières et ne présentent pas de rupture dans leurs profils.

Remarque : En parallèle de cette étude, deux paramètres expérimentaux ont été étudiés. Tout d'abord, l'utilisation d'ultrasons lors de la révélation a été envisagée. Celle-ci entraîne une augmentation des dimensions des traces révélées de l'ordre de 20%. Bien que cette augmentation puisse être reliée à un effet de renouvellement plus important de la solution acide, l'utilisation d'ultrasons n'a pas été retenue dans le protocole expérimental pour garder des conditions de dissolution reflétant le contexte de l'étude (en mode statique).

D'autre part, deux échantillons irradiés dans des conditions identiques ont été révélés de façon cumulée : une attaque chimique de 45 secondes et deux attaques successives de 30 et 15 s. Les dimensions mesurées des figures de dissolution sont nettement plus importantes dans le cas d'une révélation en deux étapes. Ce résultat tend à montrer que l'acide a du mal à se renouveler en raison de sa pollution par les résidus de la dissolution (existence d'un gradient de concentration lié à la diffusion des espèces dissoutes) et rejoint les résultats obtenus sur les traces de fission dans les apatites (**Ben Ghouma 95**). Nous avons toutefois opté, dans notre cas, pour une révélation continue, du fait des faibles durées utilisées pour l'attaque chimique.

Ces deux expériences mettent ici en avant la démonstration du rôle important de la diffusion de l'acide dans la variation initiale de la vitesse d'attaque chimique (**Villa 97**).

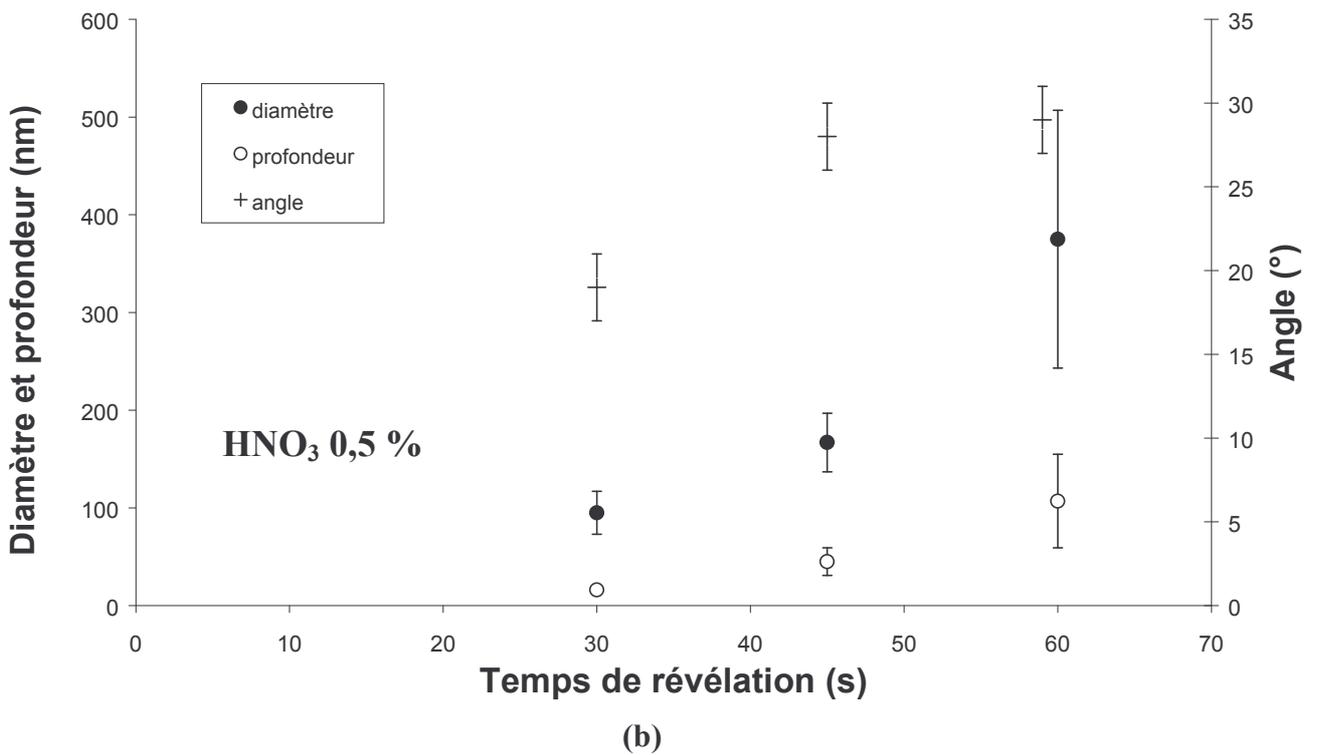
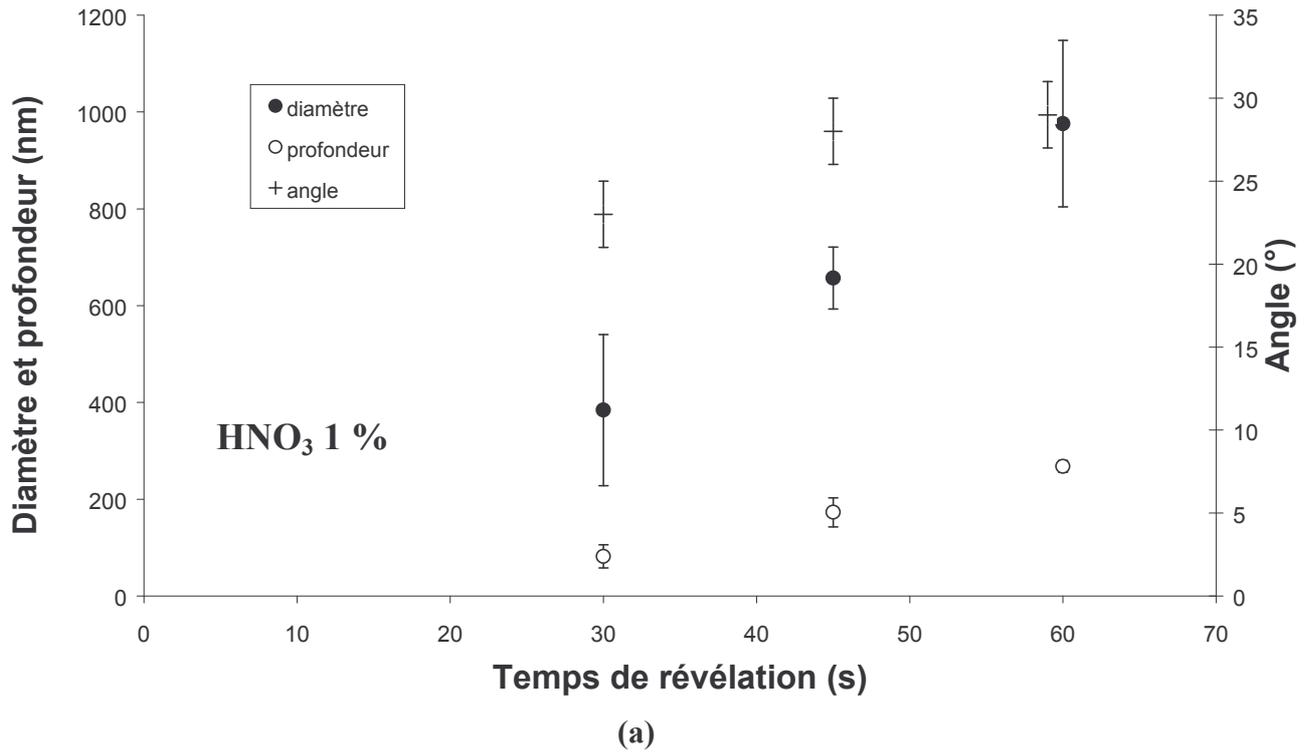


Figure III-7 : Evolution des paramètres morphologiques (diamètre, profondeur, angle) des figures d'ouverture des traces révélées d'une fluoroapatite de Durango irradiée avec des ions Xe (21,4 keV.nm⁻¹), en fonction du temps de révélation pour deux concentrations en acide nitrique (1% (a) et 0,5% (b)). Certaines valeurs d'angle ont été décalées à 59 secondes pour des raisons de lisibilité.

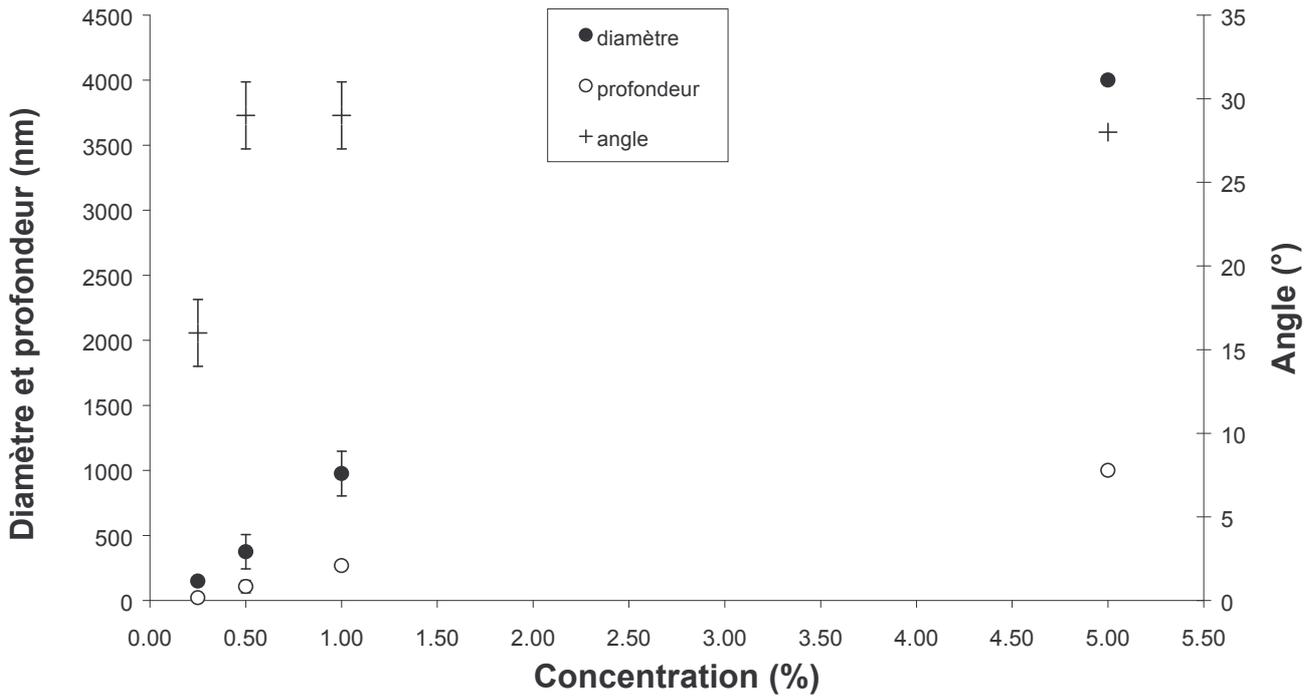


Figure III-8 : Evolution des paramètres morphologiques (diamètre, profondeur, angle) des figures d'ouverture des traces révélées d'une fluoroapatite de Durango irradiée avec des ions Xe ($21,4 \text{ keV.nm}^{-1}$), en fonction de la concentration en acide nitrique pour un temps de révélation de 60 secondes. Les points à 5 % correspondent aux résultats présentés dans l'étude de faisabilité.

III.7.A.3 Evolution de la dissolution en fonction de l'énergie déposée dans le matériau

L'étude des morphologies des traces révélées dans la fluoroapatite en fonction du dépôt d'énergie a été faite dans des conditions expérimentales fixées à une concentration en acide nitrique de 1 % en masse et pour un temps de révélation de 60 secondes. L'analyse de cette évolution permet de faire un parallèle entre l'énergie déposée par l'irradiation, caractérisée par la valeur du TEL, et la dissolution préférentielle des zones irradiées, dont les dimensions des traces après révélation sont le reflet.

Dépôt d'énergie à l'entrée du matériau (keV.nm^{-1})	R_e (nm)	Diamètre (nm)	Profondeur (nm)	Angle (°)	Régime de vitesse
9,5	≈ 3	453 ± 26	27 ± 10	7 ± 2	Légèrement inférieure
11,7	$5,5 \pm 0,8$	652 ± 370	160 ± 68	26 ± 2	Supérieure
11,9	$5,5 \pm 0,8$	603 ± 158	199 ± 122	33 ± 2	Supérieure
12	$5,5 \pm 0,8$	697 ± 86	184 ± 68	28 ± 2	Supérieure
21,4	$5,1 \pm 1,1$	976 ± 172	268 ± 12	29 ± 2	Maximum

Tableau III-6 : Evolution des paramètres morphologiques des traces révélées dans la fluoroapatite de Durango en fonction du dépôt d'énergie à l'entrée du matériau, pour des conditions de révélation fixées (60 s, 1 % HNO_3). Les valeurs de R_e sont tirées des expériences de RBS canalisée.

Les Tableau III-6 et la Figure III-9 montrent l'évolution des paramètres morphologiques des traces révélées en fonction de la valeur du dépôt d'énergie à l'entrée dans le matériau et du régime de vitesse de l'irradiation. Les diamètres et les profondeurs des figures de dissolution présentent une tendance globale à l'augmentation avec le dépôt d'énergie. L'incertitude importante sur la détermination des diamètres pour les mesures correspondant à un dépôt d'énergie de $11,7 \text{ keV.nm}^{-1}$ résulte d'une forte rugosité de surface. Il faut noter qu'un résultat particulier concerne l'irradiation correspondant à un dépôt d'énergie de 9 keV.nm^{-1} , dont les caractéristiques seront développées plus loin.

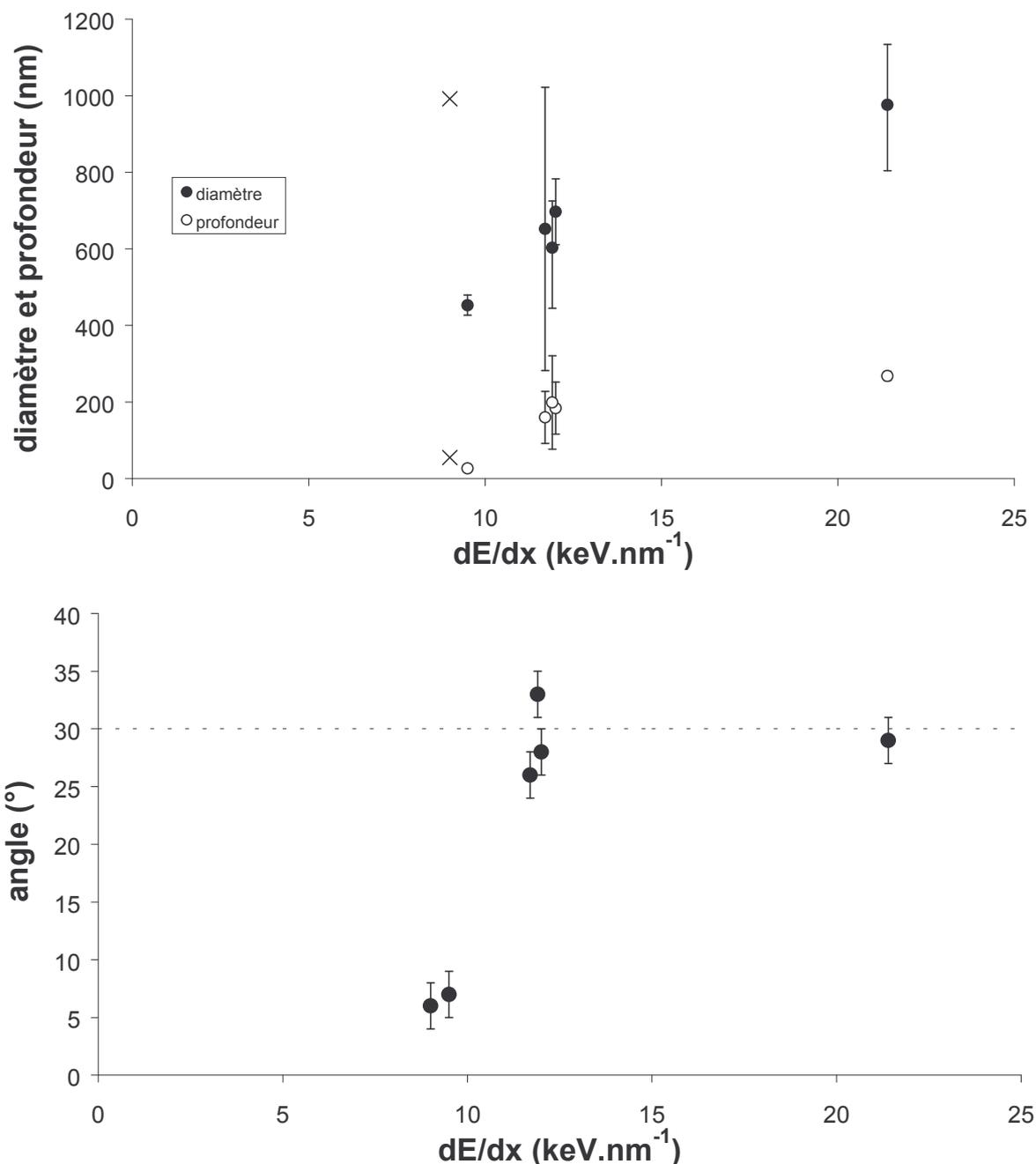


Figure III-9 : Evolution des paramètres morphologiques des traces révélées en fonction du dépôt d'énergie à l'entrée dans le matériau. Les conditions de révélation sont fixées pour chaque échantillon : HNO_3 à 1% en masse pendant 60 secondes. Le trait pointillé sur le graphique représentant l'évolution de l'angle d'ouverture symbolise l'angle « limite » défini à 30° . Le symbole (x) correspond au diamètre et à la profondeur mesurés pour l'irradiation correspondant à 9 keV.nm^{-1} .

La valeur de dépôt d'énergie peut être considérée comme quasiment constante dans les premiers microns situés sous la surface (Figure III-10). De ce fait, l'évolution observée souligne que la vitesse d'attaque dans les zones les plus endommagée en surface est directement proportionnelle au dépôt d'énergie des ions à l'entrée dans le matériau.

L'analyse plus particulière du résultat de l'irradiation avec des ions U (correspondant à $dE/dx = 9 \text{ keV.nm}^{-1}$) donne des mesures sur une trace révélée avec des dimensions nettement plus importantes (diamètre = 992 nm, profondeur = 55 nm) que les irradiations correspondant à des valeurs de pouvoirs d'arrêt supérieures. Toutefois, l'état de surface de cet échantillon nous a permis de mesurer précisément qu'une seule trace, ce qui n'est pas statistiquement représentatif de la population en diamètre et en profondeur. Néanmoins, en regard de l'irradiation aux ions Zn ($dE/dx = 9,5 \text{ keV.nm}^{-1}$), le régime de vitesse de cette irradiation (bas) pourrait expliquer cette différence importante (**Boccanfuso 01**). Dans notre cas, la révélation mettrait ainsi en évidence l'effet de vitesse de l'ion incident. En effet, les mesures de rayon efficaces réalisées par RBS canalisée sur les monocristaux de fluoroapatite et par diffraction X sur les britholites polycristallines ne nous avaient pas permis de mettre cet effet en évidence pour les matériaux apatitiques. Enfin, il est nécessaire de signaler que l'effet de vitesse serait visible sur les diamètres d'ouverture, mais ne se reflète pas au niveau des résultats de mesure des profondeurs, car celles-ci ne sont pas observées en totalité.

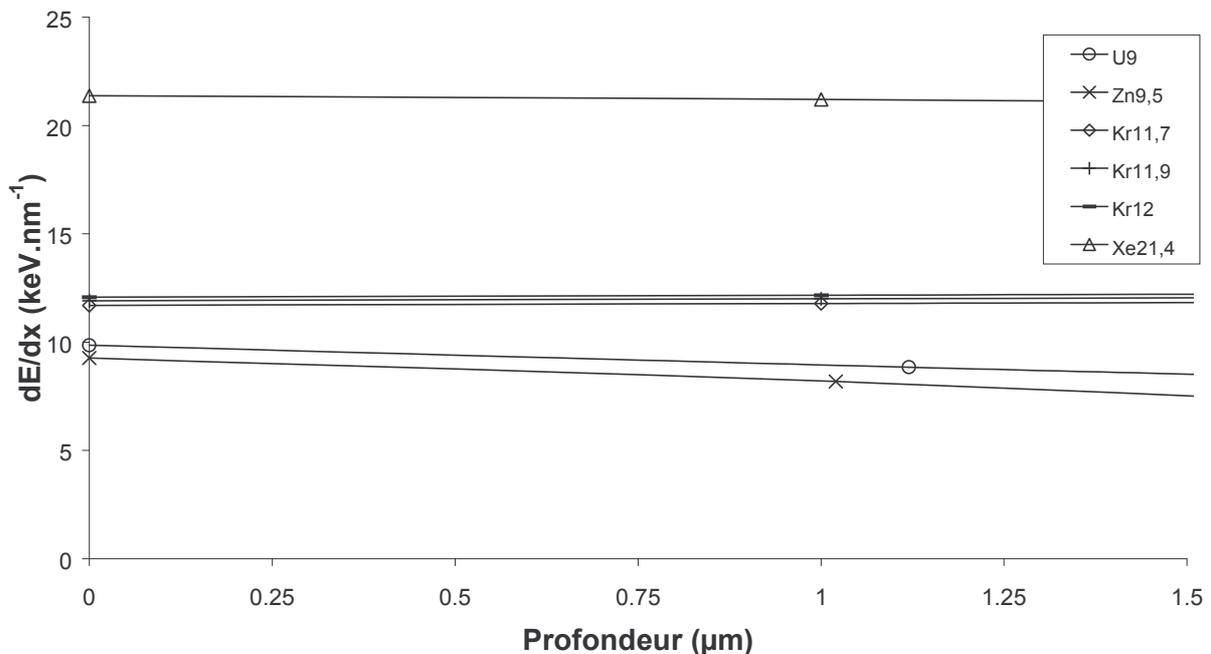


Figure III-10 : Evolution du dépôt d'énergie linéique en fonction de la profondeur dans les premiers microns situés sous la surface des fluoroapatites irradiés. Seul l'irradiation avec les ions Zn engendre une variation sensible de dE/dx (environ 10 % sur 1,5μm).

L'analyse de l'évolution des angles d'ouverture avec l'énergie déposée en surface (Figure III-9) semble montrer, quant à elle, l'existence d'un dépôt d'énergie seuil à partir duquel l'endommagement est assez important pour permettre d'atteindre une valeur de "saturation" de l'angle autour de 30°. Aux incertitudes de mesure près et pour les conditions utilisées (1%, 60s), ce seuil de dépôt d'énergie est situé vers 10-11 keV.nm^{-1} , correspondant environ au seuil de saturation relevé sur l'évolution des rayons efficaces dans la britholite. De plus, il faut préciser que la valeur d'angle (6°) obtenue pour la trace mesurée sur l'échantillon irradié avec des ions U (9 keV.nm^{-1}) n'est pas affectée par l'éventuel effet de vitesse (elle correspond au rapport entre profondeur et rayon) et peut ainsi être comparée aux autres mesures d'angle.

Par ailleurs, les études précédentes sur les figures de dissolution et l'endommagement des fluoroapatites ont permis de définir une zone de fragmentation, appelée zone de révélabilité partielle, pour des valeurs des rayons efficaces d'amorphisation comprise entre 1,8 et 3,1 nm. Pour la fluoroapatite de Durango, ces deux seuils sont respectivement atteints pour des valeurs de TEL proches de 7 keV.nm^{-1} et 9 keV.nm^{-1} . Pour l'ensemble des échantillons analysés lors de notre étude de dissolution, aucun ne présente de fragmentation sur les profils des traces révélées. La Figure III-11 illustre cette régularité des morphologies observées dans le cas d'un échantillon irradié avec des ions Xe correspondant à un dépôt d'énergie à l'entrée du matériau de $21,4 \text{ keV.nm}^{-1}$.

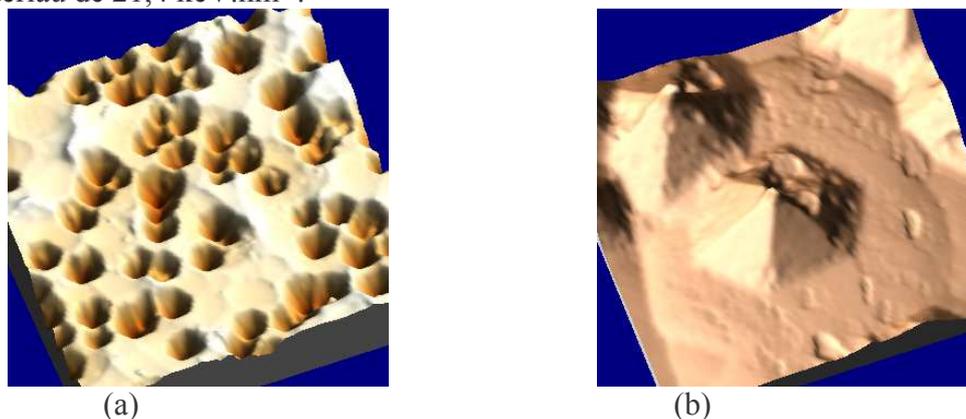


Figure III-11 : Vue du dessus d'une zone de $10\mu\text{m}^2$ (a) et représentation tridimensionnelle inversée de la morphologie d'une trace révélée (b) dans une fluoroapatite de Durango irradiée avec des ions Xe ($21,4 \text{ keV.nm}^{-1}$) et révélée 60 secondes dans HNO_3 1%.

Ces observations sont en accord avec les mesures réalisées en RBS canalisée sur des échantillons de fluoroapatite irradiés dans des conditions identiques ($11,7$ et 12 keV.nm^{-1}), pour lesquels les mesures de R_e donnent des valeurs proches de 5 nanomètres (cf II.2.B.). De plus, les échantillons « situés » dans la zone de révélabilité partielle sont caractérisés par des observations expérimentales, qui ont été définies précédemment (densité inférieure à la fluence, discontinuité des profils, distribution des paramètres morphologiques). Ainsi, bien qu'une légère distribution des paramètres morphologiques ait pu être observée sur chaque échantillon (Tableau III-6), le calcul des densités de traces révélées montre une cohérence avec l'absence de fragmentation. A titre d'illustration, les fluences d'irradiation et les résultats des mesures de densités de traces révélées sont consignés dans le Tableau III-7. Il faut néanmoins préciser que les mesures correspondant aux deux plus faibles valeurs de dépôt d'énergie ont été réalisées sur des surfaces très rugueuses, ce qui rend plus difficile l'identification de toutes les traces révélées et implique une incertitude importante sur les valeurs de densités de traces.

dépôt d'énergie à l'entrée du matériau (keV.nm^{-1})	fluence d'irradiation (cm^{-2})	densité de traces révélées (cm^{-2})
9,5*	10^7	$1,3.10^7$
11,7*	10^7	$1,35.10^7$
11,9	10^7	$1,1.10^7$
12	10^7	$1,25.10^7$
21,4	5.10^7	$4,5.10^7$

Tableau III-7 : Valeurs des fluences d'irradiation et mesures des densités de traces révélées pour des fluoroapatites de Durango irradiées avec différentes conditions de dépôt d'énergie et révélées 60 secondes dans de l'acide nitrique à 1 % en masse. Une fluence de 10^7 cm^{-2} correspond à 10 ions pour une surface de $10\mu\text{m}^2$. Les mesures signalées par (*) ont été faites sur des surfaces très rugueuses et les densités sont ainsi entachées d'une incertitude importante (estimable à environ 10 à 15%).

Remarque : Parmi toutes les mesures de densités de traces révélées réalisées sur l'ensemble des échantillons, seuls deux échantillons présentent des densités plus faibles que les fluences d'irradiation (d'un facteur 2 environ) : ceux-ci correspondent à une irradiation Xe ($21,4 \text{ keV.nm}^{-1}$) et à des révélations de 1%, 30 secondes et 0,5%, 60 secondes. Bien que toutes les autres conditions de révélation donnent des densités de l'ordre de la fluence d'irradiation, cette diminution de la densité peut être reliée aux "faibles" conditions de révélation utilisées pour ces échantillons. Ceux-ci présentent en effet des morphologies régulières mais pas tout à fait hexagonales (plutôt coniques) qui semblent caractériser les premiers instants de la révélation chimique, où les plans cristallographiques n'ont pas encore été rejoints. Dans ce cas, la faible densité mesurée peut être due au fait que certaines traces ne sont pas encore développées. Une telle morphologie peut être aussi relevée sur la trace observée dans l'échantillon correspondant à un dépôt d'énergie de 9 keV.nm^{-1} , qui ne présente pas de fragmentation dans son profil et a une morphologie plutôt conique (Figure III-12). Cette observation ne permet cependant pas de redéfinir les valeurs limites de la zone de fragmentation, aucune mesure de rayon efficace d'endommagement n'ayant pu être, pour l'instant, réalisée sur cet échantillon ou sur un échantillon irradié dans des conditions identiques.

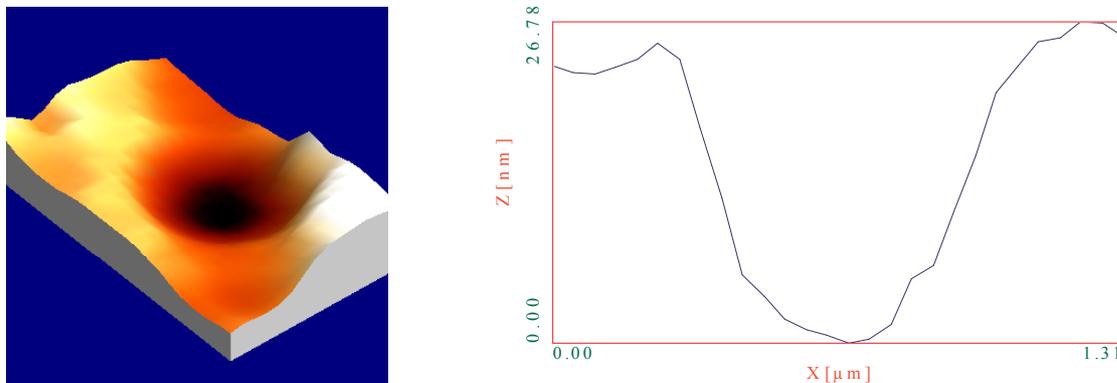


Figure III-12 : Trace à morphologie « conique » observée sur l'échantillon irradié avec un dépôt d'énergie correspondant à 9 keV.nm^{-1} (vue du dessus et profil).

Enfin, en parallèle de l'influence du dépôt d'énergie sur la morphologie des figures de dissolution, les effets de la réirradiation ont été étudiés au travers d'une expérience permettant de comparer les dimensions des traces révélées (1%, 60 secondes) sur deux échantillons provenant du même monocristal irradié avec des ions Kr correspondant à un dépôt d'énergie de 12 keV.nm^{-1} , recuit 17 heures à 700°C , puis irradié de nouveau dans des conditions identiques. Lors de cette seconde irradiation, un échantillon a été irradié sur la face utilisée pour la première irradiation (face O) et l'autre sur la face anciennement intacte (face N). Les résultats surprenants obtenus (Tableau III-8), si on ne tient pas compte des larges incertitudes de mesure, semblent indiquer qu'une première irradiation permettrait d'augmenter légèrement la résistance du matériau aux dégâts d'irradiation.

	Face O	Face N
Diamètre (nm)	696 ± 84	1038 ± 316
Profondeur (nm)	189 ± 60	234 ± 66
Angle ($^\circ$)	29 ± 2	24 ± 2

Tableau III-8 : Comparaison des paramètres morphologiques mesurés sur des traces révélées dans de l'acide nitrique à 1% en masse pendant 60 secondes sur des échantillons provenant d'un même monocristal irradié et réirradié avec des ions Kr (12 keV.nm^{-1}) sur des faces distinctes.

En conclusion, l'étude des morphologies de traces révélées en fonction du dépôt d'énergie indique une évolution progressive des diamètres et des profondeurs avec le dépôt d'énergie, pour un même régime de vitesse. Cette étude ne concerne que des traces ne présentant pas de fragmentation, comme le confirment notamment les mesures de densités de traces. A l'inverse, en ce qui concerne les angles d'ouverture, les mesures font apparaître un seuil de dépôt d'énergie pour lequel l'endommagement est suffisamment important pour induire un angle d'ouverture rejoignant une valeur « limite » d'angle proche de 30°. A partir de ces observations témoignant de l'influence forte de la cristallographie sur la morphologie des traces révélées, nous allons essayer à présent d'établir une relation entre les vitesses d'attaque chimique au sein du matériau et les paramètres morphologiques des figures de dissolution.

III.7.A.4 Détermination des vitesses d'attaque chimique dans les fluoroapatites de Durango

En préalable, il est nécessaire de rappeler brièvement que plusieurs modèles de révélation chimique ont été développés, concernant historiquement et principalement les polymères DSTN (DéTECTEURS Solides de Traces Nucléaires). La plupart de ces modèles de révélation prennent en compte deux vitesses distinctes d'attaque chimique :

- une vitesse d'attaque au sein du matériau vierge (V_B),
- une vitesse d'attaque le long de la trace latente, dans les zones endommagées (V_T).

Deux grandes classes de modèles existent. La première considère des vitesses V_B et V_T constantes, ce qui permet notamment de simuler la morphologie conique des figures de révélation dans les matériaux isotropes lorsque de faibles variations de dépôt d'énergie sont mises en jeu dans le matériau. La seconde prend en compte une vitesse V_T variable, qui varie avec la valeur du dépôt d'énergie (TEL) le long de la trace latente. Les variations de cette vitesse d'attaque peuvent être obtenues expérimentalement, à partir par exemple de l'extraction du profil de traces révélées imagées en microscopie confocale (**Vaginay 01**).

Un nombre plus restreint de modèles concerne la révélation des matériaux cristallins irradiés. En effet, les géométries de traces révélées observées dans les cristaux sont les effets directs de la présence de la structure cristalline et donc de l'anisotropie du processus de révélation chimique, cette anisotropie impliquant un facteur supplémentaire à intégrer dans la modélisation. On peut toutefois citer des auteurs tels que Hashemi-Nezad (**Hashemi-Nezad 98**) qui propose un modèle de révélation dans le mica irradié, prenant en compte deux vitesses V_B distinctes (V_n normale et V_p parallèle au plan d'irradiation) et générant des profils de traces par « paliers » rejoignant les observations faites sur la fragmentation des traces.

Concernant les fluoroapatites, les travaux de Villa sur l'endommagement par des ions krypton dans les fluoroapatites ont été complétés par le développement d'une simulation informatique de l'attaque chimique des traces d'ions lourds. Celle-ci prend en compte la cristallographie du matériau, mais aussi des paramètres spécifiques de la dissolution comme la diffusion de l'acide (**Villa 95, 97, 97b**). De façon schématique, la cristallographie hexagonale de l'apatite intervient dans ce modèle par l'utilisation d'un prisme hexagonal de révélation et d'une vitesse V_B fonction tridimensionnelle de l'orientation cristalline et des paramètres de maille a et c . Les processus de diffusion, reflétant le renouvellement « graduel » de la solution d'acide nitrique utilisée pour la révélation, sont, quant à eux, présents par le biais d'une loi de Fick induisant une vitesse V_B fonction de la profondeur et du temps de révélation.

Quelques développements ont été introduits ultérieurement dans ce modèle pour définir une vitesse V_T dépendante du dépôt d'énergie, à travers les rayons efficaces d'amorphisation obtenus en CRBS en fonction du TEL. Dans ce cas, V_T décroît à partir d'une valeur maximale de façon linéaire avec R_e pour des rayons compris entre 1,8 et 3,1 nm (zone de révélabilité partielle) et atteint une valeur égale à V_B pour des rayons inférieurs à 1,8 nm (zone de non-révélabilité). Cette amélioration n'a cependant pas permis d'atteindre un accord quantitatif du modèle avec les observations en microscopie AFM (Tisserand 99).

Comme les différentes observations réalisées en microscopie à force atomique permettent de connaître l'évolution morphologique des traces révélées dans la fluoroapatite en fonction des paramètres expérimentaux et du dépôt d'énergie, il est donc possible d'établir des hypothèses concernant le processus d'attaque chimique et l'évolution des vitesses d'attaque dans ce matériau. A ce titre, la Figure III-13 montre schématiquement, mais avec le respect des échelles d'espace, l'évolution mesurée en fonction du temps de la morphologie des figures d'ouverture des traces révélées après une attaque par une solution d'acide nitrique à 1 % en masse.

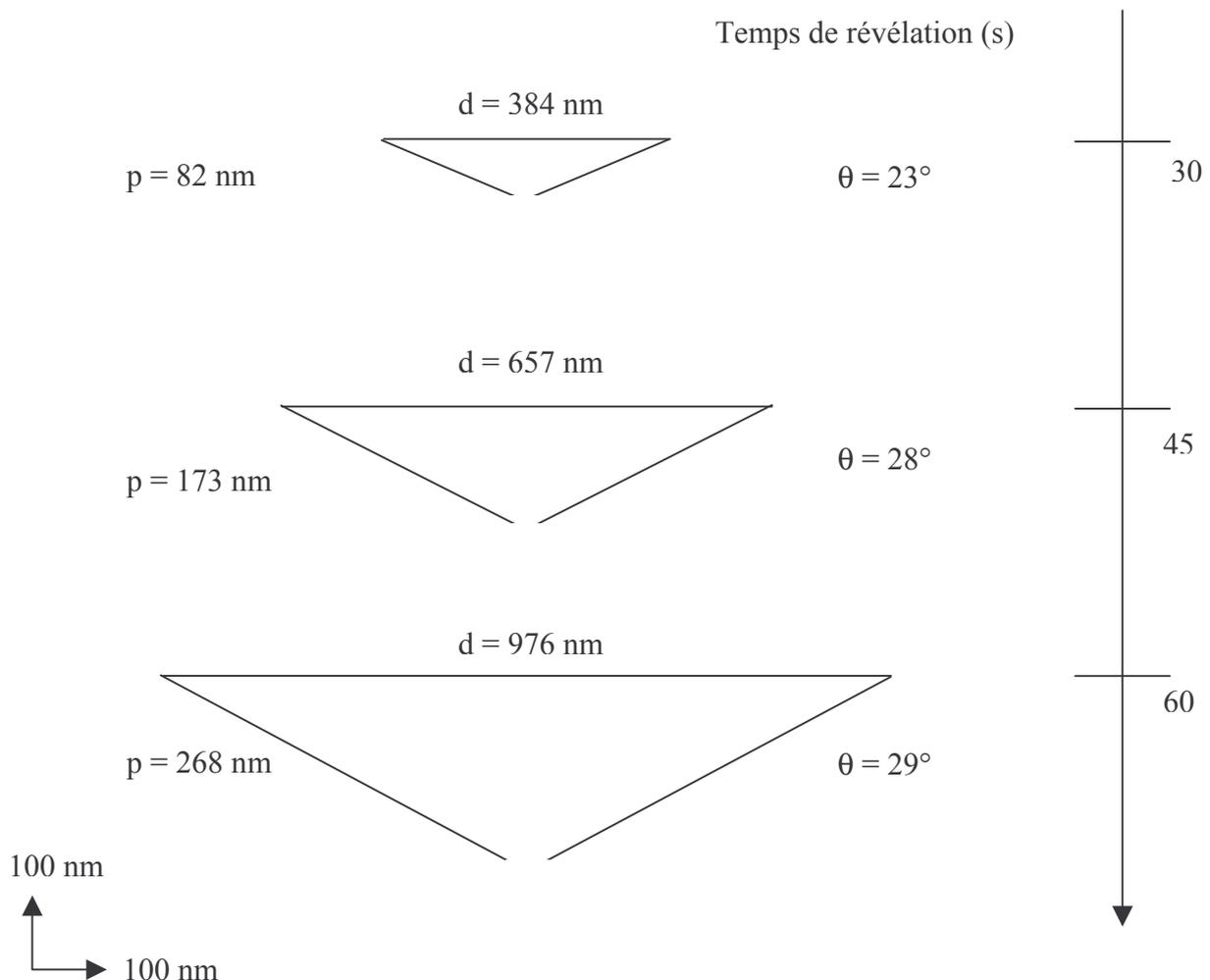


Figure III-13 : Evolution schématique (issue des mesures AFM) en fonction du temps, avec respect de l'échelle spatiale, de la morphologie en surface des figures de dissolution dans la fluoroapatite de Durango irradiée avec des ions xénon ($21,4 \text{ keV.nm}^{-1}$) et révélée par une solution d'acide nitrique à 1 % en masse.

Cette représentation nous montre que, pendant les premiers instants de la révélation, l'attaque semble avant tout radiale, ce qui tend à indiquer que les vitesses d'attaque du matériau sain agissent principalement dans une direction parallèle à la surface du matériau. Il est intéressant de constater ici que cette remarque rejoint la proposition du modèle avec les vitesses V_p et V_n décrit précédemment, où un ordre de grandeur sépare ces deux vitesses ($V_p \approx 20V_n$) (Hashemi-Nezad 98). Le processus d'ouverture constaté dans ce cas diffère donc clairement de celui décrit dans le modèle développé par Villa, ce qui permet d'expliquer les écarts obtenus entre les observations et la simulation numérique.

Il est donc nécessaire à ce stade de modifier l'approche du modèle en tentant de relever expérimentalement les variations de la vitesse d'attaque V_T , en se fondant sur les caractéristiques morphologiques des traces enregistrées par AFM. La profondeur maximale de la trace révélée, s'il n'y a pas eu de phénomène de sur-révélation, est la dimension mesurée la plus apte à conduire à une valeur numérique de cette vitesse. Dans le cas des fluoroapatites, les observations de double-répliques ont montré la présence d'une prolongation des figures d'ouverture par un « conduit » de plusieurs microns, qui ne peut être observé en AFM (cf : Figure III-3). L'existence de ce prolongement ne nous autorise donc pas formellement à utiliser la profondeur pour déterminer la vitesse d'attaque V_T au sein de la trace.

De ce fait, nous avons choisi pour nos calculs de considérer une vitesse d'attaque V_{BC} , correspondant à une vitesse moyenne d'attaque dans la direction de l'axe c (perpendiculaire au plan de coupe), reflétant l'endommagement dans les premiers microns de la trace et ainsi l'avancement de la figure d'ouverture de la trace révélée. Pour définir le vecteur d'attaque V_B , nous nous sommes fondés sur le résultat principal tiré de l'analyse des observations en microscopie à force atomique : l'évolution des angles d'ouverture, quelque soit le paramètre suivi, montre une influence forte de la cristallographie sur la morphologie des traces révélées qui se traduit par la « saturation » de cet angle aux alentours de 30° . L'hypothèse principale sera donc le choix d'une vitesse d'attaque $V_{B(30^\circ)}$ définie pour atteindre le contour d'une ouverture de trace présentant un angle de 30° . La modélisation inverse que nous avons envisagé, s'appuyant sur les observations géométriques faites en AFM, doit ainsi nous permettre d'accéder à l'évolution du rapport entre les deux vitesses (V_B et V_{BC}) en fonction des conditions de dépôt d'énergie et de révélation.

Pour définir la norme des différents vecteurs d'attaque, nous avons considéré que ceux-ci sont constants pendant toute la durée de l'attaque chimique. Pour un temps de révélation donné t , nous avons donc supposé que la trace est attaquée dans la direction verticale (direction de l'axe c) pendant un temps t_1 avec un vecteur d'attaque V_{BC} et que le matériau vierge est ensuite attaqué pendant un temps t_2 pour atteindre les contours d'un plan virtuel formant un angle de 30° avec la surface initiale de la trace. La relation reliant les différents temps est la suivante :

$$t = t_1(i) + t_2(i) \tag{III-1}$$

Schématiquement, le calcul consiste à déterminer, pour différentes valeurs d'abscisses, les points d'intersection entre un vecteur normal à la surface du plan virtuel à 30° et la droite représentant la trace latente, comme l'illustre la Figure III-14. Les points déterminés par le calcul sont présentés sur la figure avec les indices A_i et B_i .

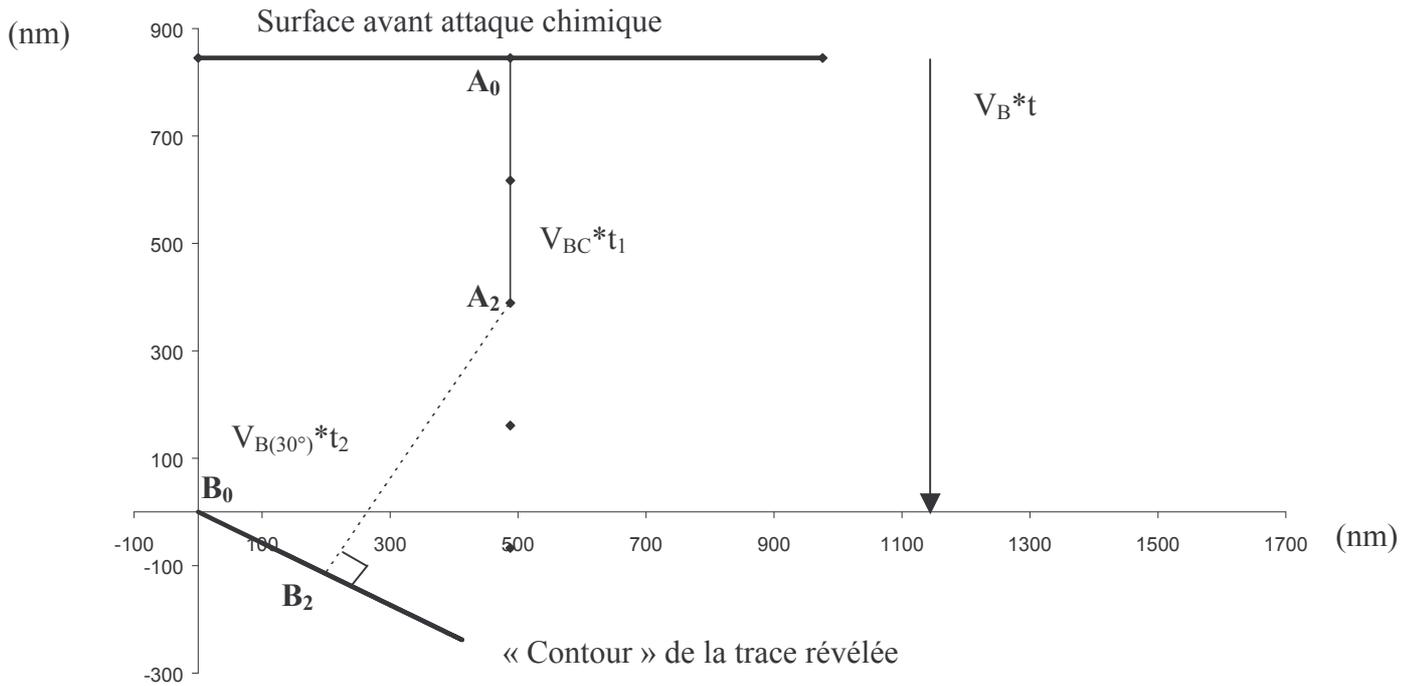


Figure III-14 : Exemple d'obtention des vitesses d'attaque V_{BC} , $V_{B(30^\circ)}$ et V_B dans le cas d'une trace révélée (cas d'une irradiation correspondant à $21,4 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$ et d'une révélation de 60 secondes dans HNO_3 1%). Le contour de la trace révélée correspond ici à l'extrapolation d'une trace « idéale » à 30° . Les différents points situés le long de la trace latente sont obtenus par le calcul.

A partir de ces différents points A_i et B_i , il est alors possible de calculer la vitesse $V_{B(30^\circ)}$ par unité de temps, en considérant que, entre les points A_0 et B_0 , la vitesse V_{BC} n'intervient pas du tout pendant toute la durée de l'attaque chimique. De ce fait, pour chaque valeur de i , le temps $t_2(i)$ devient accessible. Les équations suivantes régissent ce calcul :

$$V_{B(30^\circ)} = \frac{\|A_0B_0\|}{t} \quad (\text{III-2})$$

$$t_2(i) = \frac{\|A_iB_i\|}{V_{B(30^\circ)}} \quad (\text{III-3})$$

A ce stade du calcul, il est alors aisé d'en tirer $t_1(i)$ et donc la vitesse V_{BC} par unité de temps :

$$V_{BC} = \frac{(y_{A_0} - y_{A_i})}{t_1(i)} \quad (\text{III-4})$$

Le rapport final de vitesses obtenu est un ratio entre la vitesse d'attaque selon l'axe c V_{BC} et V_B , cette dernière correspondant à l'attaque du matériau sain dans la direction de l'axe c . Elle est obtenue aisément en suivant l'avancée du plan représentant la surface du matériau vierge, entre les points A_0 et B_0 :

$$V_B = \frac{(y_A - y_B)}{t} \quad (\text{III-5})$$

Le Tableau III-9 présente les valeurs des rapports de vitesses obtenus par cette méthode de calcul. L'évolution de ce rapport de vitesses en fonction des paramètres de dissolution (concentration, temps de révélation) montre une légère augmentation suivie d'un palier, reflétant l'évolution des angles d'ouverture décrite précédemment (cf Figure III-7 et Figure III-8).

<i>HNO₃ 1%, 60 s</i>		<i>Ions Xe, 21,4 keV.nm⁻¹</i>		
dE/dx (keV.nm ⁻¹)	V _{BC} /V _B	Temps de révélation (s)		V _{BC} /V _B
9*	1,06	1 %	30	1,25
9,5	1,07		45	1,30
11,7	1,32		60	1,32
11,9	1,37	0,5 %	30	1,19
12	1,31		45	1,30
21,4	1,32		60	1,33
		0,25 %	60	1,16

Tableau III-9 : Rapports entre les vitesses d'attaques V_{BC} et V_B obtenus selon nos différentes conditions d'irradiation et de révélation. La valeur indiquée (*) correspond à l'échantillon où une seule trace a été mesurée (voir la remarque concernant l'angle d'ouverture).

La variation de ces vitesses en fonction du dépôt d'énergie, illustrée par la Figure III-15, montre, elle aussi, une évolution similaire à celle des angles d'ouverture (cf Figure III-9). Une rupture apparaît pour des valeurs de dépôt d'énergie comprises entre 10 et 11 keV.nm⁻¹ environ. Cette zone correspond à des valeurs légèrement plus élevées que les limites en terme de TEL de la zone de fragmentation définies précédemment suggérant que, dans cette zone, la structure de la trace latente « passe » de discontinue en continue. Néanmoins, comme il a déjà été relevé, aucune trace observée en AFM ne présente de profils fragmentés. En revanche, les figures de dissolution correspondant à un dépôt d'énergie de 9 keV.nm⁻¹, et à un degré moindre à 9,5 keV.nm⁻¹, présente une morphologie plus conique qu'hexagonale (cf : Figure III-12).

En supposant une évolution linéaire du rapport de vitesses, une extrapolation à partir de la Figure III-15 indique que ces deux vitesses deviennent égales pour une valeur de dépôt d'énergie de 8,5 keV.nm⁻¹ environ (trait pointillé). A partir de ces observations, nous pouvons suggérer que le seuil situé autour de 8,5 keV.nm⁻¹ correspond à la limite supérieure de la zone de fragmentation. Les observations nous amènent aussi à définir, au sein de la zone de révélabilité totale et pour nos conditions expérimentales, l'existence d'une gamme de dépôt d'énergie (entre 8,5 et au maximum 11,7 keV.nm⁻¹), où la morphologie des traces révélées, bien que présentant un profil régulier, n'est pas encore réellement hexagonale. Cette zone reflète la mise en œuvre de l'influence progressive de la cristallographie sur la morphologie des figures de dissolution.

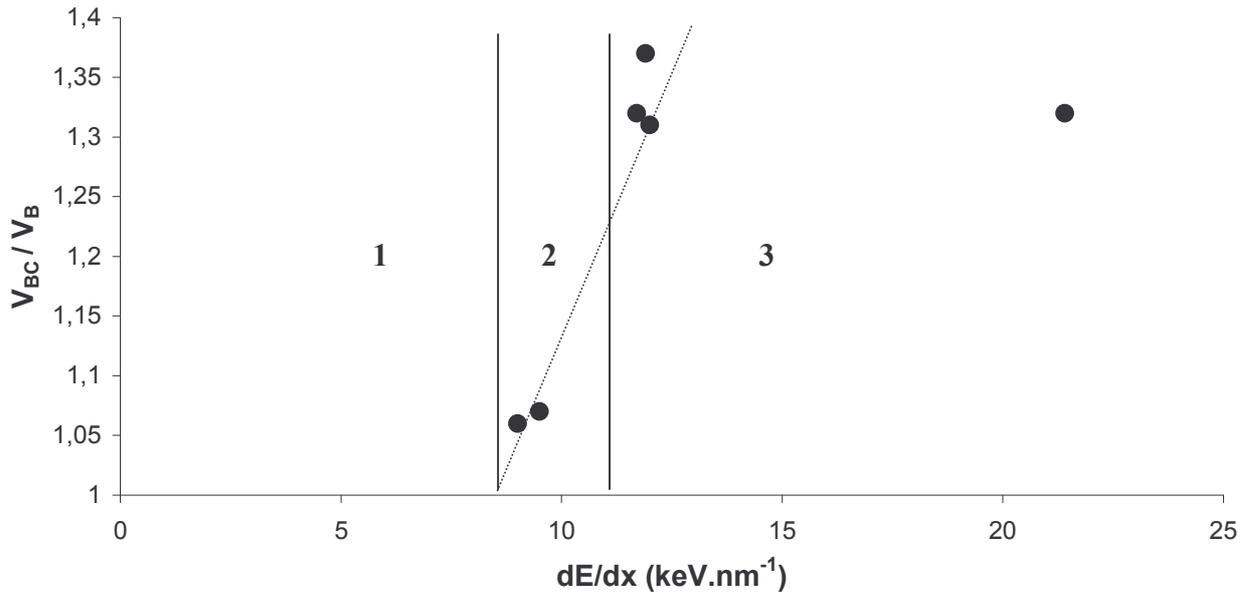


Figure III-15 : Evolution du rapport entre les vitesses d'attaques V_{BC} et V_B en fonction du dépôt d'énergie linéique à l'entrée du matériau, dans le cas d'une révélation de 60 secondes avec HNO_3 à 1% en masse. Les trois zones définies correspondent respectivement à 1 : zone de non-révélabilité et de révélabilité partielle, 2 : zone de révélabilité totale et morphologie conique, 3 : zone de révélabilité totale et morphologie hexagonale.

Il est intéressant de constater que ces différentes observations et hypothèses rejoignent celles d'auteurs ayant observé l'évolution des figures de dissolution pour d'autres matériaux sous irradiation, en suivant notamment les profondeurs et les diamètres des traces révélées. Ainsi, Lang (**Lang 02, 04**) note, en suivant par SFM l'évolution de la profondeur des traces révélées en fonction du pouvoir d'arrêt dans le mica attaqué avec HF , que celles-ci deviennent constantes à partir d'une valeur seuil située entre 5,6 et 6,6 $keV.nm^{-1}$ et diminuent en deçà de cette valeur, diminution accompagnée d'une dispersion plus importante dans les mesures de profondeur (Figure III-16). Cette rupture, accompagnée d'un changement de morphologie des traces de triangulaire (avec des paliers) à hexagonale (régulière), est attribuée à un passage de la structure de la trace latente de discontinue en continue. Ce brusque changement correspond aussi à une forte augmentation de V_T , pouvant être calculée numériquement puisque les traces peuvent être observées dans leur totalité (Figure III-16). L'auteur relie aussi les différences de morphologies à la quantité d'énergie déposée dans la maille cristallographique, en supposant que, au-dessus d'un certain seuil d'énergie déposée, les liaisons entre les anions oxygènes constituant les groupes silicates sont détruites localement et permettent une action plus importante du révélant.

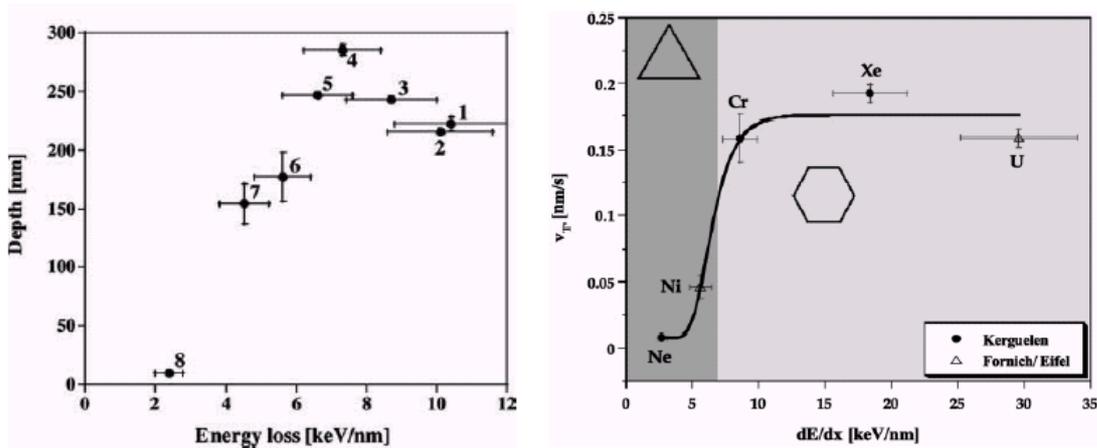


Figure III-16 : Evolution en fonction de dE/dx de la profondeur de traces révélées et de la vitesse d'attaque au sein de la trace V_T dans le mica irradié avec différents ions lourds et révélé dans HF (d'après Lang 02, 04).

Un type d'évolution similaire a été relevé par Rotaru (Rotaru 04), qui a suivi par AFM (mode tapping) l'évolution de l'efficacité de l'attaque chimique ξ en fonction de la perte d'énergie électronique dans SiO_2 irradiée aux ions lourds et révélée dans HF. Cette efficacité chimique ξ est définie comme le rapport entre la densité de traces observables et la fluence d'irradiation. La Figure III-17 indique l'évolution de ξ en fonction du pouvoir d'arrêt électronique et permet de relever 3 zones distinctes : une efficacité nulle en dessous d'une valeur seuil comprise entre 3,4 et 6,6 $keV \cdot nm^{-1}$ (seuil de révélation), une zone d'efficacité partielle (correspondant à des traces discontinues) et une zone d'efficacité totale au-dessus de 7 $keV \cdot nm^{-1}$ environ (traces continues). La mesure des rayons efficaces faite sur ce matériau par spectroscopie infra-rouge montre que l'efficacité atteint 100% pour des traces qui dépassent environ 3 nm.

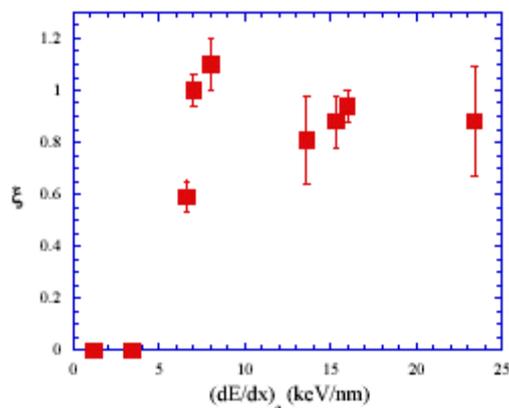


Figure III-17 : Evolution de l'efficacité chimique ξ en fonction du pouvoir d'arrêt électronique dans SiO_2 irradiée avec différents ions lourds et révélée dans HF (d'après Rotaru 04).

III.7.B Conclusion

L'étude de la dissolution acide des fluoroapatites phosphocalciques de Durango a été réalisée en deux parties. Une étude de faisabilité, avec des conditions expérimentales fixées (HNO_3 5% en masse), a tout d'abord permis de confirmer les observations réalisées antérieurement par MET sur double-répliques Pt/C dans des conditions d'irradiation et de dissolution identiques. Ces mesures mettent en évidence, selon les valeurs de dépôt d'énergie dans le matériau, deux types de morphologies différentes pour les figures de dissolution : des traces non-fragmentées, de forme hexagonale régulière, et des traces fragmentées, présentant des profils irréguliers caractéristiques de la discontinuité du dépôt d'énergie le long de la trace. Cette étude a aussi montré que la microscopie à force atomique (AFM) était une technique adaptée dans notre cas pour le suivi des paramètres morphologiques des figures de dissolution, la résolution du microscope permettant de mesurer et de distinguer des changements dans la topographie du matériau de l'ordre du nanomètre.

L'étude de la morphologie des traces révélées en fonction des paramètres expérimentaux (concentration en acide nitrique, temps de révélation) confirme les résultats de l'étude préliminaire, mais ne permet pas de conclure à l'influence prépondérante de l'un des deux paramètres. Elle indique un comportement quasi linéaire pour l'évolution des diamètres et des profondeurs des cônes d'ouverture en fonction du temps de révélation et de la concentration. En revanche, l'analyse de l'évolution de l'angle de la figure d'ouverture met en évidence une saturation de celui-ci à une valeur proche de 30° . Une étude similaire, avec des conditions expérimentales fixées (1 %, 60 secondes), a été réalisée pour suivre l'évolution des traces révélées en fonction du dépôt d'énergie et montre le même type d'évolution pour les différents paramètres caractéristiques des figures de dissolution. Cette étude indique que l'attaque chimique de la fluoroapatite est fortement dépendante de l'énergie qui y est déposée, ainsi que du régime de vitesse de l'ion incident. En effet, contrairement à la détermination des rayons efficaces par diffraction X et RBS canalisée et bien qu'une seule trace ait pu être mesurée de façon précise à 9 keV.nm^{-1} , un effet de vitesse de l'ion incident a pu être mis en évidence par la mesure des diamètres des traces révélées.

Enfin, bien qu'il n'ait pas été possible de quantifier numériquement la vitesse d'attaque V_T au sein du matériau endommagé, à partir des observations faites sur l'évolution de l'angle d'ouverture des figures de dissolution, nous avons pu estimer un comportement type du rapport entre les différentes vitesses d'attaque au sein du matériau irradié. L'hypothèse principale de ce calcul, établie à partir des observations AFM, consiste à considérer que l'influence de la cristallographie devient prépondérante quand l'angle d'ouverture atteint 30° . L'évolution du rapport entre les vitesses d'attaque met ainsi en évidence une gamme de dépôt d'énergie où celui-ci augmente fortement avant de devenir constant, zone où la morphologie des traces révélées, bien que présentant un profil régulier, n'est pas encore hexagonale.

Cette étude, réalisée sur des fluoroapatites phosphocalciques, constitue une première approche de la dissolution des matériaux apatitiques. Celle-ci correspond à une surestimation vis-à-vis du matériau d'intérêt nucléaire, la présence de silicates dans la britholite améliorant sa tenue à la dissolution.

Bibliographie Chapitre III

- Ackermann 96** : J. Ackermann, N. Angert, R. Neumann, C. Trautmann, M. Dischner, T. Hagen, M. Sedlacek, Nucl. Instr. and Meth. B, 1996, 107, 181-184.
- Ben Ghouma 95** : N. Ben Ghouma, "Étude de l'influence de la composition de l'apatite sur la révélation et le recuit des traces de fission de l'uranium", Thèse de l'Université de Franche-Comté, 1995, 257 pp., n°ordre : 472.
- Boccanfuso 01** : M. Boccanfuso, "Relation entre le gonflement et la création de défauts dans les cristaux ioniques irradiés par des ions lourds rapides", Thèse de l'Université de Caen, 2001, 163 pp.
- Bouffard 93** : S. Bouffard, J. Cousty, Y. Penneç, F. Thibaudau, Radiation Effects and Defects in Solids, 1993, 126, 225-228.
- Chaumont 02** : J. Chaumont, S. Soulet, J.C. Krupa, J. Carpéna, Journal of Nuclear Materials, 2002, 301, 122-128.
- Fleischer 75** : R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, 1975, « Nuclear tracks in solids », University of California Press, Berkeley and L. A., 605 pp.
- Grivet 94** : M. Grivet, "Contribution à l'analyse du phénomène de recuit thermique des traces de fission de l'uranium dans l'apatite", Thèse de l'Université de Franche-Comté, 1994, 225 pp. n°ordre : 365.
- Hashemi-Nezhad 98** : S.R. Hashemi-Nezhad, Nucl. Instr. and Meth. B, 1998, 142, 98-110.
- Honess 27** : A.P. Honess, « The nature, origin and interpretation of the etch figures on crystals », 1927, John Wiley & sons, Inc., New-York.
- Humblot 97** : V. Humblot, "Apport de la microscopie champ proche à l'étude de la révélation des traces d'ions lourds dans l'apatite", DEA de l'Université de Franche-Comté, 1997, 24 pp., n°ordre : 1971.
- Khalfaoui 03b** : N. Khalfaoui, C.C. Rotaru, S. Bouffard, E. Jacquet, H. Lebius, M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth. B, 2003, 209, 165-169.
- Lang 02** : M. Lang, U.A. Glasmacher, B. Moine, C. Müller, R. Neumann, G.A. Wagner, Surface and Coatings Technology, 2002, 158-159, 439-443.
- Lang 04** : M. Lang, U.A. Glasmacher, B. Moine, R. Neumann, G.A. Wagner, Nucl. Instr. and Meth. B, 2004, 218, 466-471.
- Leonor 03** : I.B. Leonor, A. Ito, K. Onuma, N. Kanzaki, R.L. Reis, Biomaterials, 2003, 24, 579-585.
- Neumann 96** : R. Neumann, J. Ackermann, N. Angert, , C. Trautmann, M. Dischner, T. Hagen, M. Sedlacek, Nucl. Instr. and Meth. B, 1996, 116, 492-495.
- Neumann 99** : R. Neumann, Nucl. Instr. and Meth. B, 1999, 151, 42-55.
- Nikezic 02** : D. Nikezic, J.P.Y. Ho, C.W.Y. Yip, V.S.Y. Koo, K.N. Yu, Nucl. Instr. and Meth. B, 2002, 197, 293-300.
- Palmino 99** : F. Palmino, D. Klein, J.C. Labrune, Radiation Measurements, 1999, 31, 209-212.
- Paul 92** : T.A. Paul, P.G. Fitzgerald, American Mineralogist, 1992, 77, 336-344.
- Rotaru 04** : C. Rotaru, "SiO₂ sur silicium : comportement sous irradiation avec des ions lourds", Thèse de l'Université de Caen, 2004, 160 pp.
- Silk 59** : E.C.H. Silk, R.S. Barnes, Philosophical Magazine, 1959, 4, 970-972.
- Somogyi 73** : G. Somogyi, S.A. Szalay, Nucl. Instr. and Meth, 1973, 109, 211-232.
- Studer 97** : F. Studer, M. Hervieu, J.M. Costantini, M. Toulemonde, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 1997, 122, 449-457.
- Thibaudau 91** : F. Thibaudau, J. Cousty, E. Balanzat, S. Bouffard, Phys. Rev. Lett., 1991, 67, 1582-.

Tisserand 99 : R. Tisserand, “Contribution à la modélisation de la révélation chimique de traces nucléaires dans l’apatite”, DEA de l’Université de Franche-Comté, 1999, 28 pp., n°ordre : 2114.

Vaginay 01 : F. Vaginay, “Analyse de traces nucléaires 3-D par microscopie confocale : détermination des fonctions de réponse”, Thèse de l’Université de Franche-Comté, 2001, 175 pp., n°ordre : 865.

Villa 95 : F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, Radiation Measurements, 1995, 25, 137-140.

Villa 97 : F. Villa, “Etude de l’évolution structurale des traces latentes de fission dans l’apatite au cours d’un recuit thermique. Mise en oeuvre d’une simulation de la révélation chimique”, Thèse de l’Université de Franche-Comté, 1997, 266 pp., n°ordre : 616.

Villa 97b : F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, Radiation Measurements, 1997, 28, 543-548.

Villa 99 : F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, A. Chevarier, P. Martin, F. Brossard, G. Blondiaux, T. Sauvage, M. Toulemonde, Radiation Measurements, 1999, 31, 65-70.

Villa 00 : F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, A. Chevarier, G. Blondiaux, T. Sauvage, M. Toulemonde, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2000, 168, 72-77.

Vorobyova 00 : I.V. Vorobyova, C.T. Reimann, M. Toulemonde, Nucl. Instr. and Meth. B, 2000, 166-167, 959-963.

WSxM : Logiciel WSxM, version 2.0 beta 6.0, Nanotec Electronica S.L., disponible gratuitement sur le site www.nanotec.es.

Yada 99 : K. Yada, S. Takano, Radiation Measurements, 31, 633-638.

CONCLUSION

Conclusion générale et perspectives

La motivation de cette thèse était d'étudier le comportement de matériaux de structure apatitique soumis à une irradiation aux ions lourds rapides et à un recuit thermique isotherme, ainsi que d'étudier les conséquences de l'irradiation des apatites sur leur tenue à la dissolution. Ce travail, réalisé sur deux matériaux en parallèle, a permis d'enrichir la connaissance fondamentale des propriétés physico-chimiques et du comportement sous irradiation des matériaux apatitiques, susceptibles d'être utilisés dans le cadre de la gestion future des déchets nucléaires de haute activité. Cette étude phénoménologique de l'évolution des défauts générés par le passage d'ions lourds a, dans notre cas, permis de connaître spécifiquement le rôle des dégâts créés par le dépôt d'énergie électronique.

Bien que ces matériaux tendent à s'amorphiser sous l'effet de l'irradiation aux ions lourds, les études de recuit thermique ont montré qu'ils présentaient une capacité importante pour la guérison des défauts. L'étude de dissolution, quant à elle, montre que l'altération du matériau est fortement dépendante de l'énergie déposée dans ce dernier. La compétition entre endommagement et reconstruction du réseau cristallin est ainsi le paramètre principal définissant le comportement global du matériau soumis à un environnement radiatif et producteur de chaleur.

Les irradiations en haute énergie ont permis d'étudier, en fonction de la perte d'énergie électronique, l'évolution de l'endommagement des britholites et des fluoroapatites de Durango. Les résultats obtenus avec la britholite sont en bon accord avec ceux obtenus sur la fluoroapatite de Durango, ce qui permet de conclure que ces deux matériaux ont un comportement proche sous irradiation aux ions lourds. A l'aide des différentes techniques utilisées (diffraction X et RBS canalisée), nous avons pu déterminer les valeurs des rayons efficaces d'endommagement pour différentes valeurs de TEL. Les résultats obtenus sur les deux matériaux ont mis en évidence, dans la gamme d'énergie utilisée, la présence d'un seuil de ralentissement électronique pour la création des défauts pour une valeur située autour de 3 keV.nm^{-1} . En fonction de la perte d'énergie électronique, l'évolution des rayons efficaces est caractérisée par une allure de type logarithmique, qui semble conduire les rayons efficaces à une saturation pour des valeurs de TEL proches de 20 keV.nm^{-1} . Ce type d'évolution particulière n'a à présent encore jamais été observé sur d'autres matériaux isolants.

Plus spécifiquement, la caractérisation de l'endommagement de la britholite, réalisée à l'aide du diffractomètre X in situ CHEXPIR, a mis en évidence plusieurs aspects importants. Tout d'abord, l'étude de l'évolution de la fraction endommagée avec la fluence montre que l'endommagement du matériau dépend principalement de la valeur de la perte d'énergie électronique. Ensuite, nous suggérons qu'une percolation des défauts n'est effective qu'au-delà d'un seuil de perte d'énergie électronique proche de 5 keV.nm^{-1} . Cette limite en terme de percolation peut par ailleurs être reliée aux limites de la zone de fragmentation définie à partir d'observations en microscopie. L'observation de l'évolution des paramètres de maille dans la britholite, où un gonflement d'environ 1,5 % a été relevé, nous a aussi permis de caractériser les changements structuraux survenus sous irradiation. Enfin, des variations non monotones de l'intensité de certains pics de diffraction nous ont amené à entamer une étude préliminaire concernant d'éventuels phénomènes de recristallisation et de changement de composition suite à l'irradiation.

En parallèle, le modèle de la pointe thermique a été appliqué aux matériaux de cette étude afin de reproduire l'évolution des rayons efficaces déterminée expérimentalement. En supposant que l'endommagement peut être interprété comme un dépassement local de l'énergie de fusion du matériau, l'utilisation d'une valeur de λ , paramètre libre du modèle, de 3,5 nm permet de retrouver les valeurs de rayons efficaces pour la britholite. Cette valeur est en outre cohérente avec les études menées par ce modèle sur d'autres matériaux isolants. Cependant, les écarts importants relevés entre le modèle et les expériences CRBS pour la fluoroapatite ne nous permettent pas de conclure quant au mécanisme physique de l'endommagement.

La suite de ce travail implique donc de pouvoir accéder à une description locale de l'endommagement et à la nature des défauts créés, à l'aide par exemple de techniques d'absorption X (XANES, EXAFS). De plus, il paraît aussi nécessaire de confirmer les tendances de saturation du rayon efficace en fonction du TEL et de faire des investigations plus poussées concernant l'état de surface des matériaux après irradiation et les éventuels phénomènes de recristallisation sous faisceau.

Nous avons également étudié les effets d'un recuit isotherme à 300°C sur les défauts créés par irradiation aux ions lourds dans la britholite monosilicatée. Le suivi en diffraction X de l'évolution du réseau cristallin de la britholite a permis de mettre en évidence une reconstruction progressive et partielle. Il a ainsi été observé des comportements réciproques de ceux observés lors de l'irradiation, démontrant la réversibilité de l'endommagement induit par les ions lourds dans le réseau cristallin. La cinétique de recristallisation observée met en lumière deux étapes : un retour des paramètres de maille à leurs valeurs initiales dès 30 minutes de recuit et, ensuite, une disparition lente et partielle du désordre induit par le passage des ions lourds, caractérisée par une proportion de phase cristalline atteignant une valeur de saturation autour de 80 % après 4700 minutes de recuit thermique. Enfin, la comparaison des résultats obtenus sur la britholite avec ceux obtenus sur des fluoroapatites phosphocalciques naturelles met en évidence dans notre cas que le recuit semble plus efficace dans la britholite monosilicatée que dans la fluoroapatite phosphocalcique.

Cette étude peut être poursuivie en étudiant les effets de la température d'irradiation sur les mécanismes d'endommagement observés, afin de comprendre comment la structure apatitique "auto-guérit" ses défauts d'irradiation et de connaître plus exactement l'équilibre entre création et recuit des défauts. En outre, notre étude se doit d'être complétée en utilisant des durées de recuit plus courtes (pour suivre les paramètres de maille) et plus longues (afin d'observer si l'effet du recuit peut permettre une recristallisation totale). Enfin, il peut être intéressant de connaître les limites définissant la zone d'amorphisation partielle pour les britholites, limites atteintes dans le cas des fluoroapatites par la diminution de dE/dx (TEL) et par la durée de recuit.

Enfin, nous nous sommes intéressés aux conséquences de cet endommagement sur la dissolution du matériau, par le biais de mesures effectuées en Microscopie à Force Atomique. Celles-ci permettent d'obtenir les paramètres morphologiques des figures de dissolution pour diverses conditions d'attaque chimique à l'acide nitrique. Cette étude n'a pas permis de conclure à l'influence prépondérante du temps de révélation ou de la concentration en acide nitrique sur l'évolution des diamètres et des profondeurs des cônes d'ouverture des figures de dissolution dans la gamme expérimentale utilisée. En revanche, l'analyse de l'évolution des angles des figures d'ouverture met en évidence une saturation de ceux-ci à une valeur proche de 30°. Une étude similaire, avec des conditions expérimentales fixées (1 %, 60 secondes), a été réalisée pour suivre l'évolution des traces révélées en fonction du dépôt d'énergie et montre le même type d'évolution pour les différents paramètres caractéristiques des figures de

dissolution. En outre, contrairement à la détermination des rayons efficaces par diffraction X et RBS canalisée, un effet de vitesse de l'ion incident peut être mis en évidence par la mesure des diamètres des traces révélées.

A partir de ces différents résultats, nous avons pu estimer l'évolution du rapport entre les différentes vitesses d'attaque au sein du matériau irradié pour différentes conditions d'irradiation et de révélation. L'hypothèse principale de ce calcul, établie à partir des observations AFM, consiste à considérer que l'influence de la cristallographie mène rapidement à un angle d'ouverture atteignant 30°. Nous mettons ainsi en évidence une gamme de dépôt d'énergie où le rapport des vitesses augmente fortement avant de devenir constant, zone où la morphologie des traces révélées, bien que celles-ci présentent un profil régulier, n'est pas encore à base hexagonale (base conique).

Dans la suite de cette étude, il s'agira donc de développer une simulation numérique directe de la révélation des matériaux apatitiques sur la base des observations faites en AFM. Ce modèle devra inclure différents paramètres physiques (R_e , TEL, taux de recuit) et être généralisé à des défauts d'orientation quelconque, pour permettre la mise en regard avec des résultats obtenus par irradiation interne. Il paraît aussi fondamental de s'intéresser à la répartition des zones endommagées dans les traces, afin de pouvoir modéliser le phénomène de fragmentation observé sur les fluoroapatites de Durango. Des expériences en sous-révélation et un suivi en temps réel de la révélation pourraient dans ce cas permettre de mieux comprendre les étapes intermédiaires de la révélation des traces latentes. Ces études devront aussi s'intéresser précisément aux réactions chimiques de surface mises en oeuvre lors de la révélation dans les apatites.

A plus long terme, la description complète du comportement sous irradiation de cette classe de matériaux nécessitera l'étude de l'ensemble de la solution solide de britholite, afin de dégager un comportement de référence en fonction de la composition du matériau (nature de l'anion, des tétraèdres et des lanthanides incorporés). La même remarque concerne évidemment l'étude du recuit et de la dissolution de ces matériaux.

Enfin, de la même façon, la validation complète du comportement à long terme des matériaux apatitiques en tant que céramiques nucléaires devra nécessairement passer par les étapes suivantes :

- l'irradiation avec des faisceaux multiples, pour pouvoir se placer dans des conditions plus réalistes permettant d'étudier les effets simultanés des différents rayonnements,
- l'autoirradiation du matériau par dopage avec des éléments actifs, tel que le ^{244}Cm . Ceci permettrait de valider complètement les résultats obtenus par bombardement externe,
- l'étude de la lixiviation du matériau dans des conditions représentatives des flux susceptibles d'être en contact avec les colis de déchets et le couplage de ces études avec des irradiations, afin de tester l'influence d'un endommagement partiel du matériau sur sa résistance chimique.

INDEX DES FIGURES, TABLEAUX ET PHOTOGRAPHIES

Index des figures

Figure I-1 : Distribution en masse des produits de fission, dans le cas de deux matériaux fissiles (^{235}U et ^{238}Pu) et selon le type de réacteurs utilisé.....	5
Figure I-2 : Evolution au cours du temps de l'inventaire radiotoxique (en sievert par jour), d'un combustible usé à base d'oxyde d'uranium (enrichi à 3,7 % en uranium 235), déchargé à un taux de combustion de 45 Gw.j.t^{-1} et refroidi 5 ans. Les actinides majeurs représentent environ 96 % et les déchets C (actinides mineurs et produits de fission) 4 % de la masse du combustible usé (d'après CDC 02).....	6
Figure I-3 : Schéma de référence pour la séparation des radionucléides à vie longue (d'après CDC 02).....	7
Figure I-4 : Représentation schématique de la structure de la fluoroapatite. Quatre niveaux de remplissage en z sont représentés : (a) remplissage au niveau $z=0$, (b) remplissage en $z=0$ et $1/4$, (c) remplissage en $z=0$ et $3/4$, (d) remplissage complet, en $z=0$, $1/4$, $3/4$ et 1 (d'après Elliott 94, Ben Ghouma 95).....	20
Figure I-5 : Principaux plans de croissance de l'apatite (d'après Arends 81).....	21
Figure I-6 : Diagramme de diffraction X sur poudres de $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ (d'après Boyer 98).....	26
Figure I-7 : Taux de dissolution initial de britholites en fonction du pH. Les mesures sont réalisées en mode statique, à 90°C et dans de l'eau initialement pure (d'après Guy 02). 29	29
Figure I-8 : Comparaison des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire pour du ^{86}Kr dans la fluoroapatite (d'après Villa 97).....	33
Figure I-9 : Répartition radiale de la dose déposée dans SiO_2 pour des ions Kr de même pouvoir d'arrêt à l'entrée dans le matériau (9 keV.nm^{-1}) et de vitesses différentes (d'après Boccanfuso 01).....	34
Figure I-10 : Evolution de la fraction amorphe en fonction de la dose pour différents matériaux dopés avec des émetteurs alpha (d'après Weber 00). Le nombre de dpa correspondant au nombre de désintégrations alpha est calculé à l'aide du logiciel SRIM.	36
Figure I-11 : Structure d'une trace latente déterminée par diffusion de rayons X aux petits angles. L'action d'un recuit thermique entraîne la disparition des défauts ponctuels en premier lieu (d'après Villa 97).....	38
Figure I-12 : Répartition schématique de l'amorphisation dans une trace latente. Un endommagement progressif dans une trace latente : (a) est descriptible par une section efficace d'amorphisation (b). Celle-ci correspond à la section théorique qu'aurait la trace latente si tout l'endommagement qu'elle contient était ramené à une amorphisation totale (d'après Villa 97).	39

Figure I-13 : Comparaison des parcours et densités de défauts des principales sources de radiation dans les céramiques nucléaires. L'échelle concernant le parcours des atomes de recul a été multipliée par un facteur 10 (d'après Thome 01). Les valeurs moyennes des parcours, des déplacements atomiques et le contexte d'étude principal sont indiqués dans le tableau.	40
Figure I-14 : Evolution en fonction de la température de la dose nécessaire D_C pour amorphiser complètement une britholite $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$ par irradiation aux ions (d'après Weber 94).....	42
Figure I-15 : Evolution de la dose critique d'amorphisation en fonction de la température pour deux compositions d'apatite irradiées avec des ions Kr^+ de 1,5 MeV (d'après Ewing 95)	42
Figure I-16 : Evolution de la fraction amorphe en fonction de la fluence d'irradiation et du nombre de dpa correspondant pour une fluoroapatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ irradiée avec des ions Pb de 320 keV (d'après Soulet 01).....	43
Figure I-17 : Evolution de DC en fonction de la température pour une apatite irradiée avec des ions Xe^+ de 1,5 MeV, avec et sans faisceau d'électrons de 300 keV (d'après Devanathan 98).....	46
Figure I-18 : Evolution des rayons de traces obtenus par diverses techniques dans le YIG irradié aux ions lourds en fonction de la valeur du pouvoir d'arrêt électronique (d'après Boccanfuso 01).....	50
Figure I-19 : Rayons efficaces, morphologie des traces et valeurs des sections efficaces associées, pour les deux régimes de vitesses différentes dans le YIG (d'après Meftah 93b).....	51
Figure I-20 : Evolution du rayon efficace en fonction de dE/dx et du taux de recuit. Les lignes horizontales indiquent les limites déterminées des domaines de morphologie de traces (d'après Villa 00).	54
Figure I-21 : Evolution du taux de réduction des rayons efficaces d'amorphisation en fonction de la durée de recuit isotherme à 300°C et de l'énergie d'irradiation (d'après Villa 97)..	54
Figure I-22 : Evolution du pouvoir d'arrêt en fonction de l'énergie des ions incidents dans UO_2 . Les parcours (abscisse) et les valeurs d'énergie (ordonnée droite) et de dépôt d'énergie (ordonnée gauche) pour des fragments de fission typiques sont indiqués en encart (d'après Matzke 00).....	57
Figure I-23 : Evolution de la fraction endommagée en fonction de la fluence d'irradiation et du nombre de dpa, dans le cas d'un spinelle de magnésium implanté avec du Cs à 150 keV (d'après Thome 01). Les différentes étapes correspondent chacune à une morphologie de défauts : étape 1 : cluster isolé de défauts ; étape 2 : percolation des défauts étendus ; étape 3 : haute densité de recouvrement des défauts ; étape 4 : amorphisation du matériau. Une étape 0 (cluster de lacunes) a été proposée dans le cas de l'irradiation d'une zircone avec des ions Ar^{3+} de 540 keV (Fradin 01).....	57

Figure I-24 : Evolution de la dose critique d'amorphisation par bombardement d'ions Kr de 1,5 MeV en fonction de la température (d'après Weber 98).....	59
Figure II-1 : Evolution théorique des pertes d'énergies électronique et nucléaire en fonction de l'énergie de l'ion incident, dans le cas d'ions ^{48}Ca dans la britholite monosilicatée (d'après Ziegler 00).....	73
Figure II-2 : Evolution du dépôt d'énergie par unité de parcours en fonction de l'énergie de l'ion incident pour les 5 ions utilisés pour les irradiations de britholites. Les points représentent les conditions d'énergie et de perte d'énergie linéique utilisées (d'après Ziegler 00).....	74
Figure II-3 : Paramètres nécessaires au calcul de l'épaisseur sondée par le faisceau de rayons X (d'après Boccanfuso 01).....	76
Figure II-4 : Comparaison d'une partie des diagrammes de diffraction des rayons X de 2 britholites monosilicatées avant irradiation.....	78
Figure II-5 : Illustration schématique du calcul de la fraction cristalline pour le plan de diffraction (211) dans le cas de l'irradiation d'une britholite monosilicatée avec des ions Kr de 39 MeV. Une valeur de fraction cristalline égale à 1 correspond de façon idéale à un échantillon non-irradié et une valeur égale à 0 à un état totalement amorphe (la ligne de base est redéfinie pour chaque fluence).	80
Figure II-6 : Diagramme de diffraction X d'une britholite vierge et irradiée avec des ions Ge de 370 MeV à une fluence de 10^{13} cm^{-2} . Le taux d'amorphisation obtenu par calcul sur le pic de diffraction correspondant au plan (211) est d'environ 95%.....	82
Figure II-7 : Diagrammes de diffraction X obtenus avec CHEXPIR sur une britholite monosilicatée vierge et irradiée avec des ions Ca de 427,2 MeV à des fluences de $1,6 \cdot 10^{12}$ et $2,25 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Le taux d'amorphisation calculé pour le pic (211) à $2,25 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ est d'environ 50%.....	82
Figure II-8 : Evolution de la fraction cristalline F_C en fonction de la fluence d'irradiation pour une britholite irradiée avec des ions Ge de 370 MeV (soit un dépôt d'énergie à l'entrée dans le matériau de $10,7 \text{ keV} \cdot \text{nm}^{-1}$). La fraction cristalline est suivie pour trois plans de diffraction.	83
Figure II-9 : Evolution de la fraction cristalline en fonction de la fluence d'irradiation pour une irradiation avec des ions Calcium à 3 valeurs distinctes de dépôt d'énergie à l'entrée dans le matériau.	84
Figure II-10 : Evolution de la fraction cristalline en fonction de la fluence d'irradiation pour l'ensemble des ions utilisés dans l'étude et pour le plan de diffraction (211) (d'après Tisserand 04). Les fluences d'irradiation supérieures à $8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ n'ont pas été représentées. Les lignes pleines, correspondant aux lois de Poisson, ne sont tracées que pour guider l'œil. La ligne pointillée correspond à un taux d'endommagement de 30%.....	85

- Figure II-11 : Fluences nécessaires pour obtenir un taux d'endommagement de 30 % en fonction de la valeur du dépôt d'énergie électronique pour des britholites monosilicatées irradiées avec différents ions lourds rapides (d'après Tisserand 04). La courbe pointillée correspond à l'estimation du seuil de percolation des défauts ponctuels. On retrouve des courbes similaires pour d'autres taux d'endommagement tels que 50 et 70 %. 85
- Figure II-12 : Evolution de la fraction cristalline pour le plan de diffraction (211) en fonction de la fluence d'irradiation pour une britholite irradiée avec des ions Ge de 370 MeV. Le rayon efficace calculé à partir de la loi de Poisson est $R_e = 3,5 \pm 0,1$ nm (d'après Tisserand 04).... 86
- Figure II-13 : Evolution du rayon efficace d'amorphisation R_e en fonction de la valeur du dépôt d'énergie à l'entrée dans la britholite monosilicatée. Le triangle blanc (Soulet 00) correspond à la valeur calculée à partir d'irradiations avec des ions Pb de 320 keV. 88
- Figure II-14 : Evolution de l'intensité relative des pics de diffraction de la britholite monosilicatée en fonction de la fluence d'irradiation pour toutes les irradiations réalisées.... 89
- Figure II-15 : Partie du diagramme de diffraction X en ligne obtenu pour une britholite monosilicatée irradiée avec des ions Ar de 201,6 MeV (soit $dE/dx = 4,4$ keV.nm⁻¹). Ces diffractogrammes, enregistrés pour 3 fluences successives, montrent les variations irrégulières des différents pics (d'après Tisserand 04). 90
- Figure II-16 : Evolution de la position des pics de diffraction en fonction de la fluence d'irradiation pour le pic (222) dans le cas d'une britholite irradiée avec des ions Ar 201,6 MeV. L'angle de diffraction initial est légèrement différent de celui donné par la fiche JCPDS, soit 46,75 °(JCPDS). 92
- Figure II-17 : Evolution de la position relative du pic (211) en fonction de la fluence d'irradiation pour diverses conditions d'irradiation. Les correspondances entre dépôt d'énergie et énergie incidente sont : 7,6 keV.nm⁻¹ = 81,6 MeV, 10,7 keV.nm⁻¹ = 370 MeV, 13,7 keV.nm⁻¹ = 85,8 MeV. 93
- Figure II-18 : Evolution relative en fonction de la fluence d'irradiation des paramètres de maille a et c et du volume de la maille V dans le cas d'une britholite irradiée avec des ions argon de 201,6 MeV. Le paramètre c dans ce cas connaît une évolution relative sensiblement plus importante que a. 94
- Figure II-19 : Rapport d'anisotropie entre l'évolution des paramètres de maille a et c dans le cas caractéristique d'une britholite irradiée avec des ions argon de 201,6 MeV. La pente de la droite moyenne (trait plein) est d'environ 0,9 dans ce cas. Les autres courbes représentent les données obtenues par Weber (trait pointillé) et la référence totalement isotrope (trait discontinu). 95
- Figure II-20 : Figures de pôles réalisées sur le plan (211) pour un échantillon de britholite monosilicatée vierge (a) et irradié (b) avec des ions Kr de 39 MeV à 4.10^{12} cm⁻². 101
- Figure II-21 : Comparaison des spectres Raman obtenus dans les mêmes conditions expérimentales sur les deux faces d'un échantillon irradié avec des ions Ca à 4,1 MeV.u⁻¹. Le trait le plus fin correspond à la face vierge et le trait épais à la face irradiée. 103

Figure II-22 : Evolution du dépôt d'énergie par unité de parcours en fonction de l'énergie de l'ion incident pour les ions utilisés lors des différentes irradiations de fluoroapatites de Durango. Les évolutions sont quasiment superposées pour les ions ^{86}Kr (trait plein) et ^{78}Kr (pointillés) (d'après Ziegler 00).	105
Figure II-23 : Evolution du rendement de rétrodiffusion le long de l'axe de canalisation $\langle 001 \rangle$ dans la fluoroapatite. Les deux paramètres caractéristiques de canalisation sont ici $\psi_{1/2} = 1,25^\circ$ et $\chi_{\text{min}} = 10,6\%$ (d'après Villa 97).	106
Figure II-24 : Détermination de l'axe de canalisation dans un cristal de fluoroapatite. Dans cet exemple, un balayage de l'angle alpha a été réalisé de -4° à $+8^\circ$ et de l'angle beta de -1° à 5° . Les coordonnées angulaires des plans cristallographiques majeurs s'alignent sur trois droites, consécutivement séparées de 60° . La position de l'axe de canalisation est donnée par l'intersection des trois droites en $a = +2,2^\circ$ et $b = +2,5^\circ$.	107
Figure II-25 : Spectres RBS d'un monocristal de fluoroapatite irradié avec des ions Kr de $6,3 \text{ MeV.u}^{-1}$. Les courbes correspondent à une orientation aléatoire (triangles) et canalisée pour les zones vierge (ronds) et irradiée (carrés) de l'échantillon. Il faut noter qu'il n'y a pas de pic de surface visible sur ces spectres. La représentation schématique (en encadré) montre la comparaison de la profondeur d'analyse (gris) et de l'évolution de la perte d'énergie en fonction de la profondeur de l'échantillon (d'après Tisserand 04).	108
Figure II-26 : Evolution en fonction de dE/dx des valeurs de R_e obtenues par RBS canalisée sur des monocristaux de fluoroapatite irradiés par des ions Kr (cercles) et par diffraction X sur des britholites polycristallines irradiées par différents ions (triangles). La zone d'apparition de figures fragmentées est ici rappelée par des pointillés et correspond à des valeurs de R_e comprises entre $1,8$ et $3,1 \text{ nm}$ (d'après Tisserand 04).	111
Figure II-27 : Exemple de résultat obtenu par le modèle de la pointe thermique pour une irradiation avec des ions Ca ($E = 1,7 \text{ MeV.u}^{-1}$ et $dE/dx = 7,6 \text{ keV.nm}^{-1}$). Le paramètre λ est ici égal à 4 nm . La température de vaporisation, non représentée sur le graphique, est estimée à 20000 K .	115
Figure II-28 : Comparaison entre les rayons efficaces d'endommagement obtenus sur les britholites par analyse des diagrammes de diffraction X et les valeurs de rayons données par le modèle de la pointe thermique. La valeur de λ est de $3,5 \text{ nanomètres}$. Une allure de courbe légèrement différente est obtenue en utilisant une valeur de 3 nanomètres .	117
Figure II-29 : Comparaison entre les rayons efficaces d'endommagement obtenus sur les fluoroapatites de Durango par RBS canalisée et les valeurs de rayons données par le modèle de la pointe thermique. La valeur de λ est de $3,5 \text{ nanomètres}$.	118
Figure II-30 : Extraits des diagrammes de diffraction X (D8) de la face irradiée (trait plein) et non irradiée (trait pointillé) de la britholite monosilicatée avant recuit (d'après Tisserand XX). Le pic le plus intense correspond au plan de diffraction (211).	121
Figure II-31 : Diagrammes de diffraction X (D8) de la britholite monosilicatée : face non irradiée (trait plein), face irradiée avant recuit (+) et après un recuit de 30 (o) et 390 (●) minutes (d'après Tisserand XX).	122

Figure II-32 : Evolution des paramètres de maille a et c : (a) durant l'irradiation avec des ions Kr et (b) en fonction de la durée de recuit isotherme à 300°C . Les paramètres de maille ont été calculés en tenant compte de la position d'au moins 5 pics de diffraction, parmi lesquels (211). Les losanges décrivent l'évolution de la face non-irradiée de l'échantillon (UI) et les cercles celle de la face irradiée (I). Les valeurs pour 4700 minutes de recuit sont : a(I) = 9,379 Å, c(I) = 6.883 Å, a(UI) = 9.390 Å, c(UI) = 6.889 Å (d'après Tisserand XX).	123
Figure II-33 : Evolution de l'aire relative (fraction cristalline) et de l'intensité relative pour le pic (211) : (a) durant l'irradiation avec des ions Kr et (b) en fonction de la durée de recuit isotherme à 300°C (d'après Tisserand XX).	125
Figure II-34 : Evolution du taux de réduction des rayons efficaces d'amorphisation en fonction de la durée de recuit isotherme à 300°C pour la britholite monosilicatée (·). Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus sur la fluoroapatite phosphocalcique de Durango dans de précédentes études (Villa 97, 99, 00).	127
Figure III-1 : Représentation schématique de la morphologie d'une trace de fission de l'uranium 235 dans la fluoroapatite de Durango observée par METHR. Lors d'un recuit thermique, des zones de gaps de différentes tailles apparaissent. Elles peuvent être détectées par révélation chimique lorsque leur concentration le long de la trace latente est assez importante (d'après Paul 92).	134
Figure III-2 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique. ...	136
Figure III-3 : Représentation schématique du profil d'une trace d'ion lourd révélée à l'aide d'acide nitrique dans la fluoroapatite de Durango. La zone encadrée correspond à la zone d'observation et de mesure par microscopie à force atomique. L'échelle en profondeur a été volontairement exagérée.	140
Figure III-4 : Observation par AFM de traces révélées non-fragmentées sur un plan basal dans la fluoroapatite phosphocalcique de Durango après irradiation par des ions Kr et attaque chimique par HNO ₃ 5% pendant 45 secondes à 20°C. Les images représentent respectivement :	141
Figure III-5 : Observation par AFM de traces révélées fragmentées sur un plan basal dans la fluoroapatite phosphocalcique de Durango après irradiation par des ions Kr, dont le dépôt d'énergie à l'entrée du matériau est de 8 keV.nm ⁻¹ . L'attaque chimique a été réalisée par HNO ₃ 5% pendant 45 secondes à 20°C. De même que sur la figure précédente, les images représentent respectivement :	142
Figure III-6 : Représentation schématique des caractéristiques morphologiques d'une trace fragmentée (vue du dessus et de profil) obtenues par l'analyse des sections mesurées par AFM.	143
Figure III-7 : Evolution des paramètres morphologiques (diamètre, profondeur, angle) des figures d'ouverture des traces révélées d'une fluoroapatite de Durango irradiée avec des ions Xe (21,4 keV.nm ⁻¹), en fonction du temps de révélation pour deux concentrations en acide nitrique (1% (a) et 0,5% (b)). Certaines valeurs d'angle ont été décalées à 59 secondes pour des raisons de lisibilité.	147

Figure III-8 : Evolution des paramètres morphologiques (diamètre, profondeur, angle) des figures d'ouverture des traces révélées d'une fluoroapatite de Durango irradiée avec des ions Xe (21,4 keV.nm ⁻¹), en fonction de la concentration en acide nitrique pour un temps de révélation de 60 secondes. Les points à 5 % correspondent aux résultats présentés dans l'étude de faisabilité.	148
Figure III-9 : Evolution des paramètres morphologiques des traces révélées en fonction du dépôt d'énergie à l'entrée dans le matériau. Les conditions de révélation sont fixées pour chaque échantillon : HNO ₃ à 1% en masse pendant 60 secondes. Le trait pointillé sur le graphique représentant l'évolution de l'angle d'ouverture symbolise l'angle « limite » défini à 30°. Le symbole (x) correspond au diamètre et à la profondeur mesurés pour l'irradiation correspondant à 9 keV.nm ⁻¹	149
Figure III-10 : Evolution du dépôt d'énergie linéique en fonction de la profondeur dans les premiers microns situés sous la surface des fluoroapatites irradiés. Seul l'irradiation avec les ions Zn engendre une variation sensible de dE/dx (environ 10 % sur 1,5µm).	150
Figure III-11 : Vue du dessus d'une zone de 10µm ² (a) et représentation tridimensionnelle inversée de la morphologie d'une trace révélée (b) dans une fluoroapatite de Durango irradiée avec des ions Xe (21,4 keV.nm ⁻¹) et révélée 60 secondes dans HNO ₃ 1%.	151
Figure III-12 : Trace à morphologie « conique » observée sur l'échantillon irradié avec un dépôt d'énergie correspondant à 9 keV.nm ⁻¹	152
Figure III-13 : Evolution schématique (issue des mesures AFM) en fonction du temps, avec respect de l'échelle spatiale, de la morphologie en surface des figures de dissolution dans la fluoroapatite de Durango irradiée avec des ions xénon (21,4 keV.nm ⁻¹) et révélée par une solution d'acide nitrique à 1 % en masse.	154
Figure III-14 : Exemple d'obtention des vitesses d'attaque V _{BC} , V _{B(30°)} et V _B dans le cas d'une trace révélée (cas d'une irradiation correspondant à 21,4 keV.nm ⁻¹ et d'une révélation de 60 secondes dans HNO ₃ 1%). Le contour de la trace révélée correspond ici à l'extrapolation d'une trace « idéale » à 30°. Les différents points situés le long de la trace latente sont obtenus par le calcul.	156
Figure III-15 : Evolution du rapport entre les vitesses d'attaques V _{BC} et V _B en fonction du dépôt d'énergie linéique à l'entrée du matériau, dans le cas d'une révélation de 60 secondes avec HNO ₃ à 1% en masse. Les trois zones définies correspondent respectivement à 1 : zone de non-révélabilité et de révélabilité partielle, 2 : zone de révélabilité totale et morphologie conique, 3 : zone de révélabilité totale et morphologie hexagonale.	158
Figure III-16 : Evolution en fonction de dE/dx de la profondeur de traces révélées et de la vitesse d'attaque au sein de la trace V _T dans le mica irradié avec différents ions lourds et révélé dans HF (d'après Lang 02, 04).	159
Figure III-17 : Evolution de l'efficacité chimique x en fonction du pouvoir d'arrêt électronique dans SIO ₂ irradiée avec différents ions lourds et révélée dans HF (d'après Rotaru 04).	159

Index des tableaux

Tableau I-1 : Classification des déchets nucléaires en France, situation des filières de gestion actuelles et prévues* (d'après CDC 02).....	2
Tableau I-2 : Principaux éléments à vie longue présents dans un combustible usé à base d'oxyde d'uranium, déchargé à 33 GW.j.t ⁻¹ (d'après CDC 02).	5
Tableau I-3 : Degrés d'oxydation stables des actinides dans les conditions du procédé Purex...7	
Tableau I-4 : Rapports entre les sections efficaces de fission et de capture neutronique des actinides mineurs dans le cas des champs neutroniques générés par un réacteur à eau pressurisée et un réacteur à neutrons rapides.	8
Tableau I-5 : Principales sources de rayonnements, conditions énergétiques et thermiques moyennes envisagées selon le choix de traitement des déchets.....	12
Tableau I-6 : Comparaison du fonctionnement du réacteur naturel d'Oklo et d'un réacteur nucléaire à eau pressurisée (d'après Sere 96).	14
Tableau I-7 : Aperçu des principales phases cristallines monophasées potentielles pour les déchets nucléaires étudiées dans le monde (d'après Weber 98).	15
Tableau I-8 : Matrices ayant atteint le stade de la faisabilité scientifique (d'après SPR 02, Nomade 02).....	15
Tableau I-9 : Liste des principaux éléments incorporés dans les apatites d'Oklo.	17
Tableau I-10 : Enthalpies de formation de trois compositions d'apatites à 25 °C, sous une pression de 1 bar (d'après Zhu 91)	18
Tableau I-11 : Liste non exhaustive des différentes substitutions possibles dans les apatites (d'après Bros 96, Carpena 97).....	21
Tableau I-12 : Recueil des données générales moyennes sur les apatites.....	22
Tableau I-13 : Aperçu des principaux procédés développés pour l'utilisation d'apatites comme matériaux de conditionnement (d'après Carpena 98b). Les différentes applications considérées sont, sans tenir compte des utilisations potentielles en tant qu'adjuvant dans les barrières ouvragées ou comme matériau de blocage notamment dans l'option stockage direct du combustible, en tant que matrices de conditionnement pour les déchets volatils (1), les déchets mixtes (2) ou matrice spécifique pour les actinides mineurs et les produits de fission (3). Les différentes compositions indiquées sont : HAp : hydroxyapatite, FBr : fluorbritholite ; IAP : iodoapatite vanadoplombeuse.....	23
Tableau I-14 : Conditions optimisées pour la synthèse de la britholite monosilicatée Ca ₉ Nd(SiO ₄)(PO ₄) ₅ F ₂ par frittage réactif (d'après Boyer 98). Les monocristaux sont obtenus par chauffage à 1700°C pendant 2 heures avec un refroidissement de 50 °C/minute (Boyer 98b).....	25

Tableau I-15 : Paramètres de maille et volume de la maille pour $\text{Ca}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$ ($0 \leq x \leq 6$) (d'après Boyer 98).....	27
Tableau I-16 : Principaux paramètres caractérisant les britholites obtenues par Boyer. L'analyse élémentaire a été réalisée avec une microsonde électronique en prenant la structure de l'apatite comme point de départ (Boyer 98, 98b). o représente une lacune anionique.	27
Tableau I-17 : Principaux paramètres mécaniques et thermiques mesurés sur la britholite monosilicatée (d'après Bréguiroux 03).....	28
Tableau I-18 : Evolution en fonction de la composition des matériaux étudiés des rayons et sections efficaces d'amorphisation, ainsi que du volume amorphe moyen créé par chaque ion. Le rayon est obtenu par la formule précédemment définie. Le volume est calculé en supposant une épaisseur moyenne amorphisée par les ions Pb de 73 nm (d'après Soulet 00).	43
Tableau I-19 : Conditions d'irradiation et nombre de dpa correspondant pour les études réalisées sur les différentes compositions d'apatites (d'après Weber 90, 91, 92, 93, 94, Ouchani 97, Ewing 95b, Soulet 01). Certaines irradiations n'ont pas provoqué l'amorphisation du matériau*.....	43
Tableau I-20 : Résultats obtenus sur la diffusion de l'hélium en fonction de la température dans les matériaux apatitiques. La valeur du coefficient de diffusion à 25°C est extrapolée (Costantini 02).....	45
Tableau I-21: Valeurs de $c(T)$ obtenues pour $T = 35^\circ\text{C}$ avec différentes compositions d'apatites. La valeur précédemment obtenue par Ouchani sur $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ est $8,7 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^3 \cdot \text{eV}^{-1}$ (d'après Soulet 00, 01c).	47
Tableau I-22 : Vitesse de dissolution d'une fluoroapatite vierge et irradiée dans différentes conditions. L'irradiation aux ions He simule la présence d'hélium radiogénique (d'après Soulet 00).	48
Tableau I-23 : Aperçu des principales techniques utilisées pour la quantification des défauts dans le YIG.....	50
Tableau I-24 : Seuils de gonflement pour différents cristaux : oxydes amorphisables (quartz, YIG, GGG) et cristaux ioniques non-amorphisables (LiF, CaF_2). Le gonflement macroscopique atteint généralement 4 % du volume (d'après Trautmann 03).....	53
Tableau I-25 : Comparaison de la sensibilité de différents matériaux pour $dE/dx \gg 25 \text{ keV} \cdot \text{nm}^{-1}$ (d'après Toulemonde 99).....	53
Tableau I-26 : Influence de la composition des apatites sur leur tenue à l'irradiation, leur capacité de recuit et leur tenue à la dissolution en milieu acide (+ : favorable, - défavorable). La capacité à recuire tient compte aussi du recuit alpha.	59
Tableau I-27 : Principales compositions d'apatites étudiées par irradiation aux ions, selon la gamme de pouvoir d'arrêt utilisée (* étude complémentaire par dopage).....	60

Tableau II-1 : Principales techniques analytiques utilisables pour la caractérisation de l'endommagement de matériaux irradiés.....	70
Tableau II-2 : Récapitulatif des différentes conditions d'irradiation utilisées sur la SME du GANIL pour les britholites monosilicatées. Les irradiations avec les ions Ar et Xe ont été doublées. dans des conditions identiques.....	72
Tableau II-3 : Liste des orientations principales, des angles de diffraction et des intensités relatives théoriques (JCPDS), et comparaison avec les intensités de deux britholites avant irradiation.....	78
Tableau II-4 : Indices de Miller, positions et largeurs des pics de diffraction pour l'étalon (NaCl) et une britholite monosilicatée.....	78
Tableau II-5: Fluences maximales atteintes et taux d'endommagement obtenus lors des différentes irradiations de britholites monosilicatées. Les valeurs en italique correspondent à des échantillons distincts.....	79
Tableau II-6 : Valeurs obtenues avec CHEXPIR (pic de diffraction (211)) dans le cas des britholites irradiées aux ions lourds pour la section et le rayon efficace d'endommagement...87	87
Tableau II-7 : Observations de différents paramètres macroscopiques (tenue mécanique, coloration, ionoluminescence) pour des britholites irradiées avec des ions krypton, mises en regard de conditions expérimentales (perte d'énergie, variation du flux, taux d'amorphisation).....	96
Tableau II-8 : Formules structurales obtenues par microsonde électronique pour 6 britholites irradiées avec des ions Kr, Ca et Ge. Les formules structurales des échantillons vierges sont extraites de la bibliographie ([1] : Carpena 01, [2] : Boyer 98), la teneur en fluor étant sans doute sous-estimée et les lacunes surestimées.....	98
Tableau II-9 : Conditions énergétiques d'irradiation, état de surface des échantillons observés au MEB et synthèse des pertes élémentaires mesurées lors des analyses réalisées en microsonde électronique (WDS, EDS). Les abréviations utilisées sont Int. pour les zones intactes et Recr. pour les zones recristallisées.....	99
Tableau II-10 : Conditions expérimentales utilisées pour les expériences réalisées en photoluminescence laser résolue en temps et en microRaman.....	102
Tableau II-11 : Récapitulatif des conditions d'irradiation utilisées sur la SME du GANIL pour les fluoroapatites de Durango. Les données marquées par (*) correspondent à des conditions déjà utilisées précédemment (Villa 97, 99, 00). Les différents paramètres sont définis de façon identique à ceux du Tableau II-2. La RBS canalisée étant une technique de caractérisation sur une faible profondeur par rapport au parcours, les valeurs des énergies déposées en volume n'ont pas été indiquées.....	104
Tableau II-12 : Valeurs moyennes des sections efficaces obtenues par RBS canalisée pour des monocristaux de fluoroapatite irradiés avec des ions Kr et non-recuits. Les incertitudes expérimentales correspondent aux résultats extrêmes pour une même expérience. Le volume et le rayon sont calculés de façon similaire aux britholites.....	109

Tableau II-13 : Comparaison des rayons efficaces d'endommagement de divers matériaux selon la valeur du dépôt d'énergie dE/dx et comparaison des estimations concernant les seuils de création de défauts. Les notations (B) et (H) correspondent respectivement aux bas et haut régimes de vitesse. Les irradiations sans notation correspondent à des valeurs proches du maximum du pic de Bragg. Les rayons efficaces pour CaF_2 ont été estimés graphiquement	112
Tableau II-14 : Données utilisées pour la simulation par le modèle de la pointe thermique de l'interaction d'ions lourds rapides avec les matériaux apatitiques. Les valeurs numériques sont extraites de deux principales sources bibliographiques pour la fluoroapatite (Elliott 94) et la britholite (Brégeroux 03). La chaleur spécifique et la conductivité thermique varient avec la température.....	114
Tableau II-15 : Conditions expérimentales et caractéristiques de l'échantillon utilisé pour l'étude du recuit isotherme d'une britholite préalablement irradiée avec des ions Kr. Les valeurs des taux d'endommagement sont calculées à partir des aires du pic de diffraction (211), sur les diffractogrammes respectivement enregistrés à la fin de l'irradiation (CHEXPIR) et avant le premier recuit (D8).....	119
Tableau II-16 : Valeurs des intensités et des aires relatives du pic (211) pour les deux montages de diffraction X utilisés pour l'analyse de la britholite irradiée aux ions Kr de $1,1 MeV.u^{-1}$ avec une fluence de $3.10^{12} cm^{-2}$. Les aires et intensités relatives sont calculées respectivement à partir de l'échantillon avant irradiation (CHEXPIR) et de la face vierge avant recuit (D8). Les valeurs des aires relatives correspondent aux valeurs « précises » des taux d'endommagement précédemment définis.....	121
Tableau II-17 : Calcul du rayon efficace d'amorphisation et de son évolution relative au cours d'un recuit isotherme à $300^{\circ}C$. Les valeurs correspondantes à la fluoroapatite sont tirées d'études antérieures (Villa 97, 99, 00). La valeur de rayon efficace pour la britholite avant recuit, calculée à partir des mesures sur le diffractomètre D8, est inférieure à celle calculée à partir de CHEXPIR ($4,8 \pm 0,3 nm$).	126
Tableau III-1 : Exemples d'études réalisées par le biais de microscopes à force atomique sur divers types de micas (WM = muscovite et DM = phlogopite) irradiés avec des ions lourds rapides. Ces mesures concernent les paramètres morphologiques, notamment les diamètres, des traces latentes (TL) et révélées (TR) et leur dépendance vis-à-vis du dépôt d'énergie. ..	135
Tableau III-2 : Résumé des conditions utilisées pour l'irradiation d'échantillons de fluoroapatites de Durango destinés à l'étude de dissolution. Les résultats des irradiations (*) ont fait l'objet d'une étude préliminaire (Tisserand 99). Les régimes de vitesse sont repérés par rapport au maximum du pic de Bragg (inférieure = vitesse plus lente, supérieure = vitesse plus rapide).....	138
Tableau III-3 : Conditions de révélation utilisées pour cette étude et les études préliminaires de dissolution par acide nitrique des fluoroapatites de Durango irradiées avec des ions lourds rapides. La première valeur du tableau donne, à titre de référence, les conditions de révélation recommandées à température ambiante en géochronologie pour la révélation des fragments de fission.	139

Tableau III-4 : Evolution, pour des conditions d'attaque chimique identiques, en fonction de la valeur de dépôt d'énergie à l'entrée dans le matériau, des caractéristiques morphologiques de traces révélées dans la fluoroapatite de Durango préalablement irradiée avec des ions ^{86}Kr . Les mesures reportées concernent les diamètres d'ouverture, la profondeur maximale et l'angle le plus « proche » de la surface du matériau.	143
Tableau III-5 : Evolution en fonction des paramètres expérimentaux des mesures AFM sur les figures de dissolution de fluoroapatites irradiées avec des ions ^{129}Xe de $1,8 \text{ MeV.u}^{-1}$ ($dE/dx = 21,4 \text{ keV.nm}^{-1}$). Les mesures (*) correspondent à une irradiation avec des ions ^{86}Kr , dont le dépôt d'énergie linéique à l'entrée du matériau est de $14,1 \text{ keV.nm}^{-1}$	145
Tableau III-6 : Evolution des paramètres morphologiques des traces révélées dans la fluoroapatite de Durango en fonction du dépôt d'énergie à l'entrée du matériau, pour des conditions de révélation fixées (60 s, 1 % HNO_3).	148
Tableau III-7 : Valeurs des fluences d'irradiation et mesures des densités de traces révélées pour des fluoroapatites de Durango irradiées avec différentes conditions de dépôt d'énergie et révélées 60 secondes dans de l'acide nitrique à 1 % en masse. Une fluence de 10^7 cm^{-2} correspond à 10 ions pour une surface de $10\mu\text{m}^2$. Les mesures signalées par (*) ont été faites sur des surfaces très rugueuses et les densités sont ainsi entachées d'une incertitude importante.....	151
Tableau III-8 : Comparaison des paramètres morphologiques mesurés sur des traces révélées dans de l'acide nitrique à 1% en masse pendant 60 secondes sur des échantillons provenant d'un même monocristal irradié et réirradié avec des ions Kr (12 keV.nm^{-1}) sur des faces distinctes.....	152
Tableau III-9 : Rapports entre les vitesses d'attaques V_{BC} et V_B obtenus selon nos différentes conditions d'irradiation et de révélation. La valeur indiquée (*) correspond à l'échantillon où une seule trace a été mesurée (voir la remarque concernant l'angle d'ouverture).....	157

Index des photographies

Photo II-1 : Vue du dessus du montage de diffraction X in situ CHEXPIR et aperçu du porte-échantillon utilisé lors des irradiations. Le détecteur courbe, le générateur de rayons X et l'arrivée du faisceau sont visibles sur le cliché de gauche.....76

Photo II-2 : Echantillon de britholite monosilicatée $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ avant irradiation.....77

Photo II-3 : Observations MEB de la surface de différentes britholites irradiées (Carpena XX). Les clichés représentent respectivement : (a) échantillon ^{48}Ca endommagé de façon hétérogène (zones recristallisées et zones intactes), (b) échantillon ^{78}Kr dont la surface est amorphe, (c) échantillon ^{74}Ge recristallisé et (d) vue en coupe de l'échantillon ^{74}Ge où l'endommagement correspond approximativement au parcours des ions.....99

Photo II-4 : Echantillon de fluoroapatite de Durango $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ avant irradiation.....105

Photo III-1 : Figures de dissolution obtenues sur une face basale sur des apatites du Tyrol par attaque chimique avec de l'acide citrique chaud concentré pendant un temps d'environ 1 heure. Les figures de dissolution apparaissent sous forme d'une pyramide hexagonale (Honness 27). L'auteur n'indique pas la nature du défaut à l'origine de la trace, ni l'échelle de mesure.....131

Photo III-2 : Traces de fission induites par irradiation neutronique dans une fluoroapatite naturelle (d'après Chaumont 02).....132

Photo III-3 : Observation par MET sur double-répliques Pt/C de traces fragmentées dans la fluoroapatite de Durango irradiée avec des ions Kr correspondant à une valeur de dE/dx de 8 keV.nm^{-1} . On peut y distinguer nettement les figures de dissolution, leurs dépendances vis-à-vis de la cristallographie du matériau et les paliers de révélation caractéristiques de l'appartenance de ces traces à la zone de révélabilité partielle (d'après Grivet 94, Villa 97).....133

RESUME

Certains minéraux de la famille des apatites sont pressentis pour être utilisés comme matrices de conditionnement ou d'incinération dans l'optique d'un traitement futur des déchets nucléaires de haute activité et à vie longue. L'étude de réacteurs nucléaires naturels fossiles (Oklo) a en effet permis de mettre en lumière la forte capacité de ces minéraux à auto-guérir les dégâts d'irradiation.

Afin de définir un comportement type pour ces matériaux, nous avons mené une étude fondamentale concernant l'évolution de l'endommagement après irradiation par différents ions lourds dans deux apatites : une fluoroapatite phosphocalcique naturelle (Durango) et une fluoroapatite monosilicatée synthétisée par frittage (britholite). Cet endommagement a été mesuré dans ces matériaux respectivement par spectrométrie R.B.S. canalisée et par diffraction X en déterminant un rayon efficace d'amorphisation R_e . Les résultats obtenus révèlent un comportement proche pour les

deux apatites en fonction du dépôt d'énergie électronique à l'entrée du matériau.

Par ailleurs, l'effet d'un recuit thermique isotherme à 300°C a été quantifié sur une britholite monosilicatée préalablement irradiée avec des ions Kr. Nous avons ainsi mis en évidence un retour des paramètres de maille à leurs valeurs initiales, suivi d'une restructuration lente partielle du réseau cristallin en fonction du temps de recuit.

Enfin, nous avons suivi l'évolution de la morphologie des figures de dissolution en milieu acide dans la fluoroapatite de Durango en fonction du dépôt d'énergie induit par les ions. Celle-ci révèle que l'influence de la cristallographie mène rapidement à des angles d'ouverture proches de 30°. Le calcul des vitesses d'attaque chimique au sein du matériau irradié met ainsi en évidence une gamme de dépôt d'énergie où le rapport des vitesses augmente fortement avant de devenir constant.

Mots clés :

Britholite, fluoroapatite, irradiation, ions lourds rapides, recuit thermique, révélation chimique, DRX, RBS canalisée

ABSTRACT

Some minerals belonging to the family of apatite are seen to be potential candidates for use as conditioning matrices or transmutation targets for high level nuclear waste management. Indeed, studies of natural nuclear reactors (Oklo) highlighted the strong ability of these minerals to anneal irradiation damage.

In order to determine the global behaviour of these materials, we performed a fundamental study on the evolution of irradiation damage induced by various heavy ions in two apatites : a natural phosphocalcic fluorapatite from Durango and a synthetic sintered monosilicated fluorapatite, called britholite. The damage in these materials was measured by using channelling R.B.S. and X-ray diffraction respectively and by determining an amorphisation effective radius R_e . The results revealed a similar behaviour for both apatites

according to the electronic energy deposit at the entrance of the material.

In addition, the effect of an isothermal annealing at 300°C was quantified on a monosilicated britholite previously irradiated with Kr ions. We highlighted in this case the return of the lattice parameters to their initial values, followed by a partial and slow rebuilding of the crystalline lattice versus the annealing time.

Finally, we followed the changes in the morphology of etch pits in the Durango fluorapatite after acid dissolution as a function of the energy deposit by the ions. We showed that the influence of crystallography leads quickly to opening angles close to 30°. The calculation of etching velocities within the irradiated material highlighted that there is a range of deposit energy where the velocity ratio increases strongly before becoming constant.

Keywords :

Britholite, Fluorapatite, irradiation, swift heavy ions, thermal annealing, chemical etching, XRD, Channeling RBS