



**HAL**  
open science

## Diffusion du plomb dans la monazite

Emmanuel Gardes

► **To cite this version:**

Emmanuel Gardes. Diffusion du plomb dans la monazite. Minéralogie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT: . tel-00107246

**HAL Id: tel-00107246**

**<https://theses.hal.science/tel-00107246>**

Submitted on 17 Oct 2006

**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.

**UNIVERSITE TOULOUSE III – PAUL SABATIER**  
**U.F.R. SCIENCES DE LA VIE ET DE LA TERRE**

## **THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE TOULOUSE III**

**Discipline : Minéralogie Expérimentale**

présentée et soutenue  
par

**Emmanuel GARDES**

le 28 juin 2006

## **DIFFUSION DU PLOMB DANS LA MONAZITE**

Directeur de thèse : **Jean-Marc MONTEL**  
Co-directeur de thèse : **Olivier JAOUL**

### **JURY**

M.	M. RABINOWICZ	Président
M.	F. FARGES	Rapporteur
M.	J.-L. PAQUETTE	Rapporteur
M.	J.-L. LACOUT	Examineur
M.	D. VIELZEUF	Examineur



Mes premières pensées vont à Olivier Jaoul, qui a co-dirigé cette thèse avant de nous quitter le 15 novembre 2005. Olivier m'a initié à la diffusion atomique appliquée aux sciences de la Terre. Il m'a transmis le goût de la recherche expérimentale et de la rigueur. Ce sont ses qualités scientifiques, mais aussi humaines, qui m'ont guidées et me guident encore dans mes recherches. J'espère que mon travail ici finalisé aurait satisfait ses exigences. Ce manuscrit lui est dédié.

Jean-Marc Montel a dirigé cette thèse. C'est grâce à son accessibilité, sa facilité d'écoute, son esprit de synthèse et son discernement que j'ai pu avancer librement mais solidement épaulé. Je l'en remercie grandement.

Merci à Frédéric Béjina pour tous les conseils et discussions qui m'ont fait progresser. Particulièrement, sur le polissage, pour lequel je sais partager avec lui la même passion...

Anne-Magali Seydoux-Guillaume m'a sensibilisé à la microscopie électronique. C'est en particulier à elle que je dois ma rencontre avec Richard Wirth et toute l'équipe de minéralogie expérimentale du GFZ-Potsdam. Je la remercie pour cela, et pour tous les nombreux autres services qu'elle m'a rendus.

Je remercie vivement Michel Rabinowicz, dont la reconnaissance, survenue très tôt, m'a toujours touchée. J'ai activement collaboré avec lui en tant qu'enseignant, tâche pour laquelle il m'a donné sa pleine confiance. Sa contribution à cette thèse est indirecte mais incommensurable.

Un grand merci à Ian Vickridge, Camille Cohen et toute l'équipe de SAFIR à l'institut des NanoSciences de Paris pour leur aide et leur efficacité avec les analyses RBS.

Merci à Richard Wirth du GFZ-Potsdam pour toutes les découpes FIB et les analyses MET.

Merci à Philippe de Parseval qui a égayé mes monotones séances d'analyse à la microsonde électronique.

Un clin d'œil à Franck Poitrasson, avec qui nous aurions pu publier si Urs Schärer ne nous avait pas volé notre idée, vingt ans plus tôt...

Je remercie Lucien Datas du TEMSAN pour les images au MEB-FEG, ainsi que Lionel Presmanes et Jean-Pierre Bonino du CIRIMAT pour la profilométrie topographique.

Je remercie Michel Rabinowicz, François Farges, Jean-Louis Paquette, Jean-Louis Lacout et Daniel Vielzeuf d'avoir accepté de juger cette thèse.

Je tiens à remercier toutes les personnes du LMTG, du DTP et des autres laboratoires dans lesquels je suis passé qui m'ont aidé ou que j'ai simplement agréablement côtoyé.

Et puis mes collègues thésards « diffuseurs », Guillaume et Andreas, qui ont rendu mon quotidien plus vivant et sympathique.

Je n'oublierai pas mes trois compères de DEA et de taise, avec qui j'ai eu des discussions scientifiques du plus haut vol autour d'un verre, ou douze : Bertrand, futur mandarin, Franck, militaire raté et aigri et Raymond, champion du monde du manger le plus lent de gros gâteaux étouffe-chrétien.

Une dernière pensée pour tous mes proches et particulièrement pour mes parents, sans qui, comme le dit si bien la traditionnelle formule, tout cela n'aurait pas été possible et pour Laurence, petite souris qui s'est glissée dans mon esprit tortu(ré)eux.



# **TABLE DES MATIERES**

<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>5</b>
<b>I. INTRODUCTION</b>	<b>11</b>
<b>I.1. La monazite</b>	<b>12</b>
<b>I.2. Les radioactivités de l'uranium et du thorium</b>	<b>15</b>
<i>I.2.1. Les différents types de radioactivité</i>	<i>15</i>
<i>I.2.2. La loi d'émission radioactive</i>	<i>17</i>
<i>I.2.3. Les chaînes de désintégration de l'uranium et du thorium</i>	<i>19</i>
<b>I.3. La géochronologie</b>	<b>22</b>
<i>I.3.1. La méthode Concordia</i>	<i>22</i>
<i>I.3.2. Les défaillances des systèmes chronologiques</i>	<i>25</i>
<i>I.3.3. Les analyses ponctuelles</i>	<i>26</i>
<b>I.4. La diffusion atomique à l'état solide</b>	<b>28</b>
<i>I.4.1. Les défauts</i>	<i>28</i>
<i>I.4.1.1. Les défauts ponctuels</i>	<i>28</i>
<i>I.4.1.2. Les défauts lineaires et bidimensionnels</i>	<i>29</i>
<i>I.4.2. Les mécanismes de diffusion</i>	<i>29</i>
<i>I.4.2.1. Les mécanismes d'échanges</i>	<i>30</i>
<i>I.4.2.2. Les mécanismes faisant intervenir les défauts</i>	<i>30</i>
<i>I.4.3. Le coefficient de diffusion</i>	<i>30</i>
<i>I.4.4. Les lois de Fick</i>	<i>32</i>
<i>I.4.5. Les divers types de diffusion</i>	<i>33</i>
<i>I.4.6. Les équations phénoménologiques</i>	<i>33</i>
<b>I.5. La problématique</b>	<b>35</b>
<b>I.6. Nos expériences</b>	<b>38</b>
<b>II. LES TECHNIQUES D'ANALYSE</b>	<b>41</b>
<b>II.1. La diffraction X</b>	<b>42</b>
<b>II.2. La microscopie électronique à balayage</b>	<b>42</b>
<b>II.3. La profilométrie topographique</b>	<b>42</b>
<b>II.4. La microsonde électronique</b>	<b>43</b>
<b>II.5. La spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford</b>	<b>44</b>
<i>II.5.1. Intérêt</i>	<i>44</i>
<i>II.5.2. Principe</i>	<i>44</i>
<i>II.5.2.1. Le facteur cinématique</i>	<i>45</i>

II.5.2.2. <i>Le pouvoir d'arrêt</i>	46
II.5.2.3. <i>Le spectre RBS</i>	46
II.5.3. <i>Exemples de spectres théoriques</i>	47
II.5.4. <i>Quelques limitations</i>	52
II.5.4.1. <i>L'empilement</i>	52
II.5.4.2. <i>La statistique de comptage</i>	52
II.5.4.3. <i>La résolution</i>	53
II.5.4.4. <i>La rugosité</i>	53
II.5.4.5. <i>Le recouvrement des signaux des éléments lourds</i>	54
II.5.4.6. <i>La canalisation</i>	54
II.5.5. <i>Les conditions d'utilisation</i>	54
<b>II.6. La microscopie électronique en transmission</b>	<b>56</b>
II.6.1. <i>Intérêt</i>	56
II.6.2. <i>Principes</i>	57
II.6.2.1. <i>Le FIB</i>	57
II.6.2.2. <i>L'imagerie STEM</i>	58
II.6.2.3. <i>L'analyse EDX</i>	59
II.6.2.4. <i>La diffraction CBED</i>	59
II.6.3. <i>Quelques limitations</i>	59
II.6.3.1. <i>Le comptage EDX</i>	59
II.6.3.2. <i>La dérive de la feuille FIB</i>	60
II.6.4. <i>Les conditions d'utilisation</i>	60
<b>III. L'ÉCHANGE <math>Pb^{2+} + Th^{4+} \Leftrightarrow 2 Nd^{3+}</math></b>	<b>63</b>
<b>III.1. Protocole expérimental</b>	<b>64</b>
III.1.1. <i>Préparation des poudres</i>	64
III.1.1.1. <i>Synthèse par coprécipitation</i>	64
III.1.1.2. <i>Synthèse par voie sèche</i>	64
III.1.1.3. <i>Analyses</i>	65
III.1.2. <i>Préparation des cristaux</i>	66
III.1.3. <i>Elaboration des couches minces</i>	70
III.1.3.1. <i>Principe du pulvérisateur radiofréquence</i>	70
III.1.3.2. <i>Réglages</i>	71
III.1.3.3. <i>Histoire du choix et de l'élaboration de la source diffusante</i>	74
III.1.4. <i>Recuits de diffusion</i>	80
<b>III.2. Résultats</b>	<b>83</b>
III.2.1. <i>Épaisseur de la couche mince</i>	83
III.2.2. <i>Composition de la couche mince</i>	84
III.2.2.1. <i>Après pulvérisation radiofréquence</i>	84
III.2.2.2. <i>Après recuit</i>	85
III.2.3. <i>Morphologie de la couche mince</i>	89
III.2.3.1. <i>Après pulvérisation radiofréquence</i>	89
III.2.3.2. <i>Après recuit</i>	90
III.2.4. <i>Structure de la couche mince</i>	96
III.2.4.1. <i>MET</i>	96
III.2.4.2. <i>RBS</i>	97
III.2.5. <i>Extraction des diffusivités</i>	98
III.2.5.1. <i>MET</i>	98
III.2.5.1.1. <i>Modélisation</i>	98
III.2.5.1.2. <i>Résultats</i>	102
III.2.5.1.3. <i>Incertitudes</i>	104



III.2.5.2. RBS	108
III.2.5.2.1. Modélisation	108
III.2.5.2.2. Résultats	110
III.2.5.2.3. Incertitudes	114
<b>III.3. Discussion</b>	<b>118</b>
III.3.1. Comparaison entre MET et RBS	118
III.3.2. Evolution de la couche mince au cours des recuits	119
III.3.3. Le coefficient d'interdiffusion	121
<b>IV. L'ECHANGE <math>Pb^{2+} \Leftrightarrow Ca^{2+}</math></b>	<b>131</b>
<b>IV.1. Protocole expérimental</b>	<b>132</b>
IV.1.1. Préparation des poudres	132
IV.1.2. Préparation des polycristaux	133
IV.1.3. Recuits de diffusion	136
<b>IV.2. Résultats</b>	<b>137</b>
<b>IV.3. Discussion</b>	<b>141</b>
IV.3.1. Le coefficient d'interdiffusion	141
IV.3.2. Perspectives	142
<b>V. DISCUSSION</b>	<b>145</b>
<b>V.1. Comparaison des échanges <math>Pb^{2+} + Th^{4+} \Leftrightarrow 2 Nd^{3+}</math> et <math>Pb^{2+} \Leftrightarrow Ca^{2+}</math></b>	<b>146</b>
<b>V.2. Comparaison avec les expériences précédentes</b>	<b>148</b>
V.2.1. Diffusion du plomb dans la monazite	148
V.2.2. Diffusion du plomb dans les autres minéraux	153
<b>V.3. Extrapolation aux conditions naturelles</b>	<b>156</b>
<b>V.4. Quantification de la remise à zéro</b>	<b>160</b>
V.4.1. Perte de plomb	160
V.4.1.1. Perte totale	161
V.4.1.2. Perte au centre du grain	164
V.4.2. Températures de fermeture	165
<b>V.5. Confrontation au cas naturel</b>	<b>169</b>
V.5.1. Les profils de diffusion	169
V.5.2. Le cas général	176
<b>VI. CONCLUSION</b>	<b>181</b>

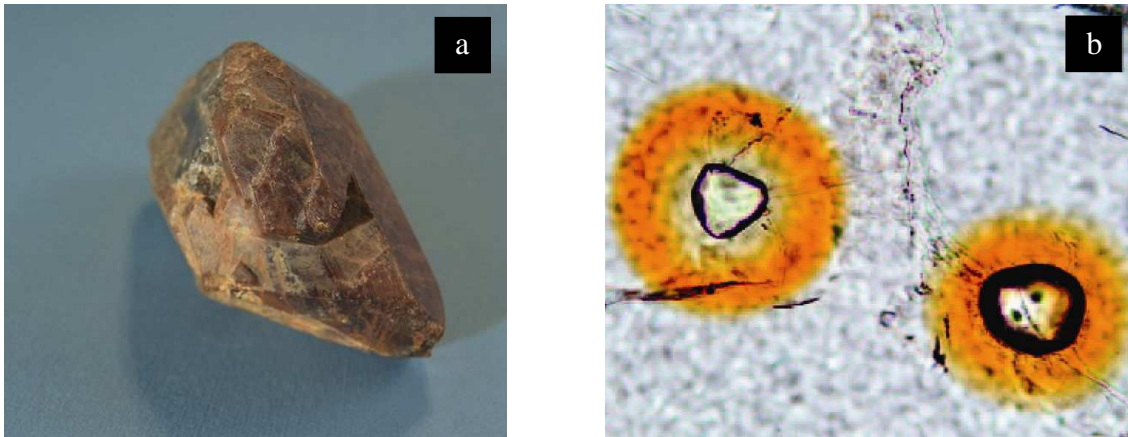
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>185</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>195</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>203</b>
<b>ANNEXE : PUBLICATION</b>	<b>207</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>221</b>



## **I. INTRODUCTION**

### I.1. La monazite

La monazite est un phosphate de terres rares légères :  $(La, Ce, Nd, \dots)PO_4$  (Fig. I.1). C'est un minéral que l'on trouve dans les roches crustales comme les granites et les gneiss, mais aussi sous forme détritique dans les roches sédimentaires et les sables de plages, ce qui prouve une certaine résistance durant les divers cycles géologiques. Malgré son occurrence de la croûte profonde jusqu'aux couches sédimentaires, sa faible abondance place la monazite dans la catégorie des minéraux accessoires. Toutefois, la monazite est un des principaux réservoirs de terres rares et joue un rôle important en contrôlant le comportement de ces éléments (e.g. Montel, 1993).

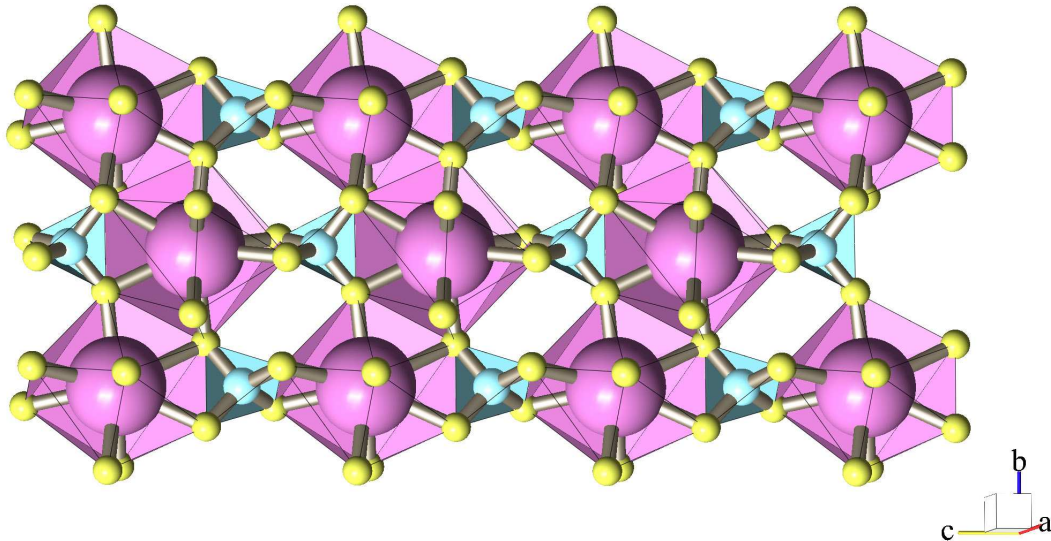


**Fig. I.1.** (a) Monazite d'Ampatakala, Madagascar (collection Muséum de Paris, cliché U. de Cayeux, BRGM). Le cristal fait 9 cm, ce qui est particulièrement gros car les monazites font communément plusieurs dizaines de micromètres. (b) Image en lumière polarisée de deux monazites incluses dans une cordiérite (Nasdala et al., 2006, Fig. 5D). Chacun des grains fait environ 50  $\mu m$ . Les halos marrons dans la cordiérite représentent les dégâts sous les radiations émises par les deux grains de monazite.

La monazite a une structure monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ). Les paramètres de maille d'un cristal naturel mesurés par Ni et al. (1995) sont regroupés dans le Tab. I.1. La structure de la monazite comporte deux types de sites en quantités égales : les tétraèdres dans lesquels se trouvent le phosphore et les nonaèdres dans lesquels se trouvent les terres rares légères (Fig. I.2). Cette structure peut être vue comme composée de chaînes [001] dans lesquelles alternent tétraèdres et nonaèdres en partageant une arête. Les chaînes sont liées entre elles en partageant latéralement, dans (001), les arêtes des nonaèdres adjacents. Les tétraèdres sont eux isolés.

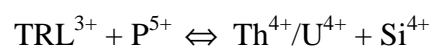
$a$ (Å)	6.7902(10)
$b$ (Å)	7.0203(6)
$c$ (Å)	6.4674(7)
$\beta$ (°)	103.38(1)

**Tab. I.1.** Paramètres de maille d'une monazite naturelle (carbonatite de Kangankunde, Malawi), selon Ni et al. (1995).



**Fig. I.2.** Structure de la monazite. Les nonaèdres, contenant les terres rares légères (rose), alternent le long de l'axe  $c$  avec les tétraèdres, contenant le phosphore (bleu). La taille des ions n'est pas proportionnellement respectée, en particulier pour l'oxygène (jaune) qui est en réalité le plus gros.

Les monazites naturelles ne contiennent pas seulement des terres rares légères (TRL) mais peuvent aussi intégrer de grandes quantités de thorium (plusieurs pourcents en poids) et, dans de plus faibles proportions, de l'uranium (plusieurs milliers de ppm en poids) (Parrish, 1990). Ainsi ce minéral radioactif peut être utilisé à des fins géochronologiques grâce aux filiations  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$  et  $^{232}\text{Th}$ - $^{208}\text{Pb}$ . La monazite peut aussi intégrer du calcium et du silicium. C'est d'ailleurs en faisant intervenir ces cations que l'uranium et le thorium peuvent intégrer le réseau par les substitutions :



La première substitution est nommée huttonique, du nom du minéral huttonite  $\text{ThSiO}_4$  et la seconde substitution est nommée brabantique, du nom du minéral brabantite  $\text{Ca}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$ . Ces deux minéraux ont aussi une structure monazite et forment des solutions solides continues avec le pôle  $\text{TRLPO}_4$  (Peiffert et Cuney, 1999; Montel et al., 2002). La composition des monazites naturelles varie entre ces trois pôles. Les monazites naturelles intègrent très peu de plomb lors de leur cristallisation (environ 1 ppm en poids) (Parrish, 1990). Cela rend les datations plus aisées car la très grande partie du plomb que contiennent les monazites provient de la désintégration de l'uranium et du thorium et non d'une incorporation initiale. Toutefois, il est possible de synthétiser des brabantites de plomb  $\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$  (e.g. Montel et al., 2002). Le plomb n'est donc pas incompatible avec la structure monazite. Ce minéral intègre naturellement de nombreux autres cations dans des proportions moindres, comme des terres rares lourdes ou de l'yttrium (pour de fortes concentrations en terres rares lourdes, qui ont un rayon ionique plus faible que les terres rares légères, la structure change vers le xénotime, qui est isostructural avec le zircon). En plus de Ca et de Pb, il est possible de synthétiser des brabantites de Sr et de Cd qui forment des solutions solides continues avec le pôle  $\text{LaPO}_4$  mais aussi des brabantites de Ba, jusqu'à une fraction de brabantite de 50% (Montel et al., 2002). Les monazites peuvent accepter une grande variété de gros cations di-, tri-, et tétravalents dans les sites nonaédriques, dont les rayons s'étendent de celui de Cd à celui de Ba. Les tétraèdres, en plus de P et de Si, peuvent accepter As, V, Cr et Se. Pour de plus amples informations sur la monazite, le lecteur pourra se référer aux revues de Parrish (1990), Boatner (2002) et Harrison et al. (2002).

## I.2. Les radioactivités de l'uranium et du thorium

Cette partie s'appuie grandement sur les ouvrages de Bayet (1960), Faure (1986) et Blanc (2003).

### I.2.1. Les différents types de radioactivité

La carte des noyaux en fonction de leur nombre de protons et de neutrons illustre une sorte de vallée dont le fond est composé des noyaux stables et dont les versants ainsi que l'extrémité vers les atomes lourds sont composés des noyaux instables (Fig. I.3). Le début de la vallée de stabilité pour les noyaux légers montre une égalité ou quasi-égalité entre nombre de protons et de neutrons. La courbe s'incurve ensuite vers un excès de neutrons. Ainsi les deux principales causes d'instabilité sont un déséquilibre entre les nombres de protons et de neutrons ou un trop grand nombre de nucléons. La radioactivité est la transmutation spontanée d'un noyau instable en un autre noyau pour se rapprocher de la vallée de stabilité. Le noyau instable est dit radioactif ou « père » et le noyau issu de sa désintégration est dit radiogénique ou « fils ».

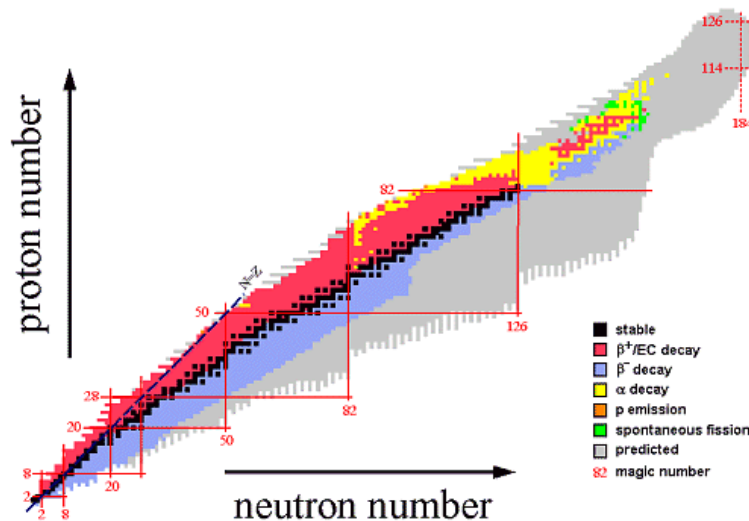


Fig. I.3. Carte des nucléides.

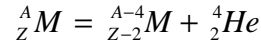


## I. INTRODUCTION

---

Les plus fréquents types de radioactivité sont :

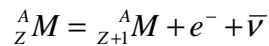
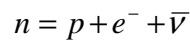
- *La radioactivité  $\alpha$* . Elle correspond à l'émission d'un noyau d'hélium par le noyau radioactif :



Cette transformation ne survient la plupart du temps que pour les atomes très lourds. On se trouve dans le cas où l'instabilité vient d'un trop grand nombre de nucléons et le retour vers la stabilité se fait par éjection de deux neutrons et deux protons.

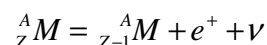
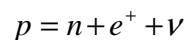
- *La fission spontanée*. C'est la scission du noyau radioactif en plusieurs noyaux (généralement deux) accompagnée d'une émission de neutrons. Elle est rare et n'est possible que pour les noyaux les plus lourds. Comme pour la radioactivité  $\alpha$ , qui est un cas particulier de fission spontanée, l'instabilité vient d'un trop grand nombre de nucléons.

- *La radioactivité  $\beta^-$* . C'est l'émission d'un électron par le noyau radioactif par la transformation d'un neutron en un proton, un électron et un anti-neutrino :



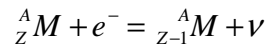
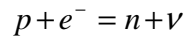
Le noyau fils a la même masse atomique mais a gagné un proton et perdu un neutron par rapport au noyau père. Les noyaux sujets à cette désintégration sont ceux qui présentent un excès de neutrons.

- *La radioactivité  $\beta^+$* . C'est l'émission d'un positron par le noyau radioactif. Ce processus est la transformation d'un proton en un neutron, un positron et un neutrino :



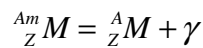
Comme pour la radioactivité  $\beta^-$  le noyau fils a la même masse mais a gagné un neutron et perdu un proton par rapport au noyau père. Les noyaux sujets à cette désintégration sont ceux qui présentent un excès de protons.

- *La capture électronique.* C'est la capture par le noyau radioactif d'un électron de son nuage électronique. Cet électron réagit avec un proton pour donner un neutron et un neutrino :



Comme pour la radioactivité  $\beta^{+}$ , le noyau radiogénique a gagné un neutron et perdu un proton par rapport au noyau radioactif.

- *La radioactivité  $\gamma$ .* C'est l'émission de photons de fortes énergies lors de la désexcitation d'un noyau. Comme la plupart des noyaux radiogéniques sont émis dans un état excité, les émissions  $\gamma$  accompagnent très souvent les processus radioactifs exposés ci-dessus.



### ***1.2.2. La loi d'émission radioactive***

La désintégration radioactive est un phénomène aléatoire. Chaque noyau radioactif d'une population de noyaux identiques possède la même probabilité de se désintégrer par unité de temps. Il en découle la loi d'émission radioactive, valable quelque soit le type de radioactivité:

$$\lambda = - \frac{dP}{P dt}$$

ou

$$\frac{dP}{dt} = - \lambda P$$

où  $P$  est le nombre de noyaux pères et  $\lambda$  la probabilité de désintégration par unité de temps, que l'on appelle constante de désintégration. Cette constante est caractéristique du noyau de l'espèce radioactive et est pratiquement indépendante des conditions externes (température, pression, environnement chimique, champ appliqué...). Cette propriété rend donc possible l'utilisation des radioéléments comme chronomètres. En système clos, c'est-à-dire sans

## I. INTRODUCTION

---

échange d'atomes radioactifs avec le milieu extérieur, l'intégration de la loi d'émission radioactive donne l'évolution :

$$P = P_0 e^{-\lambda t} \quad \text{Eq. I.1}$$

où  $P_0$  représente le nombre d'atomes pères initial. L'inverse de  $\lambda$ , la vie moyenne  $\tau$ , représente le temps à partir duquel la population initiale d'atomes radioactifs a été divisée par e. On utilise aussi la demi-vie, ou période,  $\tau_{1/2} = \tau \times \ln 2$ , à partir de laquelle la moitié des atomes se sont désintégrés. Lorsqu'un isotope radioactif  $P$  se désintègre directement en un isotope radiogénique stable  $F$ , on obtient, quand le système est clos :

$$dF = -dP$$

soit en intégrant :

$$P + F = P_0 + F_0$$

où  $P_0$  et  $F_0$  représente les quantités d'éléments pères et fils à l'instant initial. En combinant cette relation à l'Eq. I.1 on obtient l'évolution du nombre d'atomes radiogéniques :

$$F = F_0 + P_0(1 - e^{-\lambda t}) \quad \text{Eq. I.2}$$

On peut réécrire les équations I.1 et I.2 en substituant le temps géologique  $T$  au temps physique  $t$ , c'est-à-dire le temps compté positif vers les temps physiques passés ( $dT = -dt$ ) et tel que  $T = 0$  à l'actuel :

$$P = P_0 e^{\lambda(T-T_0)}$$

et

$$F = F_0 + P_0(1 - e^{\lambda(T-T_0)})$$

où  $T_0$  représente l'âge initial. Le rapport entre le nombre d'isotopes fils et d'isotopes pères s'écrit :

$$\frac{F}{P} = \frac{F_0}{P} + e^{-\lambda(T-T_0)} - 1$$

Dans le cas particulier d'une quantité initiale en éléments fils nulle ou négligeable, une mesure à l'actuel donnera :

$$\frac{F}{P} = e^{\lambda T_0} - 1 \quad \text{Eq. I.3}$$

ou

$$T_0 = \frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{F}{P} + 1\right)$$

On voit donc que l'âge est d'autant plus vieux que le rapport fils/père est grand. L'activité  $A$  d'un radionucléide  $P$  est le nombre de désintégrations par seconde :

$$A = -\frac{dP}{dt} = \lambda P$$

Certains radionucléides se désintègrent pour donner des noyaux également radioactifs, et ainsi de suite, les désintégrations en cascade aboutissent à un noyau stable : on parle alors de chaîne de désintégration. Les évolutions des différents maillons de la chaîne sont données par un système d'équations différentielles couplées, ici généralisé à  $n$  isotopes radioactifs :

Evolution du père 
$$\frac{dP}{dt} = -\lambda_1 P$$

Evolution des fils radioactifs 
$$\frac{dN_k}{dt} = -\lambda_k N_k + \lambda_{k-1} N_{k-1} \quad (2 \leq k \leq n)$$

Evolution du fils stable 
$$\frac{dF}{dt} = \lambda_n N_n$$

Dans le cas où la période du père est très grande devant celles de ses fils radioactifs, les activités des descendants vont tendre asymptotiquement vers l'activité du père :

$$\lambda_1 P = \lambda_2 N_2 = \dots = \lambda_n N_n \quad \text{Eq. I.4}$$

C'est l'équilibre séculaire. Lorsqu'il est atteint alors on peut considérer la filiation  $P \rightarrow F$  comme directe. Chacun des maillons intermédiaires de la chaîne introduit un retard dans la production de l'isotope fils stable. L'équilibre séculaire est donc d'autant plus vite atteint que les périodes de ces maillons sont courtes et ce seront ceux qui ont les périodes les plus longues qui détermineront le temps de mise à l'équilibre séculaire.

### ***1.2.3. Les chaînes de désintégration de l'uranium et du thorium***

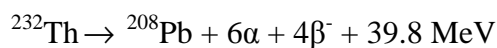
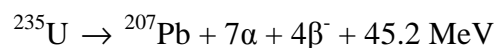
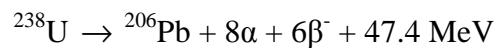
L'uranium 238, l'uranium 235 et le thorium 232 sont les pères de trois chaînes radioactives qui aboutissent à trois isotopes stables du plomb : le plomb 206, le plomb 207 et le plomb 208 respectivement (Tab. I.2).

# I. INTRODUCTION

	SERIE U-238						SERIE U-235						SERIE Th-232					
<b>U</b>	U-238 4,468x10 <sup>9</sup> a		U-234 2,455x10 <sup>5</sup> a				U-235 7,038x10 <sup>8</sup> a											
<b>Pa</b>		Pa-234 1,17 m						Pa-231 3,276x10 <sup>4</sup> a										
<b>Th</b>	Th-234 24,1 j		Th-230 7,538x10 <sup>4</sup> a				Th-231 25,52 h	Th-227 18,72 j		Th-232 1,405x10 <sup>10</sup> a			Th-228 1,9116 a					
<b>Ac</b>							Ac-227 21,773 a						Ac-228 6,15 h					
<b>Ra</b>			Ra-226 1600 a					Ra-223 11,435 j				Ra-228 5,75 a		Ra-224 3,66 j				
<b>Fr</b>							Fr-223 22 m											
<b>Rn</b>			Rn-222 3,8235 j		Rn-218 35 ms			Rn-219 3,96 s					Rn-220 55,6 s					
<b>At</b>				At-218 1,5 s				At-219 56 s										
<b>Po</b>			Po-218 3,1 m		Po-214 164,3 μs		Po-210 138,376 j		Po-215 1,781 μs		Po-211 516 ms		Po-216 145 ms		Po-212 299 μs			
<b>Bi</b>				Bi-214 19,9 m		Bi-210 5,013 j		Bi-215 7,6 m		Bi-211 2,14 m				Bi-212 60,55 m				
<b>Pb</b>			Pb-214 26,8 m		Pb-210 22,3 a		Pb-206 STABLE		Pb-211 36,1 m		Pb-207 STABLE		Pb-212 10,64 h		Pb-208 STABLE			
<b>Tl</b>				Tl-210 1,3 m		Tl-206 4,199 m			Tl-207 4,77 m					Tl-208 3,053 m				

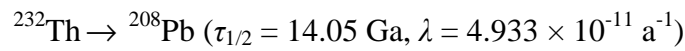
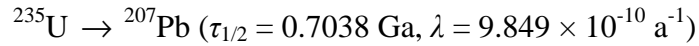
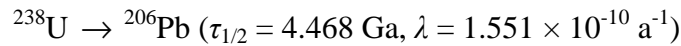
**Tab. I.2.** Chaînes de désintégration de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$ . Les chemins de décroissance principaux de chaque chaîne sont surlignés.

Ce sont les plus longues des filiations radioactives et elles sont multi-émettrices ( $\alpha$ ,  $\beta^-$ ,  $\gamma$ ). Chacune de ces chaînes contient des radionucléides aux désintégrations multiples (par exemple, dans la chaîne de  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{212}\text{Bi}$  se désintègre à 64% par émission  $\alpha$  pour donner  $^{208}\text{Tl}$ , et à 36% par émission  $\beta^-$  pour donner  $^{212}\text{Po}$ ). Toutefois, quelque soit le chemin emprunté, elles aboutissent toujours au même isotope stable du plomb. La décroissance de ces radionucléides peut se résumer ainsi :



Comme les demi-vies de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  sont toutes trois beaucoup plus longues que les demi-vies de leurs radionucléides fils respectifs, ces chaînes peuvent atteindre l'équilibre séculaire.

Quand c'est le cas, on peut considérer les filiations comme directes :



Nous avons calculé que les équilibres séculaires pour les chaînes de  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  sont atteints en environ 2.5 Ma, 0.3 Ma et 60 a respectivement (activités de tous les maillons radioactifs égales à 0.1% près). Il peut être surprenant de voir que le thorium 232 s'équilibre avec ses descendants en un temps très bref d'un point de vue géologique alors que des trois c'est l'isotope qui possède la période la plus longue. C'est que la mise à l'équilibre séculaire ne dépend pas de la période du père mais de celle de ces descendants (dans la mesure où les périodes des fils sont négligeables devant celle du père, condition sine qua non de la mise en équilibre séculaire). Or le fils du thorium 232 qui se désintègre le plus lentement est le radon 228 dont la période est de seulement 5.75 a. L'uranium 238 se met en équilibre beaucoup plus lentement car sa chaîne comporte l'uranium 234 dont la période est de 0.2455 Ma. Le temps de mise à l'équilibre séculaire, c'est-à-dire le temps à partir duquel la filiation  $P \rightarrow F$  peut être considérée comme directe, ne correspond pas à l'âge minimum que doit avoir le système pour appliquer l'Eq. I.3. Cette équation n'est rigoureusement valide que si tous les intermédiaires radioactifs sont intégrés initialement dans le système avec des proportions égales à celles de l'équilibre séculaire (Eq. I.4). Le problème des déséquilibres initiaux, qui perturbent essentiellement le chronomètre  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  à cause de  $^{230}\text{Th}$ , a été traité par Schärer (1984).

### I.3. La géochronologie

#### I.3.1. La méthode Concordia

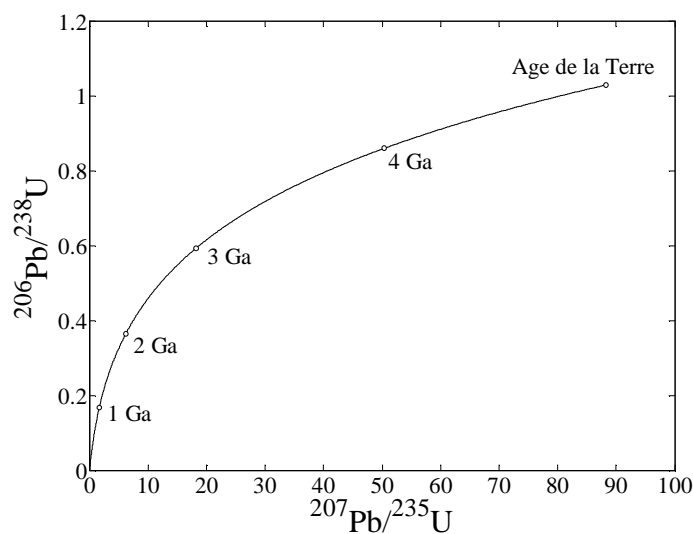
Il existe de nombreuses méthodes de datation basées sur les chronomètres U-Th-Pb (e.g. Albarède et al., 1985; Faure, 1986) mais nous n'en ferons pas la liste ici. Nous exposerons simplement la méthode Concordia qui est une des plus répandues. La méthode Concordia repose sur les deux couples chronométriques  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  et  $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$ . Elle est utilisée pour les systèmes contenant initialement pas ou une quantité négligeable de plomb, ce qui est le cas pour la monazite (mais aussi le zircon). En système clos, sans plomb initial, l'Eq. I.3 s'écrit ici :

$$\left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{actuel}} = e^{\lambda_{238}T_0} - 1$$

et

$$\left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} \right)_{\text{actuel}} = e^{\lambda_{235}T_0} - 1$$

On voit que pour un âge donné  $T_0$  correspondra un couple ( $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ ). On construit la courbe Concordia en reportant dans un plan ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ) les couples de points de même âge pour les deux chronomètres U-Pb (Fig. I.4).



**Fig. I.4.** Diagramme Concordia.

Ainsi lorsque les deux chronomètres donnent le même âge, on se trouve sur la Concordia et on parle alors d'âge concordant. Lorsque le système a été ouvert, les deux chronomètres donnent généralement des âges différents et on se trouve en dehors de la Concordia. On parle d'âges discordants. En cas de perte de plomb ou de gain d'uranium, les points seront au dessous de la Concordia et dans les cas inverses, les points seront au dessus de la courbe. Le principal intérêt de cette méthode est de détecter et d'interpréter les ouvertures de systèmes et sa force est basée sur le fait que les deux isotopes pères et les deux isotopes fils des deux chronomètres sont de la même espèce chimique. En effet leur comportement sera identique au cours d'une perturbation. Par exemple, si le système subit une perte instantanée de plomb  $p$ , cela affectera les deux chronomètres de la même manière :

$$\left( {}^{206}\text{Pb} \right)_{\text{après la perte}} = (1 - p) \times \left( {}^{206}\text{Pb} \right)_{\text{avant la perte}}$$

et

$$\left( {}^{207}\text{Pb} \right)_{\text{après la perte}} = (1 - p) \times \left( {}^{207}\text{Pb} \right)_{\text{avant la perte}}$$

ou, l'uranium n'étant pas supposé être affecté par la perturbation :

$$\left( \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} \right)_{\text{après la perte}} = (1 - p) \times \left( \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} \right)_{\text{avant la perte}}$$

et

$$\left( \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{\text{après la perte}} = (1 - p) \times \left( \frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{235}\text{U}} \right)_{\text{avant la perte}}$$

Pour continuer l'illustration de l'ouverture de système dans le cadre de la méthode Concordia, nous reprendrons les notations générales pour les isotopes père et fils,  $P$  et  $F$ , car les relations sont les mêmes pour le couple  ${}^{238}\text{U}$ - ${}^{206}\text{Pb}$  ou le couple  ${}^{235}\text{U}$ - ${}^{207}\text{Pb}$ . Prenons l'exemple d'un système qui se ferme à l'âge  $T = T_0$  pour évoluer en système clos jusqu'à l'âge  $T = T_1$  où il perd instantanément (en tout cas très rapidement devant les durées  $T_0$ - $T_1$  et  $T_1$ ) une quantité relative  $p$  de plomb et qui évolue de nouveau en système clos de  $T_1$  jusqu'à l'actuel. Juste avant la perte, en  $T_1^+$ , la quantité d'isotope fils est :

$$(F)_{T_1^+} = (P)_{T_0} \times \left( 1 - e^{-\lambda(T_1^+ - T_0)} \right)$$



En  $T_1^-$ , juste après la perte, elle devient :

$$(F)_{T_1^-} = (1-p) \times (F)_{T_1^+}$$

ou

$$(F)_{T_1^-} = (1-p) \times (P)_{T_0} \times (1 - e^{\lambda(T_1 - T_0)})$$

On suppose que les isotopes pères ne sont pas affectés par la perturbation :

$$(P)_{T_1^+} = (P)_{T_1^-} = (P)_{T_1} = (P)_{T_0} e^{\lambda(T_1 - T_0)}$$

A l'actuel ( $T_{\text{actuel}} = 0$ ) la quantité d'éléments fils est :

$$(F)_{\text{actuel}} = (F)_{T_1^-} + (P)_{T_1} \times (1 - e^{-\lambda T_1})$$

On trouve finalement :

$$\left( \frac{F}{P} \right)_{\text{actuel}} = (1-p)e^{\lambda T_0} + p e^{\lambda T_1} - 1$$

Pour les chronomètres  $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$  et  $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$ , cette relation s'écrit :

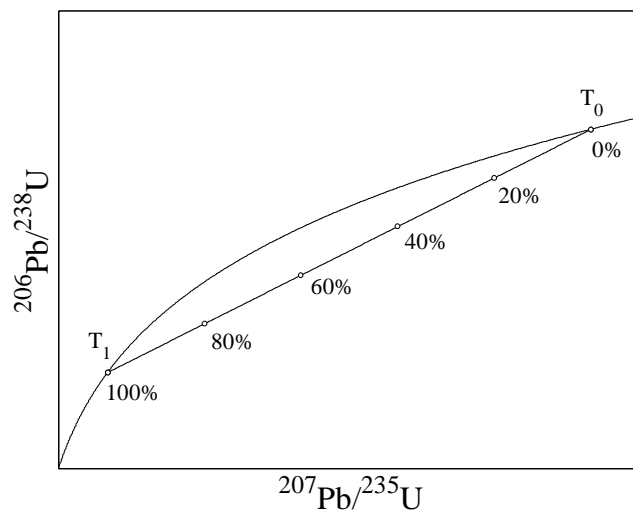
$$\left( \frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{actuel}} = (1-p)e^{\lambda_{238} T_0} + p e^{\lambda_{238} T_1} - 1$$

et

$$\left( \frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}} \right)_{\text{actuel}} = (1-p)e^{\lambda_{235} T_0} + p e^{\lambda_{235} T_1} - 1$$

Si la perte est nulle ( $p = 0$ ) on retrouve bien que les deux chronomètres ne sont pas perturbés et affichent l'âge  $T_0$ . Au contraire si la perte est totale ( $p = 1$ ) alors les deux chronomètres seront remis à zéro au moment de la perturbation et afficheront l'âge  $T_1$ . Si la perte est quelconque ( $0 < p < 1$ ) alors les deux chronomètres afficheront des âges intermédiaires entre  $T_0$  et  $T_1$  mais différents l'un de l'autre (en dehors de la Concordia). En fait, comme les deux rapports Pb/U sont linéairement dépendants de la perte  $p$ , ils sont linéairement dépendants entre eux. Ainsi un point discordant se trouvera sur le segment de droite qui intercepte la Concordia à  $T_0$  et  $T_1$  : c'est la Discordia (Fig. I.5). Plus la perte sera grande plus le point se

rapprochera de  $T_1$ , plus la perte sera faible plus le point sera proche de  $T_0$ . Si on dispose de mesures de rapport Pb/U sur plusieurs échantillons n'ayant pas perdu la même quantité de plomb au cours de la perturbation (par exemple plusieurs grains de différentes tailles) alors on obtiendra un chapelet de points s'alignant entre  $T_0$  et  $T_1$ . En pratique, on utilise les alignements de points discordants pour tracer la Discordia, dont les interceptes à la Concordia représentent l'âge de la cristallisation et l'âge de la perturbation. Les conclusions données ici se basent sur le modèle d'une perte épisodique de plomb. Dans le cas d'ouvertures de systèmes plus complexes (multi-épisodes de pertes, intégration d'éléments intermédiaires de la chaîne de désintégration, etc.), l'interprétation des points discordants est plus difficile et nécessite de toute façon une validation par d'autres arguments.



**Fig. I.5.** Illustration de points discordants dans le diagramme Concordia. On suppose ici que le système a perdu épisodiquement une partie de son plomb à  $T_1$  après s'être fermé à  $T_0$ . Les points illustrent la position des systèmes sur la Discordia en fonction de la perte en plomb.

### I.3.2. Les défaillances des systèmes chronologiques

Elles se produisent lorsqu'une (ou plusieurs) des hypothèses à la base de la méthode de datation est erronée :

- *Les conditions initiales ne sont pas respectées.* Cela se produit par exemple lorsque le système intègre initialement une quantité non supposée d'isotopes fils (radioactifs ou stable). Dans ce cas il y aura un excès d'isotopes fils stable et on obtiendra un âge apparent trop vieux.

- *La loi d'évolution du système est différente de la loi d'émission radioactive.* Si le système s'ouvre, il faut rajouter un terme d'échange à la loi d'émission radioactive. En cas de gain de l'isotope père ou de perte des isotopes fils radioactifs ou stable, l'âge apparent sera trop jeune. Dans les cas inverses, l'âge apparent sera trop vieux. Un des processus qui peut causer un échange d'isotopes d'un minéral avec le milieu extérieur lors d'évènements thermiques est la diffusion atomique. La diffusion atomique peut être accélérée par la métamictisation qui est l'amorphisation du réseau cristallin sous les irradiations provoquées par les désintégrations des éléments radioactifs (principalement par recul des noyaux lors des désintégrations  $\alpha$ ).

- *Les limites du système ont été modifiées durant son histoire.* Cela peut se produire par dissolution-reprécipitation ou cristallisation d'une nouvelle couronne autour du minéral lors d'un épisode métamorphique. Si, par exemple, le minéral n'intègre pas l'isotope fils stable au cours de la cristallisation, la nouvelle couronne en sera dépourvue et l'âge apparent sera une moyenne entre le cœur, vieux, et la couronne, plus jeune.

### ***1.3.3. Les analyses ponctuelles***

La technique conventionnelle consiste à dissoudre totalement l'échantillon pour l'analyser, ce qui conduit à un âge moyen. Les progrès des techniques des dernières décennies permettent maintenant de faire des analyses ciblées sur des zones bien inférieures au millimètre. Ainsi on peut faire des analyses intra-grain, pour soulever des différences entre cœurs et couronnes, faire des cartographies complètes, etc. On peut donc maintenant rajouter les dimensions spatiales aux analyses. Aussi, le broyage n'étant plus inévitable, l'analyse in situ permet de relier les mesures aux structures du minéral, aux phases environnantes, etc. L'analyse ponctuelle est donc un formidable atout lorsque le système chronologique n'est pas resté clos. Les principales techniques d'analyse ponctuelle utilisées en géochronologie sont :

- *La sonde ionique.* Cette technique consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions. Les ions qui sont arrachés de l'échantillon sont accélérés par un champ électrique et séparés par un champ magnétique, comme pour un spectromètre de masse. Cet instrument permet d'obtenir la composition chimique et isotopique avec des résolutions latérales de plusieurs dizaines de micromètres à plusieurs micromètres dans les meilleurs des cas.

- *L'ablation laser*. Dans les grandes lignes, son principe est le même que celui de la sonde ionique, mais la source est différente : on bombarde la surface de l'échantillon non plus avec un faisceau ionique mais un faisceau laser. Les ions arrachés à l'échantillon sont ensuite analysés chimiquement et isotopiquement par spectrométrie de masse. Les tailles des zones analysées sont similaires à celles de la sonde ionique.

- *La microsonde électronique*. Contrairement à la sonde ionique et à l'ablation laser cet instrument ne donne d'information que sur la chimie de l'échantillon. On ne peut donc pas utiliser les méthodes de datations basées sur les rapports isotopiques. On utilise d'autres modèles basés sur les concentrations chimiques en pères et en fils (e.g. Montel et al., 1996). Cette technique a l'avantage de ne pas détruire la zone analysée et surtout possède la meilleure résolution latérale (de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ ).

### **I.4. La diffusion atomique à l'état solide**

La diffusion est le processus par lequel un atome migre dans un solide. La redistribution spatiale d'une espèce chimique peut se faire sous l'effet de gradients chimiques, électriques, thermiques, etc., afin d'atteindre un état d'équilibre. Ainsi lorsqu'on s'intéresse à la diffusion atomique on s'intéresse aux transferts de matière hors équilibre. Nous exposerons ici quelques éléments de la théorie de la diffusion dans les solides, tirés principalement des ouvrages de Adda et Philibert (1966), Philibert (1985) et Kirkaldy et Young (1987).

#### ***I.4.1. Les défauts***

La mobilité des atomes est essentiellement conditionnée par la présence de défauts dans les cristaux. Ils sont de plusieurs types et leur complexité peut augmenter avec le nombre d'espèces constitutives du solide.

##### ***I.4.1.1. Les défauts ponctuels***

- *Electroniques.* Ces défauts apparaissent quand des électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction ou inversement. Des électrons ou trous d'électrons libres de se mouvoir dans le réseau peuvent ainsi se former.

- *Atomiques. Lacunes et interstitiels.* Les lacunes sont des sites du réseau vacants, normalement occupés par des atomes. Le défaut interstitiel désigne un atome en position intermédiaire aux positions normales du réseau. *Atomes étrangers.* C'est la présence dans le réseau, en faible quantité, d'atomes non constitutifs du solide pur. On les qualifie de dopants ou d'impuretés selon que leur présence est souhaitée ou non.

A l'exception des atomes étrangers, la présence des défauts ponctuels décrits ci-dessus est liée à l'agitation thermique : leur concentration augmente avec la température. Tous les défauts ponctuels peuvent se combiner pour former des défauts associés. Par exemple on peut former une lacune et un interstitiel en plaçant un atome de son site normal vers un site interstitiel : c'est le défaut de Frenkel. Une paire de lacunes cationique et anionique constitue quand à elle le défaut de Schottky. Un défaut atomique peut aussi être chargé, par exemple en fixant un

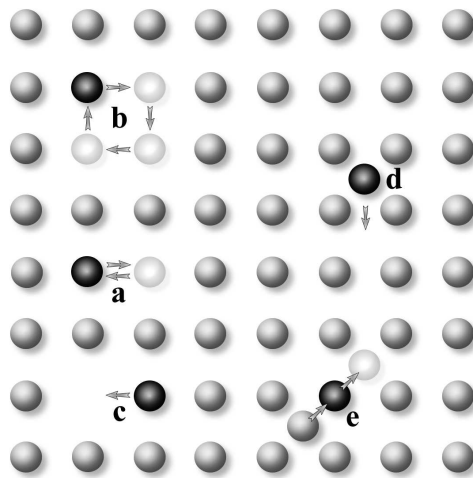
électron ou un trou d'électron libre ou lorsque l'atome étranger à une valence différente de celle de l'atome normal du réseau auquel il s'est substitué. Bref, de nombreuses combinaisons sont possibles et on comprend que leur complexité augmentera avec le nombre de constituants du cristal. Mais ce seront bien sûr les défauts qui seront les moins coûteux d'un point de vue énergétique qui seront majoritaires dans un cristal.

#### *1.4.1.2. Les défauts lineaires et bidimensionnels*

Ce sont les dislocations, les sous-joints, ou les joints de grains et la surface du solide. Ces défauts peuvent jouer le rôle de sources ou de puits pour les défauts ponctuels. Par exemple une dislocation peut disparaître en cédant des atomes sous forme d'interstitiels ou en capturant des lacunes, la surface peut fournir des lacunes au réseau, etc. Ces défauts constituent aussi des voies particulières où la diffusion est en général plus aisée car le réseau y est localement perturbé.

#### *1.4.2. Les mécanismes de diffusion*

Pour migrer dans un cristal, un atome doit sauter de site en site. Il existe plusieurs mécanismes de diffusion, nous en ferons ici une liste non exhaustive dans le cas d'un solide monoatomique (Fig. I.6).



**Fig. I.6.** Mécanismes de diffusion dans un solide monoatomique. (a) Echange direct. (b) Echange cyclique. (c) Mécanisme lacunaire. (d) Mécanisme interstitiel direct. (e) Mécanisme interstitiel indirect.

### *I.4.2.1. Les mécanismes d'échanges*

On peut citer l'échange direct, c'est-à-dire la permutation de deux atomes situés sur des sites voisins ou l'échange cyclique, la permutation circulaire de plusieurs atomes voisins. Les échanges sont des mécanismes qui ne font pas intervenir les défauts. Toutefois ces mécanismes sont peu probables. Dans le cas de l'échange direct, le travail nécessaire pour vaincre les forces de répulsion entre les deux atomes et pour écarter les atomes voisins est grand. Et dans le cas de l'échange cyclique, l'énergie à mettre en jeu est inférieure à l'échange direct mais la probabilité que les atomes se mettent en mouvement en même temps est faible.

### *I.4.2.2. Les mécanismes faisant intervenir les défauts*

Ce sont les mécanismes les plus fréquents. Notamment le mécanisme lacunaire où l'atome saute sur une lacune. On peut aussi citer le mécanisme interstitiel où l'atome saute directement sur une position interstitielle voisine (mécanisme interstitiel direct) ou en passant par une position normale du réseau (mécanisme interstitiel indirect).

### *I.4.3. Le coefficient de diffusion*

Pour qu'un atome diffuse, il faut créer un défaut et le faire migrer. Prenons l'exemple de la diffusion dans un solide monoatomique par un mécanisme lacunaire. La concentration des lacunes à l'équilibre, ou la probabilité de formation d'une lacune est :

$$p_l = e^{\frac{-\Delta G_f}{RT}}$$

où  $\Delta G_f$  désigne l'enthalpie libre de formation. La probabilité qu'un atome saute sur la lacune est :

$$p_m = e^{\frac{-\Delta G_m}{RT}}$$

où  $\Delta G_m$  désigne l'enthalpie libre de migration.

L'agitation thermique fait osciller l'atome autour de sa position d'équilibre à une fréquence  $\nu$  (environ  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ ). Donc la fréquence de saut moyenne  $\Gamma$  de l'atome sur une lacune est :

$$\Gamma = \nu p_l p_m$$

ou

$$\Gamma = \nu e^{\frac{-\Delta G_f}{RT}} e^{\frac{-\Delta G_m}{RT}}$$

La théorie de la diffusion repose sur le mouvement aléatoire des particules. Lorsque le mouvement de chaque atome est indépendant du mouvement de tous les autres atomes et que les sauts successifs d'un atome sont indépendants les uns des autres, on montre qu'au bout du temps  $t$  le parcours moyen d'un atome  $\langle L \rangle$  est nul et que son parcours quadratique moyen  $\langle L^2 \rangle$  est tel que :

$$\langle L^2 \rangle \propto \Gamma t a^2$$

où  $a$  représente la longueur moyenne des sauts. Le coefficient de diffusion, introduit dans la loi de Fick, est tel que :

$$D \propto \frac{\langle L^2 \rangle}{t}$$

d'où

$$D \propto \Gamma a^2$$

D'après l'expression de  $\Gamma$ , on obtient :

$$D \propto \nu a^2 e^{\frac{-\Delta G_f}{RT}} e^{\frac{-\Delta G_m}{RT}}$$

ou

$$D \propto \nu a^2 e^{\frac{\Delta S}{R}} e^{\frac{-\Delta H}{RT}}$$

avec  $\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_m$  et  $\Delta H = \Delta H_f + \Delta H_m$ , l'entropie et l'enthalpie d'activation de la diffusion. On écrit généralement le coefficient de diffusion sous la forme arrhenienne :

$$D = D_0 e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \tag{Eq. I.5}$$

$D_0$  est appelé facteur pré-exponentiel et comprend donc un terme entropique, la fréquence moyenne de vibration atomique et d'autres termes fonction du mécanisme de diffusion et de



la structure cristalline. L'enthalpie d'activation correspond à la barrière d'énergie que l'atome doit surmonter pour passer d'un site à l'autre. Plus sa valeur sera grande, plus les sauts seront difficiles et par conséquent plus la diffusion sera lente. On voit que la température joue un rôle prépondérant. Plus elle est grande, plus le coefficient de diffusion est grand : la diffusion est un processus thermo-activé. L'enthalpie d'activation est égale à :

$$\Delta H = E + P\Delta V$$

où  $E$  est l'énergie d'activation,  $P$  la pression et  $\Delta V$  le volume d'activation. A pression ambiante, l'enthalpie d'activation est quasiment égale à l'énergie d'activation car les volumes d'activation sont souvent faibles et l'effet de la pression sur la diffusion ne devient sensible que pour de très fortes pressions. Comme le coefficient de diffusion dépend essentiellement de la température et qu'il suit une loi d'Arrhenius vis-à-vis de ce paramètre, il est commun de reporter les données dans des diagrammes d'Arrhenius ( $\log D$  en fonction de  $1/T$ ) car elles s'y alignent sur des droites dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation  $E$  et l'intercepte à l'origine est égal au logarithme du facteur pré-exponentiel  $\log D_0$ .

### ***1.4.4. Les lois de Fick***

La diffusion d'une espèce chimique infiniment diluée dans un solide est régit par la loi de Fick :

$$\vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad}} C \quad \text{Eq. I.6}$$

où  $\vec{J}$  désigne le flux d'atome ( $\text{at m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ),  $C$  est la concentration ( $\text{at m}^{-3}$ ) et  $D$  le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).  $D$  est un scalaire quand le solide est isotrope ou un tenseur si le solide est anisotrope. Cette expression, combinée à la conservation de la matière :

$$\frac{dC}{dt} = -\text{div} \vec{J} \quad \text{Eq. I.7}$$

donne l'équation de la diffusion, ou deuxième équation de Fick, en considérant le coefficient de diffusion indépendant de la concentration :

$$\frac{dC}{dt} = D\nabla^2 C \quad \text{Eq. I.8}$$

#### ***1.4.5. Les divers types de diffusion***

Le cas plus simple de diffusion est la migration d'une espèce chimique dans son propre réseau : diffusion de A dans A. Dans ce cas les sauts sont complètement aléatoires car rien ne distingue la configuration de l'atome avant ou après le saut. On parle d'autodiffusion aléatoire. Pour mesurer ce coefficient de diffusion, l'expérience consiste à faire diffuser un atome marqué (par exemple un isotope) dilué dans le solide pur : diffusion de A\* dans A. Ce type d'expérience ne donne pas exactement le coefficient d'autodiffusion aléatoire car le traceur est discernable des atomes normaux du réseau. Le coefficient sera modifié par un facteur de corrélation et aussi par un effet isotopique qui traduit la différence de masse entre le traceur et l'atome normal du réseau.

L'hétérodiffusion est la diffusion d'un atome étranger dilué (de telle sorte que la composition du cristal reste pratiquement inchangée) dans le réseau d'un atome en position normale : diffusion de B en faible concentration dans A.

On désigne par interdiffusion ou diffusion chimique, les expériences dans lesquelles apparaissent de forts gradients chimiques : diffusion après mise en contact de deux solides purs A et B. Dans ce cas le coefficient de diffusion n'est a priori plus indépendant de la concentration.

#### ***1.4.6. Les équations phénoménologiques***

La loi de Fick, conçue par analogie avec la loi de Fourier pour la conduction thermique et avec la loi d'Ohm pour la conduction électrique, est mise en défaut dans plusieurs cas, comme par exemple l'interdiffusion où le coefficient de diffusion n'est pas constant. En fait, c'est dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles que l'on peut aborder la diffusion dans sa généralité. Le moteur de la diffusion est le gradient de potentiel chimique généralisé  $\eta$  :

$$\overrightarrow{\text{grad}} \eta = \overrightarrow{\text{grad}} \mu - \overrightarrow{F}$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique et  $\overrightarrow{F}$  regroupe les autres forces s'exerçant sur les atomes. Dans le cas de la diffusion dans les minéraux, les espèces diffusantes sont souvent chargées et on ne

peut pas négliger le champ électrique créée lors du déplacement des charges, de sorte que le potentiel considéré est le potentiel électrochimique :

$$\eta = \mu + qV$$

où  $q$  et  $V$  sont la charge et le potentiel électrique.

Dans un système à l'équilibre mécanique et isotherme constitué de  $n$  espèces (défauts ponctuels inclus), les flux, dans le repère lié aux plans atomiques, sont donnés par les équations phénoménologiques de la diffusion :

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{J}_i = -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^{n-1} L_{ij} \vec{\text{grad}}(\eta_j - \eta_n) \\ \vec{J}_n = -\sum_{i=1}^{n-1} \vec{J}_i \end{array} \right. \quad \text{Eqs. I.9}$$

où les  $L_{ij}$  sont les coefficients phénoménologiques. Les termes diagonaux peuvent être reliés aux coefficients de diffusion usuels et les termes croisés traduisent les interactions entre les divers constituants.

## I.5. La problématique

La capacité à intégrer de grandes quantités d'uranium et de thorium et de très faibles quantités de plomb lors de sa cristallisation fait de la monazite un des minéraux les plus utilisés en géochronologie U-Th-Pb après le zircon. Il est évident que la fiabilité d'une datation est d'autant plus grande que le minéral est resté hermétique à l'échange des isotopes du système chronométrique avec le milieu extérieur. Il est souvent implicitement entendu que ce sont les isotopes fils (radioactifs ou stable) qui seront susceptibles de migrer à l'extérieur du réseau. En effet l'isotope père intègre naturellement le réseau du minéral donc il y a moins de raisons de penser qu'il aura tendance à le quitter. Et en effet la principale cause de perturbation des chronomètres constatée est la perte de l'isotope fils stable qui n'est pas favorable dans le réseau (e.g. Albarède et al., 1985). Toutefois, même si la monazite intègre très peu de plomb lors de sa cristallisation, cet élément n'est pas pour autant proscrit dans cette structure puisque la brabantite de plomb  $Pb_{0.5}Th_{0.5}PO_4$  peut être synthétisée (Montel et al., 2002). La monazite est plus sensible à la perte de plomb que le zircon, et imprime donc plus souvent l'âge d'évènements métamorphiques postérieurs à la cristallisation (Parrish, 1990). Toutefois les monazites peuvent donner des âges très anciens, de plusieurs milliards d'années.

Le mécanisme à l'origine de la perte de plomb des monazites n'est pas clairement identifié. Une des causes de perte de plomb dans le zircon est liée à sa métamictisation (e.g. Cherniak et Watson, 2003). Mais ce phénomène est très rarement observé pour les monazites (e.g. Seydoux-Guillaume et al., 2004). Ceci est a priori surprenant vu les grandes concentrations en radioéléments de ce minéral (la monazite est typiquement 100 fois plus radioactive que le zircon). Les expériences d'irradiation par des ions  $Kr^+$  réalisées par Meldrum et al. (1996), Meldrum et al. (1997) et Meldrum et al. (1998) montrent qu'il n'est pas possible d'amorphiser une monazite naturelle au delà de la température critique de  $175^\circ C$ , alors que pour le zircon cette température est supérieure à  $700^\circ C$ . La perte de plomb accélérée par la métamictisation n'est donc pas un processus envisageable pour la monazite.

Les phénomènes de dissolution-précipitation, de recristallisation au contact de fluides magmatiques, métamorphiques ou hydrothermaux sont de plus en plus fréquemment relevés pour les monazites. Cela est d'une grande importance quant aux datations des monazites. En effet, la monazite intègre très peu de plomb au cours de sa cristallisation, donc si une nouvelle couronne se forme autour d'un grain ancien au cours d'un évènement métamorphique postérieur à la cristallisation, elle sera dépourvue de plomb mais réintègrera de l'uranium et

du thorium. On aura donc, au moment de la mesure, un cœur ancien, de l'âge de la cristallisation, et une couronne plus jeune, de l'âge du métamorphisme. Si le grain est analysé dans sa totalité (dissolution de l'échantillon) on obtiendra un âge intermédiaire que l'on pourra interpréter comme résultant d'une perte de plomb. De nombreuses études de cas naturels montrent que les discordances des âges des monazites sont dues à des interactions avec des fluides (e.g. Crowley et Ghent, 1999). La remise à zéro partielle des monazites en présence de fluides hydrothermaux a été observée expérimentalement par Teufel et Heinrich (1997) et Seydoux-Guillaume et al. (2002). Nous savons donc que les interactions avec les fluides peuvent être efficaces pour perturber, voire remettre complètement à zéro, les âges U-Th-Pb des monazites.

Cependant, le mécanisme qui est le plus classiquement avancé pour expliquer la perte de plomb des monazites est la diffusion atomique. Cela est tout à fait légitime car les événements métamorphiques qui affectent les datations sont aussi des événements thermiques et la diffusion, processus thermo-activé, est connue pour être responsable des perturbations d'autres géochronomètres, comme la diffusion de l'argon dans la biotite (e.g. McDougall et Harrison, 1988). Pourtant Suzuki et al. (1994) sont les seuls à notre connaissance à avoir reporté des profils de concentration de plomb de plusieurs dizaines de micromètres dans des monazites métamorphiques. En supposant que ces profils étaient dus à de la diffusion, il ont trouvé une loi d'Arrhenius de paramètres  $E = 244$  (118 à 529)  $\text{kJ mol}^{-1}$  et  $\log D_0$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) = -10.47 (-15.07 à 3.34). Les grandes incertitudes sur les paramètres de cette loi la rendent inutilisable et des mesures expérimentales sont nécessaires. Smith et Giletti (1997) ont réalisé des expériences sur des monazites naturelles en faisant diffuser un sel enrichi en plomb  $^{204}\text{Pb}$  évaporé sur la surface des échantillons. Ils ont trouvé une loi de diffusion avec les paramètres  $E = 180 \pm 48 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\log D_0$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) =  $-14.18 \pm 1.54$ . Cherniak et al. (2004a) ont utilisé des monazites naturelles et synthétiques ( $\text{CePO}_4$ ) pour réaliser des expériences d'incorporation ou d'extraction de plomb par diffusion. La loi qu'ils mettent en avant est définie par  $E = 594 \pm 39 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\log D_0$  ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) =  $-0.03 \pm 1.35$ . Si on calcule les longueurs de diffusion caractéristiques ( $2\sqrt{Dt}$ ) à  $700^\circ\text{C}$  pour une durée de 100 Ma, on trouve environ 200  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  et 0.01  $\mu\text{m}$  selon les données de Suzuki et al. (1994), Smith et Giletti (1997) et Cherniak et al. (2004a) respectivement. On voit que si les données de Suzuki et al. (1994) et Smith et Giletti (1997) sont en bon accord, ce n'est pas du tout le cas avec celles de Cherniak et al. (2004a) : il y a une différence de 4 ordres de grandeurs dans les longueurs de diffusion. Il y a donc un désaccord majeur entre les résultats de ces auteurs : quand pour les premiers la

diffusion du plomb est importante à des températures métamorphiques classiques, elle est complètement négligeable pour les derniers.

Le travail de cette thèse a donc consisté à effectuer de nouvelles mesures expérimentales de la diffusion du plomb dans la monazite. La motivation venait du fait que les données expérimentales de Smith et Giletti (1997) prévoient une diffusion relativement rapide aux températures métamorphiques alors qu'elle n'avait jamais été observée naturellement, à part par Suzuki et al. (1994). L'article de Cherniak et al. (2004a) qui conclue à une diffusion très lente, en accord avec notre conviction forgée par les contre exemples de la littérature, a été publié après le commencement de cette thèse. Toutefois cette publication ne rend pas nos travaux obsolètes car de nouvelles séries de mesures expérimentales sont bienvenues pour « trancher » entre les deux premières et parce que notre approche expérimentale et théorique est différente de celle des travaux antérieurs.

### I.6. Nos expériences

Une expérience de diffusion, comme toutes les expériences, doit être conçue en fonction de la théorie mais aussi des techniques de préparation et d'analyses à la disposition de l'expérimentateur. Le choix de la structure et de la composition de la source diffusante joue un rôle primordial dans la réussite des expériences de diffusion mais aussi de l'interprétation. Un des meilleurs montages pour expérimenter des diffusions très lentes est une couche mince enrichie en élément diffusant déposée sur le substrat cristallin. Après recuit, le profil de diffusion est directement accessible sous la surface de l'échantillon et permet d'utiliser des techniques d'analyses fines dont la « vision » sous la surface est réduite à quelques micromètres, comme la RBS ou la sonde ionique. Il est aisé de comprendre qu'une source diffusante très épaisse masquera les profils de diffusion courts et rendra difficile le repérage de l'interface initiale. Aussi, si la diffusion est suffisamment poussée, la couche mince se diluera dans le substrat, ce qui permet d'accéder, ou plutôt d'approcher, les coefficients d'hétérodiffusion à grande dilution. Or les concentrations en plomb des monazites naturelles sont très faibles (typiquement inférieures au pourcent en poids). Afin de déterminer la diffusivité du plomb dans la monazite, nous avons réalisé deux campagnes de mesures : l'échange  $Pb^{2+} + Th^{4+} \Leftrightarrow 2 Nd^{3+}$  et l'échange  $Pb^{2+} \Leftrightarrow Ca^{2+}$ , que nous exposerons aux chapitres III et IV respectivement. Nous avons travaillé exclusivement sur des échantillons synthétisés à partir de poudres de monazite, elles-mêmes synthétisées essentiellement à partir d'oxydes élémentaires.

- *L'échange  $Pb^{2+} + Th^{4+} \Leftrightarrow 2 Nd^{3+}$ .* Les échantillons sont des cristaux synthétiques de monazite de néodyme,  $NdPO_4$ , dans lesquels nous avons fait diffuser le plomb à partir d'une couche mince (typiquement d'épaisseur 100 nm) dont la composition est proche de la solution solide monazite de néodyme - brabantite de plomb  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$ . Notre choix s'est porté sur des cristaux synthétiques car la multitude de cations qu'intègrent naturellement les monazites peut compliquer l'analyse des profils de diffusion ainsi que l'interprétation des données. Nous nous sommes arrêtés sur la monazite de néodyme car le néodyme, du fait de sa position dans la table de Mendeleïev, devrait avoir un comportement moyen et représentatif des terres rares légères. Le choix et la mise au point de la source diffusante sont loin d'avoir été immédiats et sont le fruit de nombreux essais erreurs (partie III.1.3.3). Cette source diffusante a deux avantages principaux. Premièrement, le plomb y est relativement dilué et

deuxièmement, elle a la même structure que les cristaux. Ainsi nous minimisons le contraste couche mince - substrat. Dans les conditions de nos expériences, le plomb de la couche mince doit se trouver dans l'état d'oxydation  $2+$ . Or, on ne peut pas échanger un ion  $Pb^{2+}$  seul pour un ion  $Nd^{3+}$  car l'électroneutralité n'est pas respectée. La compensation des charges est réalisée par  $Th^{4+}$ , présent dans le dépôt, selon l'échange  $Pb^{2+} + Th^{4+} \Leftrightarrow 2 Nd^{3+}$ . Le couplage de la diffusion du plomb avec celle du thorium n'est pas saugrenu car cet élément est présent en grandes quantités dans les monazites naturelles.

- *L'échange  $Pb^{2+} \Leftrightarrow Ca^{2+}$* . Les échantillons sont des polycristaux de  $Nd_{0.66}Ca_{0.17}Th_{0.17}PO_4$ . Nous n'avons pas utilisé de monocristaux car nous n'avons pas réussi à en synthétiser avec cette composition. Comme pour l'échange  $Pb^{2+} + Th^{4+} \Leftrightarrow 2 Nd^{3+}$ , la matrice dans laquelle se fait l'échange est une monazite dont le pôle dominant est  $NdPO_4$  et la source diffusante est une couche mince de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$ . Ici, le contraste chimique entre substrat et couche mince se trouve entre le plomb et le calcium, et l'échange attendu avec un tel montage expérimental est  $Pb^{2+} \Leftrightarrow Ca^{2+}$ .  $Ca^{2+}$  est fréquemment le cation divalent le plus concentré dans les monazites naturelles. Il est de ce fait un bon candidat pour s'échanger avec  $Pb^{2+}$ . Nous n'avons pas à ce jour pu mener à terme les investigations sur cet échange, et nous n'en présenterons donc que les résultats préliminaires.

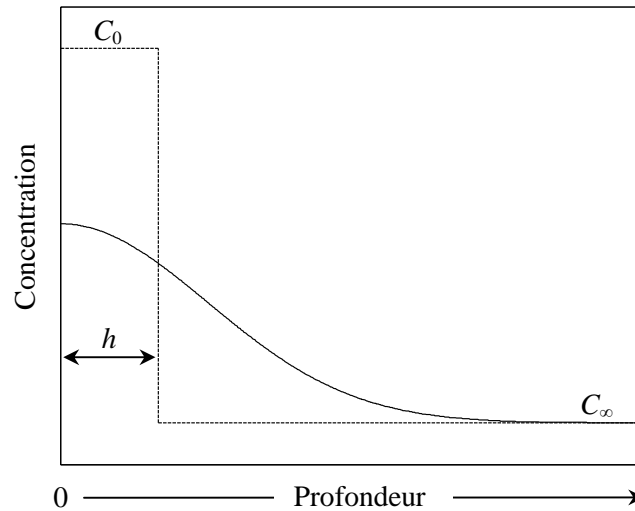
Les recuits de diffusion ont été menés à des températures allant de 1200 à 1500 °C. L'effet de la pression n'a pas été étudié car il est très peu probable qu'elle modifie significativement l'enthalpie d'activation étant donné les relativement faibles pressions régnautes dans la croûte (un assez fort volume d'activation de  $\pm 10^{-5} m^3 mol^{-1}$  ne conduirait qu'à des variations de  $\pm 15 kJ mol^{-1}$  sur l'enthalpie d'activation à une pression de 15 kbar). Nous avons donc effectué nos expériences à pression ambiante. La RBS et la MET, que nous présenterons au chapitre II, sont les techniques d'analyse que nous avons utilisé pour extraire les profils de diffusion. La modélisation des profils de diffusion doit se faire à l'aide de la solution de l'équation de la diffusion adaptée, entre autres, à la géométrie des échantillons. Dans le cas d'une source diffusante contenue dans une couche d'épaisseur  $h$  déposée à la surface d'un substrat semi-infini, la solution de l'équation de la diffusion est (Crank, 1975) :

$$C(x, t) = \left( \frac{C_0 - C_\infty}{2} \right) \times \left( \operatorname{erf} \left( \frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) + C_\infty \quad \text{Eq. I.10}$$

où  $t$  représente la durée de diffusion, l'axe  $x$  est perpendiculaire à l'interface de diffusion, la source diffusante étant comprise entre  $x = 0$  et  $x = h$  et le substrat à  $x > h$ .  $C_0$  est la



concentration initiale dans la couche et  $C_\infty$  la concentration initiale dans le substrat. La Fig. I.7 illustre l'allure de cette fonction. Cette solution suppose un coefficient de diffusion  $D$  constant. Or pour nos expériences d'interdiffusion ionique, on s'attend a priori à ce qu'il varie avec la concentration. Nous avons tout de même utilisé cette solution pour modéliser les profils de concentration des échanges  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ , car elle est facilement utilisable. Et nous justifierons a posteriori qu'elle est adaptée à notre problème.



**Fig. I.7.** Allure de la fonction explicitée par l'Eq. I.10 (fonction « double-erf »). Le profil de concentration initial est représenté en tirets et celui après un temps de diffusion quelconque en trait plein.

## **II. LES TECHNIQUES D'ANALYSE**

Nous avons utilisé de multiples techniques d'analyse afin de caractériser au mieux nos échantillons. Nous exposerons dans ce chapitre les principaux instruments que nous avons utilisés. La plupart de ces techniques sont très répandues, et nous ne rentrerons dans les détails que pour faciliter la compréhension de nos résultats ou pour préciser certaines conditions d'utilisation.

### **II.1. La diffraction X**

Les diagrammes de poudre ont été réalisés avec le compteur courbe sensible en position Inel CPS120 du LMTG. Le diffractomètre quatre cercles Oxford-Diffraction XCALIBUR du LCC a été utilisé pour l'indexation des monocristaux.

### **II.2. La microscopie électronique à balayage**

L'état de surface de nos échantillons a été contrôlé avec le microscope électronique à balayage (MEB) Jeol 6360LV du LMTG. Pour obtenir des images à plus forts grossissements, nous avons utilisé le MEB-FEG Jeol JSM 6700F du TEMSCAN. Contrairement au MEB « classique », dont la source est thermoïonique, le MEB-FEG possède une source à effet de champ, plus brillante. Le rapport signal à bruit d'un MEB-FEG est donc bien plus important et permet d'obtenir des images avec une résolution très fine, de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

### **II.3. La profilométrie topographique**

Afin de caractériser les épaisseurs et rugosités de nos couches minces, nous avons utilisé le profilomètre mécanique Dektak 3030ST et le profilomètre optique Zygo NewView 100 du CIRIMAT. Le profilomètre mécanique est constitué d'un stylet qui drague la surface de l'échantillon le long d'une ligne. Il retourne un graphe de la hauteur du stylet en fonction de la

position. Cet instrument permet, entre autres, de mesurer des épaisseurs de couches minces. Le profilomètre optique est un microscope équipé d'un interféromètre optique qui permet de topographier une surface avec une précision inférieure au nanomètre, moyennée sur un pixel de  $0.7 \times 0.7 \mu\text{m}^2$ . Cet instrument permet de mesurer les épaisseurs de couches minces mais aussi de calculer la rugosité moyenne  $Ra$  sur un profil donné :

$$Ra = \frac{1}{L} \int_{x=0}^L |y(x)| dx$$

où  $L$  est la longueur du profil et  $y$  la topographie réduite de sa valeur moyenne.

#### II.4. La microsonde électronique

Nous avons utilisé la microsonde électronique Cameca SX50 du LMTG pour déterminer les compositions chimiques des poudres, des cristaux et des couches minces, avant et après recuit de diffusion. La microsonde électronique est initialement conçue pour analyser des échantillons dont la composition est homogène à l'échelle de la zone sondée, mais peut être utilisée pour analyser des couches minces sur substrats. La profondeur sondée est variable, fonction entre autres de la tension d'accélération et de l'échantillon, mais son ordre de grandeur est d'environ  $1 \mu\text{m}$ . Comme nos couches minces ont une épaisseur de l'ordre de  $100 \text{ nm}$ , le résultat de l'analyse est un mélange de la composition de la couche mince et celle du substrat. Pour les couches minces de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  sur cristaux de  $\text{NdPO}_4$ , nous ne pouvons avoir des informations que sur le plomb et le thorium car ces éléments sont absents des cristaux. Nous ne pouvons cependant pas déterminer leurs concentrations dans les couches minces car les teneurs en néodyme et phosphore des couches minces ne peuvent pas être déterminées. La seule information que l'on peut retirer sur la composition d'une couche mince de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  sur cristal de  $\text{NdPO}_4$  est le rapport Th/Pb, que ce soit avant recuit ou après recuit, car même si les éléments de la couche mince ont diffusé dans le cristal, ils seront en totalité contenus dans la zone d'analyse, toujours plus profonde que les longueurs de diffusion. C'est pourquoi nous focaliserons sur ce paramètre et que nous avons veillé à ce qu'il reste le plus proche possible de sa valeur attendue dans une monazite stœchiométrique, c'est-à-dire  $\text{Th/Pb} = 1$ . On aurait pu toutefois essayer d'estimer la composition de la couche

mince en faisant varier la tension d'accélération, c'est-à-dire la profondeur d'analyse, et en utilisant le logiciel Stratagem, spécialement conçu pour le traitement des analyses de microsonde électronique sur couches minces. Nous n'avons pas poussé les investigations dans cette voie là car le modèle de couche mince sur substrat n'est plus valable après diffusion. Les quelques tests que nous avons faits en tentant de modéliser la couche diffusée en la décomposant en plusieurs couches de composition variable n'ont pas été concluants : Stratagem converge vers un modèle de monocouche sur substrat en ne plaçant le plomb et le thorium que dans la première couche. Pour les couches minces de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  sur polycristaux de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ , le rapport Th/Pb de la couche mince est évalué par  $(\text{Th}-\text{Ca})/\text{Pb}$ . En effet, dans ce cas le thorium est aussi présent dans le substrat et en même quantité que le calcium. On retire donc à la quantité totale de thorium la quantité de calcium pour obtenir la quantité de thorium dans la couche mince.

### **II.5. La spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford**

#### ***II.5.1. Intérêt***

La spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford, ou Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), est une technique d'analyse non destructive dont la résolution en profondeur est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, adaptée à la mesure de profils de diffusion très courts (e.g. Jaoul et al., 1991). Elle permet d'acquérir un spectre en quelques minutes et ne nécessite pour préparation qu'une métallisation des échantillons isolants.

#### ***II.5.2. Principe***

Lorsqu'on bombarde un solide avec un faisceau de particules légères chargées positivement (généralement des  $\alpha$ ), les particules qui rencontrent des noyaux de la cible sont diffusées élastiquement par répulsion coulombienne. La spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford consiste à analyser l'énergie des particules rétrodiffusées dans une direction donnée. La représentation du nombre de particules détectées en fonction de leur énergie constitue le

spectre RBS. C'est un profil de la composition chimique des premiers micromètres d'un solide et qui peut aussi renseigner, dans certaines conditions, sur sa structure.

### II.5.2.1. Le facteur cinématique

Lors de la collision, une partie de l'énergie de la particule  $\alpha$  incidente  $E_i$  est transmise élastiquement au noyau cible. L'énergie de la particule  $\alpha$  après rebond  $E_r$  sur un noyau cible A est donnée par la relation :

$$E_r = K_A E_i$$

où  $K_A$  est le facteur cinématique, qui découle directement des conservations de l'énergie et de la quantité de mouvement :

$$K_A = \frac{E_r}{E_i} = \left( \frac{(M_A^2 - m^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + m \cos \theta}{m + M_A} \right)^2 \quad \text{Eq. II.1}$$

avec  $M_A$  la masse du noyau cible A,  $m$  la masse de la particule  $\alpha$  et  $\theta$  l'angle de diffusion. Le facteur cinématique permet donc d'identifier les noyaux de la cible. Par exemple, pour un angle de diffusion de  $165^\circ$ , les facteurs cinématiques de l'oxygène, du phosphore et du néodyme sont  $K_O = 0.3662$ ,  $K_P = 0.6001$  et  $K_{Nd} = 0.8967$  respectivement. Cet exemple illustre aussi que  $K_A$  est une fonction croissante de  $M_A$ . Les particules rétrodiffusées sur des noyaux lourds auront donc une plus forte énergie que les particules rétrodiffusées sur des noyaux légers. De plus, comme  $K_A$  tend asymptotiquement vers 1 quand  $M_A$  augmente, il est plus difficile de différencier les atomes lourds entre eux. La dérivée du facteur cinématique en fonction de la masse du noyau est d'autant plus forte que  $\theta$  est proche de  $180^\circ$ . C'est dans cette direction que la différenciation en masse sera optimale. Cependant on ne peut évidemment pas placer le détecteur dans la trajectoire du faisceau et c'est pour cela qu'on le place généralement à  $\theta = 165^\circ$  (Fig. II.1).

### II.5.2.2. Le pouvoir d'arrêt

Les particules perdent de l'énergie par interactions inélastiques avec les nuages électroniques lors de la traversée du cristal. Cette perte d'énergie est fonction de la distance parcourue dans le cristal et du pouvoir d'arrêt du solide, lui-même fonction du pouvoir d'arrêt de chaque espèce atomique, de la densité du solide et de l'énergie des particules. Toutefois quand l'énergie de la particule varie peu, c'est-à-dire que sa traversée dans le solide est courte (rétrodiffusion sur les noyaux peu profonds), on peut considérer les pouvoirs d'arrêts constants et que la perte d'énergie dépend linéairement de la profondeur. Dans ce cas la perte d'énergie d'une particule sera :

$$\Delta E = E(x+\Delta x) - E(x) = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E(x)} \Delta x$$

où  $x$  désigne la profondeur et  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{E(x)}$  le pouvoir d'arrêt pour l'énergie  $E$  de la particule à la profondeur  $x$ . L'énergie d'une particule détectée après rétrodiffusion sera donc :

$$E = K_A(E_0 - \Delta E_{\text{aller}}) - \Delta E_{\text{retour}} \quad \text{Eq. II.2}$$

où  $E_0$  désigne l'énergie de la particule incidente, et  $\Delta E_{\text{aller}}$  et  $\Delta E_{\text{retour}}$  les pertes d'énergies lors de l'aller et du retour de la particule dans le solide. Dans le cas particulier d'une rétrodiffusion sur un noyau de surface :

$$E = K_A E_0$$

Pour un solide constitué uniquement d'atomes A, on ne détectera donc que des particules avec une énergie inférieure à  $K_A E_0$ , ce point marquant la surface de l'échantillon. Le pouvoir d'arrêt permet donc de repérer la profondeur des noyaux (Fig. II.1).

### II.5.2.3. Le spectre RBS

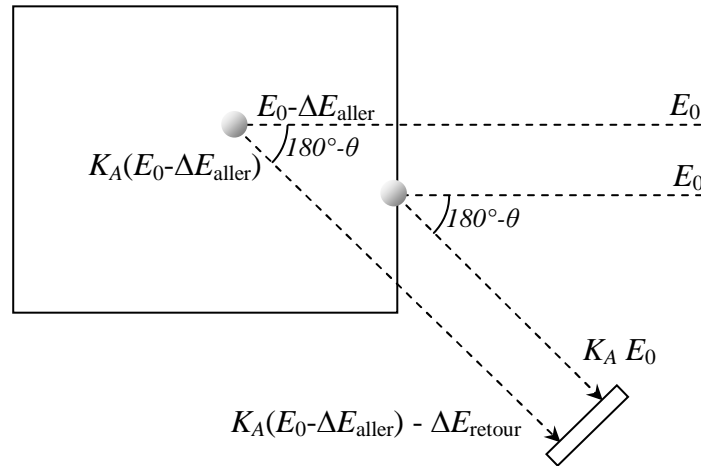
Le nombre de particules  $N_A$  détectées avec l'énergie  $E$  après rétrodiffusion d'angle  $\theta$  sur des noyaux A contenus dans une couche d'épaisseur  $\Delta x$  est :

$$N_A(E) = \sigma(\theta) \Omega C_A(x) \Delta x N_0 \quad \text{Eq. II.3}$$

où  $E$  est l'énergie de la particule au détecteur ( $E = K_A(E_0 - \Delta E_{\text{aller}}) - \Delta E_{\text{retour}}$ ),  $C_A(x)$  est la concentration en atome A à la profondeur  $x$ ,  $\Omega$  est l'angle solide du détecteur et  $N_0$  le nombre de particules incidentes.  $\sigma(\theta)$  est la section efficace différentielle, dont une bonne approximation est donnée par :

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{\sin^4(\theta/2)} \left( \frac{Z_A Z_\alpha e^2}{4E} \right)^2 \quad \text{Eq. II.4}$$

où  $Z_A$  et  $Z_\alpha$  sont les numéros atomiques du noyau A et de la particule  $\alpha$  et  $E$  est ici l'énergie de la particule avant collision ( $E = E_0 - \Delta E_{\text{aller}}$ ).



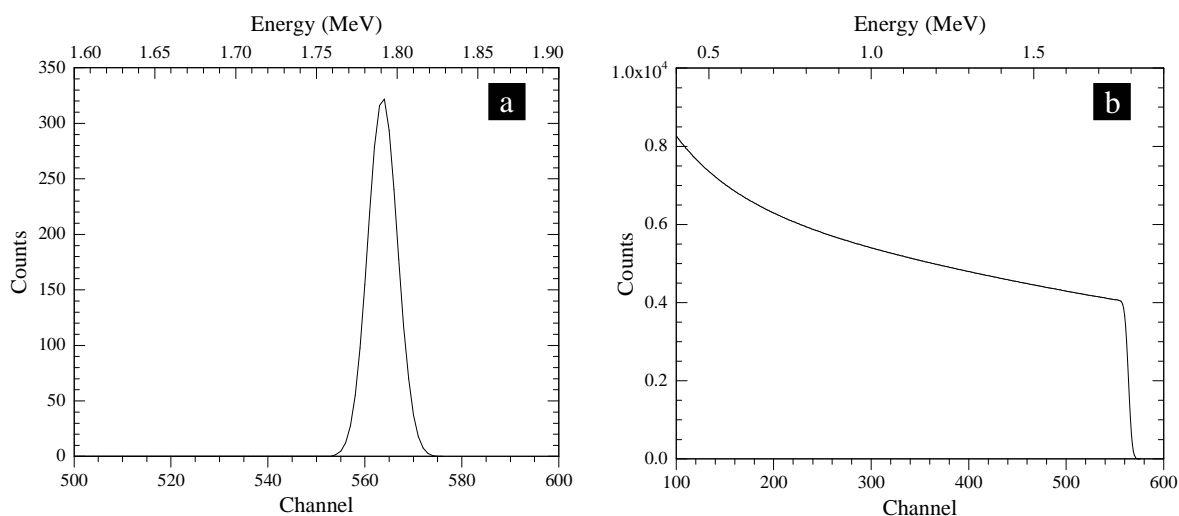
**Fig. II.1.** Vision schématique de la rétrodiffusion Rutherford de particules monocinétiques  $E_0$  dans un solide constitué d'atomes A. Au cours de la traversée aller, la particule perd l'énergie  $\Delta E_{\text{aller}}$  par collision inélastique avec les nuages électroniques. Avant rétrodiffusion la particule a donc l'énergie  $E_0 - \Delta E_{\text{aller}}$ . Après rétrodiffusion la particule repart avec l'énergie  $K_A(E_0 - \Delta E_{\text{aller}})$ . Lors de la traversée retour, la particule perd l'énergie  $\Delta E_{\text{retour}}$ . La particule est finalement détectée avec l'énergie  $K_A(E_0 - \Delta E_{\text{aller}}) - \Delta E_{\text{retour}}$ . Les pertes d'énergies  $\Delta E_{\text{aller}}$  et  $\Delta E_{\text{retour}}$  sont évidemment d'autant plus grandes que les traversées sont longues. Ainsi plus les particules sont rétrodiffusées sur des noyaux profonds, plus leurs énergies au détecteur sont faibles. Dans le cas particulier de la rétrodiffusion sur des noyaux de surface, l'énergie détectée se simplifie en  $E = K_A E_0$ .

### II.5.3. Exemples de spectres théoriques

Le spectre RBS d'une couche très mince composée uniquement d'atome A (Eq. II.3) est un pic centré sur l'énergie  $E = K_A E_0$  (Fig. II.2a). Le spectre RBS d'un échantillon épais composé d'atome A peut être reconstitué en additionnant les spectres des couches minces à toutes les



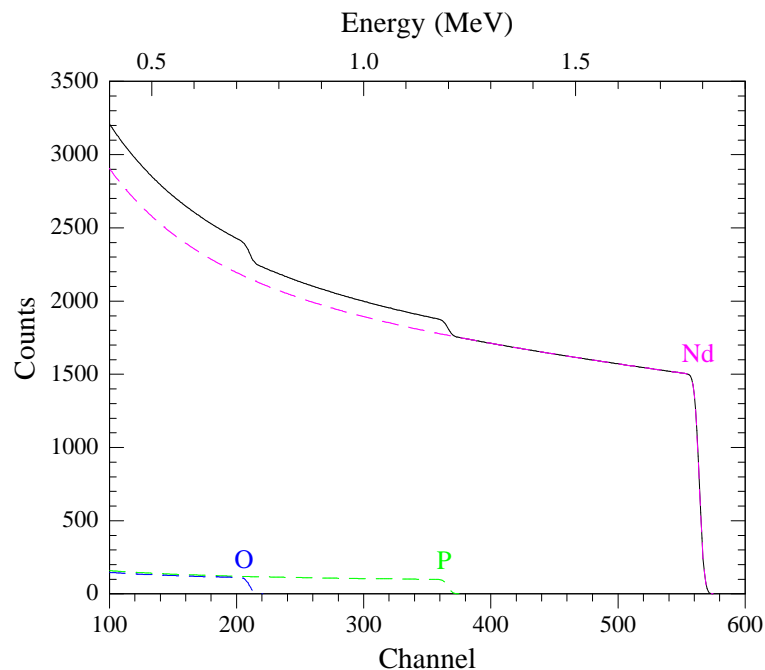
profondeurs. Ce spectre est une sorte de marche, dont le front correspond aux particules détectées après rétrodiffusion sur les atomes de surface et le plateau, vers les basses énergies, aux particules détectées après rétrodiffusion sur les atomes en profondeur (Fig. II.2b). La hauteur du plateau, c'est-à-dire le nombre de coups, est d'autant plus grande que le numéro atomique de l'espèce est grand car la section efficace dépend de  $Z_A^2$ . Comme les particules perdent de l'énergie lors de leur traversée dans le cristal et que la section efficace dépend de  $1/E^2$ , le nombre de particules détectées sera plus grand vers les basses énergies. C'est ce qui explique la pente croissante du plateau du spectre RBS vers les basses énergies.



**Fig. II.2.** Spectres théoriques d'un solide composé uniquement d'atomes de néodyme sous un faisceau de particules  $\alpha$  de 2 MeV, avec un angle de détection à  $165^\circ$ . En ordonnée se trouve le nombre de coups et en abscisse l'énergie des particules détectées ou les canaux (la chaîne d'acquisition classe les particules dans des canaux. La correspondance en énergie des canaux est calibrée sur un standard. Ici, c'est-à-dire dans le cas de spectres théoriques, elle est purement arbitraire et n'a aucun sens physique). (a) L'échantillon est sous forme de couche très mince. Le facteur cinématique du néodyme avec un angle de rétrodiffusion  $\theta = 165^\circ$  est  $K_{Nd} = 0.8967$ . On retrouve bien que le pic est centré sur l'énergie  $0.8967 \times 2 = 1.7934$  MeV. Le pic est en fait une gaussienne car le signal est convolué à la résolution machine (partie II.5.4.3). (b) L'échantillon est épais. Le front de la marche (plus exactement la mi-hauteur du front) se trouve à 1.7934 MeV. Ce front constitue le signal provenant des atomes de néodyme situés en surface de l'échantillon. Le plateau, dans les énergies plus basses, correspond au signal des atomes profonds.

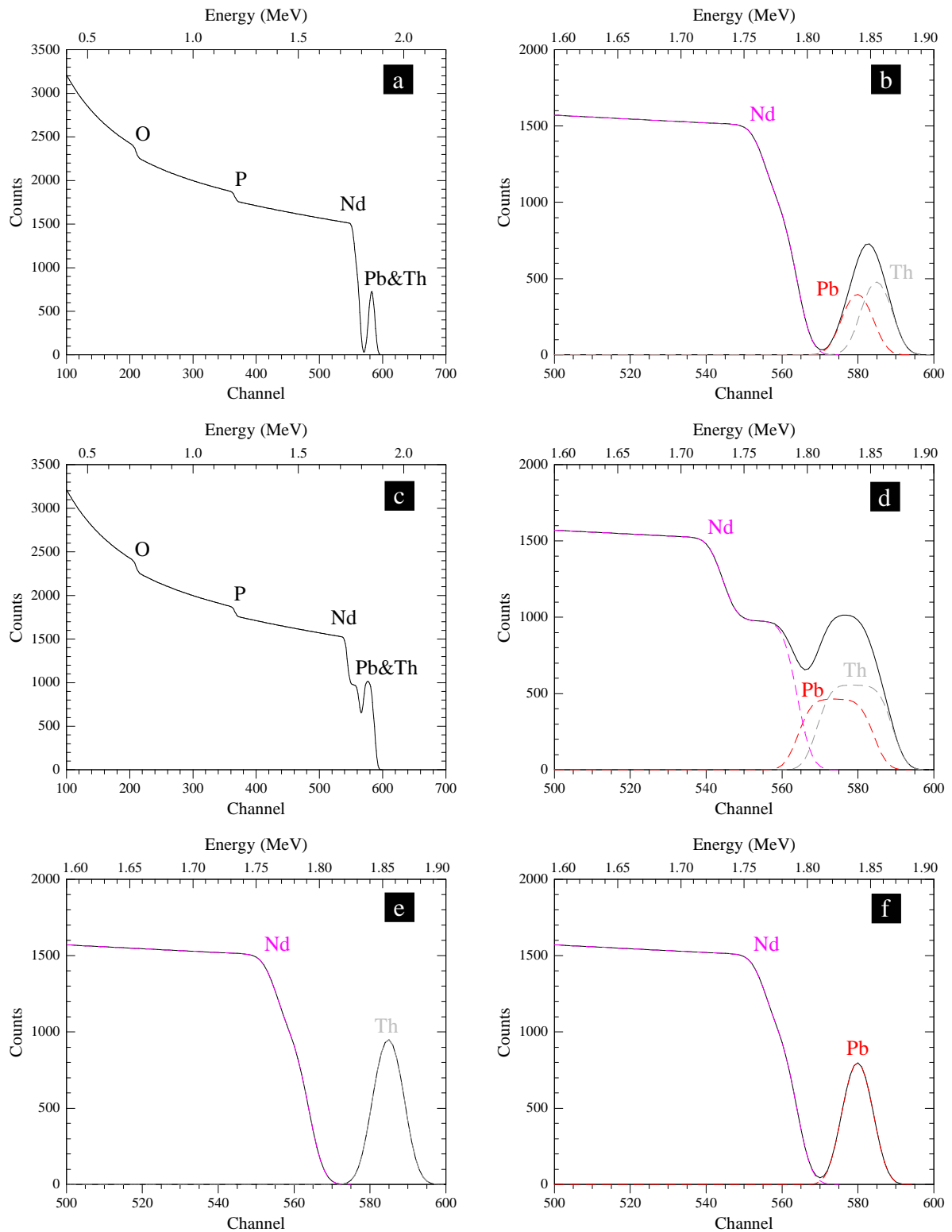
Le spectre RBS d'un solide composé de plusieurs espèces atomiques est la somme de tous les spectres élémentaires. Ainsi, chaque front du spectre correspond au signal provenant des atomes en surface des divers éléments du solide composé. Pour le  $NdPO_4$ , le spectre RBS sera donc la superposition de la marche du néodyme, de la marche du phosphore et de la marche de l'oxygène (Fig. II.3). Comme ces éléments n'ont pas la même masse atomique (et donc n'ont pas le même facteur cinématique), les fronts sont décalés les uns par rapport aux autres. On trouvera des hautes énergies vers les basses énergies, les fronts du néodyme, du phosphore

puis de l'oxygène. Ceci illustre le côté contre intuitif du spectre RBS d'un solide composé : on ne peut pas y positionner la surface car il y a autant de surfaces que d'éléments constitutifs. Cela veut aussi dire que les particules détectées à une certaine énergie ont été rétrodiffusées plus ou moins profondément selon la masse du noyau atomique avec lequel elles ont interagi. On peut voir sur la Fig. II.3 que les particules détectées à environ 1.8 MeV proviennent de la rétrodiffusion sur des noyaux de néodyme en surface. Les particules détectées à environ 1.2 MeV proviennent de la rétrodiffusion sur des noyaux de phosphore en surface et sur des noyaux de néodyme en profondeur. Enfin les particules détectées à environ 0.7 MeV ont été rétrodiffusées sur des atomes d'oxygène en surface, sur des atomes de phosphore en profondeur et sur des atomes de néodyme encore plus profonds. Le nombre de coups varie en fonction du numéro atomique et de la concentration de l'élément ( $N_A \propto Z_A^2 C_A$ ). Ainsi, même si le néodyme est autant concentré que le phosphore, la marche du néodyme est plus haute que celle du phosphore, dans un rapport  $Z_{Nd}^2/Z_P^2 = 16$ . Par ailleurs, on peut voir que la marche de l'oxygène est pratiquement à la même hauteur que la marche du phosphore, car  $Z_P^2/Z_O^2 \sim 4$  avec  $C_P/C_O = 1/4$ , ce qui donne  $Z_P^2 C_P/Z_O^2 C_O \sim 1$ .



**Fig. II.3.** Spectre théorique de  $NdPO_4$  sous un faisceau de particules  $\alpha$  de 2 MeV, avec un angle de détection à  $165^\circ$ . Ce spectre (courbe continue) est la somme des spectres élémentaires du néodyme, du phosphore, et de l'oxygène (tirets).

La Fig. II.4 représente les spectres RBS théoriques d'échantillons de  $NdPO_4$  couverts de couches minces de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$ .



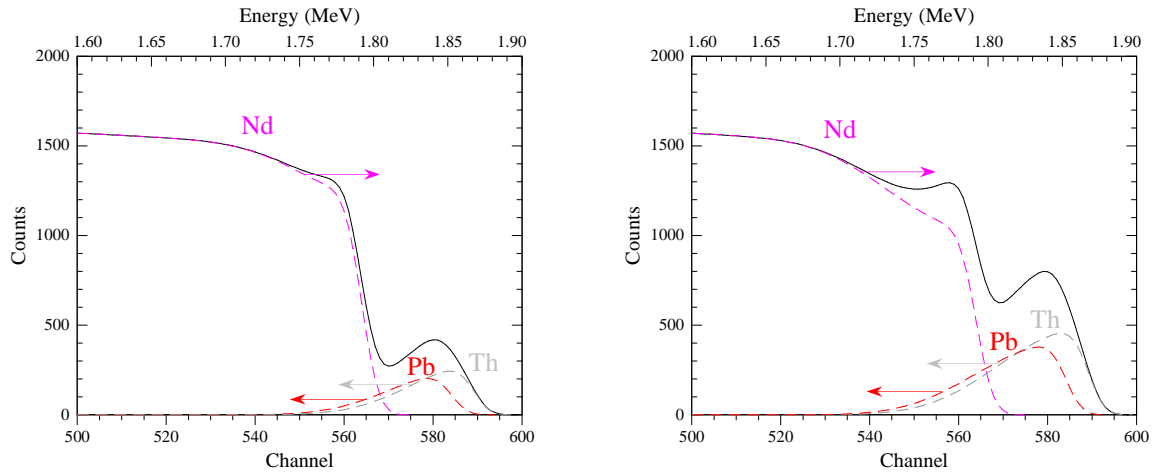
**Fig. II.4.** Spectres théoriques de  $NdPO_4$  couverts de couches minces. (a) Couche mince de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  de 30 nm d'épaisseur. (b) Idem, zoom dans les hautes énergies. (c) Couche mince de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  de 70 nm d'épaisseur. (d) Idem, zoom dans les hautes énergies. (e) Couche mince de  $Nd_{0.66}Th_{0.34}PO_4$  de 30 nm d'épaisseur. (f) Couche mince de  $Nd_{0.66}Pb_{0.34}PO_4$  de 30 nm d'épaisseur. Les exemples (e) et (f) montrent que les spectres ont une allure très proche quand la couche ne contient que du thorium ou que du plomb.

A première vue, quand la couche est suffisamment mince (Fig. II.4a), la différence avec le spectre de  $\text{NdPO}_4$  n'est qu'un pic situé devant le front du néodyme. Ce pic contient les particules détectées qui ont été rétrodiffusées sur les noyaux de plomb et de thorium dans la couche mince. Il illustre un des inconvénients majeurs de l'utilisation de la RBS sur nos échantillons : le plomb et le thorium sont quasiment indiscernables. Ils sont tous deux très lourds et se retrouvent très proches sur les spectres. Comme la résolution du système d'acquisition est supérieure à l'énergie qui sépare ces deux éléments sur les spectres, ils se retrouvent confondus dans un même pic (Fig. II.4b). Il est donc difficile de déterminer finement qu'elle est la contribution de chacun de ces deux éléments (Fig. II.4e, f). C'est aussi pour cela que nous avons systématiquement mesuré le rapport Th/Pb des couches minces à la microsonde électronique avant d'analyser les échantillons par RBS.

Même si derrière le pic le spectre ressemble fortement à celui du  $\text{NdPO}_4$  non couvert, tous les spectres élémentaires sont affectés par la présence de la couche mince car elle contient tous les éléments du  $\text{NdPO}_4$  (même si la couche mince ne contenait, par exemple, que du plomb, et par la même aucun élément du substrat, le spectre à l'arrière du pic serait différent de celui du  $\text{NdPO}_4$  non couvert, ne serait ce que parce que les particules perdent de l'énergie lors des traversées aller et retour dans la couche de plomb. Une des conséquences sera que le spectre sera légèrement décalé vers les basses énergies). On peut observer plus clairement cet effet sur le néodyme avec une couche mince plus épaisse (Fig. II.4.c, d). On voit que la marche du néodyme se décompose maintenant en deux marches. Le premier front correspond évidemment aux atomes de néodyme en surface. Le petit plateau qui suit correspond aux atomes de néodyme dans la couche mince. On observe ensuite un deuxième front qui correspond à l'interface couche mince - cristal pour le néodyme (en effet cet élément est moins concentré dans la couche mince que dans le cristal). Le plateau en amont de cette deuxième marche correspond aux atomes de néodyme en profondeur dans le cristal. On retrouve la même chose sur le phosphore et l'oxygène mais comme ces éléments ont de faibles numéros atomiques, le nombre de coups est trop faible pour discerner les deux marches sur les spectres.

On voit aussi sur la Fig. II.4d que quand la couche devient suffisamment épaisse, on n'obtient plus une somme des signaux de plomb et de thorium en forme de gaussienne mais une bosse avec un sommet aplati. C'est que l'on tend tout simplement vers un échantillon épais, c'est-à-dire vers un spectre composé de « marches ». Quand l'épaisseur de la couche mince augmente, la différenciation du plomb et du thorium est encore moins évidente et en plus ces deux éléments commencent à se confondre avec le néodyme. C'est aussi ce qu'on voit, de

manière encore plus accrue, sur les spectres RBS théoriques d'échantillons où il y a eu diffusion du plomb et du thorium de la couche mince vers le cristal et du néodyme du cristal vers la couche mince (Fig. II.5).



**Fig. II.5.** Spectres théoriques de  $NdPO_4$  couverts de couches minces de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  de (a) 30 nm et (b) 70 nm d'épaisseurs après diffusion. Nous avons considéré ici que le néodyme diffuse du cristal vers la couche mince et que le plomb et le thorium diffusent de la couche mince vers le cristal, tous trois à la même vitesse ( $D = 10^{-19} m^2 s^{-1}$ , pendant  $10^4 s$ ). Les spectres après diffusion sont relativement complexes car on retrouve les trois éléments sur de larges gammes d'énergie.

### II.5.4. Quelques limitations

#### II.5.4.1. L'empilement

Lorsque plusieurs particules arrivent à des instants très proches au détecteur, elles peuvent être comptées comme une seule particule d'énergie égale à la somme des énergies individuelles. Cela se traduit sur les spectres RBS, dans les hautes énergies, par une queue devant le front de l'espèce atomique la plus lourde. Ce phénomène est d'autant plus important que le nombre de particules arrivant au détecteur est grand. On y remédie en diminuant l'intensité du faisceau.

#### II.5.4.2. La statistique de comptage

La détection des particules suit une loi de Poisson. Pour une énergie à laquelle on a compté  $N$  coups, l'incertitude est donc estimée par  $\sqrt{N}$  et l'incertitude relative par  $\sqrt{N}/N$ . Elle est

donc d'autant plus amoindrie que le nombre de coups est grand. Pratiquement, il suffit d'augmenter le temps d'exposition au faisceau pour obtenir des spectres faiblement bruités.

### *II.5.4.3. La résolution*

La résolution de la RBS est essentiellement déterminée par le système d'acquisition (détecteur + chaîne d'amplification). Lorsque le détecteur est bombardé par des particules monocinétiques, la réponse de la chaîne d'acquisition est une gaussienne centrée sur l'énergie des particules. Le spectre RBS expérimental est la convolution du spectre théorique avec cette résolution machine. C'est ce qui explique que les couches minces ne soient pas des pics mais des gaussiennes et que les fronts des marches ne soient pas parfaitement verticaux (Fig. II.2). Avant chaque séance d'analyse on détermine la résolution machine en analysant une couche très mince de bismuth implantée sous la surface d'un substrat de silicium. La résolution est la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la gaussienne de bismuth (c'est aussi sur ce standard qu'est calibrée la correspondance en énergie des particules détectées dans les divers canaux).

Les pertes d'énergie des particules lors des collisions inélastiques avec les nuages électroniques sont sujettes à des fluctuations statistiques. Toutes les particules ne perdent pas exactement la même énergie pour une même profondeur de traversée dans le cristal. Ce phénomène, appelé straggling, place une limite à la résolution en énergie. Toutefois, pour les particules  $^4\text{He}^+$  de 2 MeV, son effet est limité et reste négligeable pour des profondeurs inférieures à environ 200 nm (Feldman et Mayer, 1986). Comme nos profils sont relativement courts ( $< \sim 300$  nm) et que l'information exploitable ne se situe pas en queue de profils de diffusion car la concentration y est trop faible, nous n'avons pas tenu compte du straggling pour modéliser les spectres.

### *II.5.4.4. La rugosité*

Le spectre RBS d'un échantillon rugueux peut dévier de celui attendu quand on suppose que la surface et, de façon générale, que toutes les interfaces sont planes. En particulier l'analyse d'une surface recouverte de cristallites de différentes épaisseurs peut conduire à des artefacts de profils de diffusion (e.g. Marin et al., 1996). Il est évident que de tels effets sont à éviter

quand on cherche justement à mesurer des profils de diffusion. Ainsi nous avons pris le soin de contrôler la morphologie de surface de nos échantillons avant de les analyser.

### *II.5.4.5. Le recouvrement des signaux des éléments lourds*

Nous avons vu plus haut que les signaux du plomb, du thorium et du néodyme se retrouvent dans les mêmes gammes d'énergie, ce qui rend difficile leur différenciation, surtout après diffusion. Les limitations, essentiellement d'ordre technique, sont trop grandes pour pouvoir lever ces ambiguïtés. Nous avons alors utilisé la microscopie électronique en transmission pour avoir de nouvelles et indépendantes informations sur nos échantillons.

### *II.5.4.6. La canalisation*

Lorsqu'un cristal est analysé en RBS, les particules peuvent être canalisées le long de colonnes ou de plans de faible densité de la structure, par exemple ses directions principales (Cohen, 1972; L'Hoir et al. 1981). Cela conduit à un sous comptage, qui peut aller jusqu'à une extinction très poussée. La défocalisation des particules par collisions inélastiques avec les nuages électroniques conduit à la décanalisation. La canalisation est donc variable et s'atténue avec la profondeur. Aussi toutes les espèces atomiques, ou plutôt tous les sous réseaux des différentes espèces atomiques, ne canalisent pas les particules de la même façon. Les effets de la canalisation sont multiples et, dans le cas d'une mesure de profils de diffusion, peuvent conduire à une sur- comme une sous-estimation du coefficient de diffusion. La canalisation n'est toutefois pas qu'un inconvénient. Elle renseigne sur la structure du solide et nous l'avons utilisé pour déterminer celle des couches minces.

### *II.5.5. Les conditions d'utilisation*

Nous avons réalisé les analyses RBS avec l'accélérateur Van de Graaff de l'Institut des NanoSciences de Paris. Nous avons travaillé exclusivement avec un faisceau d'hélium  $^4\text{He}^+$  accélérés à 2 MeV. Le diamètre du faisceau était suffisamment petit (environ 0.5 mm) pour que toutes les particules incidentes soient ciblées sur la surface des échantillons (et non pas à

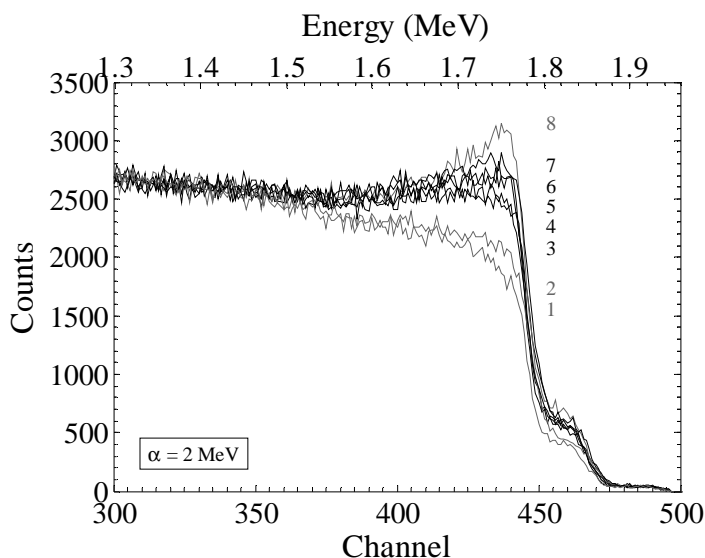
côté...). Le courant était de l'ordre de 20 à 50 nA, avec des doses de 5 à 10  $\mu\text{C}$  (le plus souvent 5  $\mu\text{C}$ ), de sorte que l'acquisition de spectres faiblement bruités se fasse en quelques minutes. Les particules  $\alpha$  ont été récoltées par un détecteur à barrière de silicium placé à un angle de rétrodiffusion de  $165^\circ$ . La résolution globale du système d'acquisition était typiquement de 20 keV (FWHM), ce qui équivaut dans nos échantillons à une résolution en profondeur de l'ordre de 20 nm pour le plomb, le thorium et le néodyme.

Le principal problème que nous avons rencontré au cours des séances d'analyse est la canalisation des particules. Pour faire des profils chimiques corrects, il faut impérativement éviter la canalisation. La meilleure technique consiste à scanner toutes les directions du cristal, ou du moins les directions dans un cône centré sur la normale de la surface d'intérêt, afin de repérer les zones de canalisation. Une fois cette étude réalisée, il suffit de lancer les analyses dans des directions de non-canalisation, qualifiées de « random » (L'Hoir et al. 1981). Nous n'avons pas employé cette procédure car elle est trop longue. En effet, la cartographie des zones de canalisation sur un cristal n'est pas aisée et retrouver les zones de non-canalisation sur tous les cristaux nécessite de les orienter parfaitement. Or nous avons plusieurs dizaines d'échantillons à analyser. Nous avons alors adopté une procédure plus simple. Pour chaque échantillon nous avons lancé plusieurs analyses en modifiant l'incidence du faisceau de petits angles arbitraires ( $< \sim 3^\circ$ ) autour de la normale de l'échantillon. Les spectres ainsi acquis sont dans un état de canalisation inconnu mais qui diffère d'un spectre à l'autre. Comme la déformation des spectres induite par la canalisation peut causer une sur- ou une sous-estimation des coefficients de diffusion, nous avons fait l'hypothèse que les déviations aux mesures seraient aléatoires et qu'une bonne estimation des coefficients de diffusion serait donnée par la moyenne des valeurs apparentes. Cette procédure nous a permis de réduire considérablement les temps d'analyse. Elle a toutefois l'inconvénient d'introduire du bruit sur les mesures.

La Fig. II.6 représente les 8 spectres acquis sur l'échantillon Nd1M1-19 avec des angles d'incidence différents les uns des autres. Ces spectres ne sont pas tous similaires. On voit notamment que par rapport au groupe des spectres 3, 4, 5, 6 et 7, les spectres 1 et 2 présentent un nombre de coups bien plus faible vers les hautes énergies et qu'inversement le spectre 8 a un nombre de coups plus élevé. On observe aussi des différences à l'intérieur du groupe 3, 4, 5, 6 et 7. Tous ces spectres sont en fait affectés par la canalisation puisque le seul paramètre qui les différencie est l'angle d'incidence du faisceau. Nous qualifions les spectres 1, 2 et 8 de « fortement » canalisés car ils ne sont pas modélisables avec les spectres théoriques, ou du moins que seuls des ajustements médiocres peuvent être obtenus en prenant des valeurs de



paramètres trop extrêmes. Les spectres 3, 4, 5, 6 et 7 sont qualifiés de « faiblement » canalisés car ils sont semblables. Ils sont modélisables et la qualité de leurs ajustements est similaire. Pour chaque échantillon, nous avons seulement retenu les spectres « faiblement » canalisés pour extraire les coefficients de diffusion. Les spectres « fortement » canalisés ont été systématiquement ignorés.



**Fig. II.6.** Spectres RBS obtenus sur l'échantillon Nd1M1-19 (recuit à 1500°C pendant ~1 j) à 8 différents angles d'incidence du faisceau de particules. Le graphe est centré sur les hautes énergies, où se trouvent le plomb, le thorium et le néodyme. Afin de bien mettre en évidence les différences de comptage des particules rétrodiffusées en surface de l'échantillon, nous avons normalisé tous les spectres au même nombre de coups dans l'intervalle 1.3-1.4 MeV (en dehors de la zone de diffusion).

## II.6. La microscopie électronique en transmission

### II.6.1. Intérêt

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour recouper les analyses RBS. Nous avons essentiellement utilisé la MET afin de mesurer les profils de concentration à l'aide de l'analyse EDX le long de traversées linéaires dans la zone diffusante. Nous avons fait nos analyses au GeoForschungsZentrum (GFZ) à Potsdam. Bien que les microscopes électroniques en transmission soient des instruments largement répandus, nous avons travaillé

au GFZ car ce laboratoire est équipé d'un FIB (Focused Ion Beam), qui permet de préparer des échantillons pour la microscopie électronique en transmission, particulièrement adaptés pour l'acquisition de profils chimiques.

### *II.6.2. Principes*

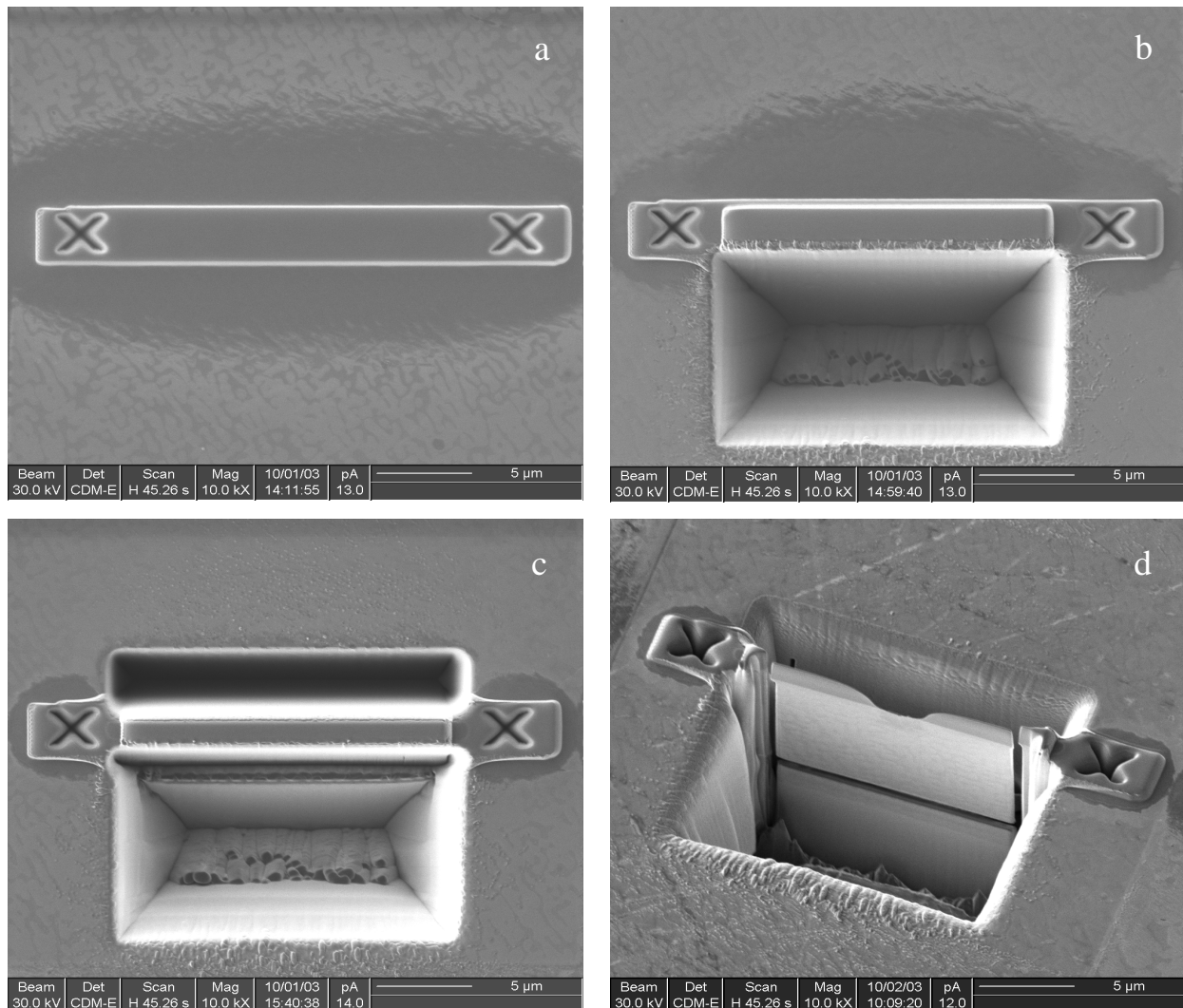
Les quelques généralités que nous exposerons ici sont très sommaires et le lecteur pourra se référer à l'ouvrage de Williams et Carter (1996) pour de bien plus amples informations sur la microscopie électronique en transmission.

#### *II.6.2.1. Le FIB*

Le fonctionnement de cet instrument est similaire à celui d'un microscope électronique à balayage où la source d'électrons serait remplacée par un canon à ions  $\text{Ga}^+$  (Overwijk et al., 1993; Young, 1997; Roberts et al., 2001; Wirth, 2004). Grâce à la focalisation du faisceau, le FIB permet littéralement d'usiner une surface dans une zone restreinte à quelques micromètres. Les électrons secondaires émis par les atomes de l'échantillon sous le balayage ionique sont récoltés pour imager la zone d'abrasion. L'application principale du FIB au GFZ est la préparation d'échantillons pour l'analyse MET (Wirth, 2004). En effet, il est possible de découper des feuilles d'une centaine de nanomètres d'épaisseur perpendiculairement à la surface d'un échantillon (Fig. II.7). L'apport fondamental de cette technique, en plus de pouvoir choisir précisément la zone de découpe, est de fournir des feuilles d'épaisseur homogène. La technique classique d'abrasion ionique consiste à amincir un échantillon en le bombardant avec un faisceau dont l'incidence fait quelques degrés avec la surface. La zone de l'échantillon ainsi amincie est en biseau. Avec le FIB, l'épaisseur est constante sur toute la feuille et on peut mesurer des gradients de concentration dont on sait qu'ils ne sont pas des artefacts dus à des variations d'épaisseur. Avant d'être introduit dans le FIB, l'échantillon ne nécessite pour préparation qu'une métallisation de sa surface s'il est isolant. Une bande de platine de 1 à 2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est toutefois déposée avant abrasion au dessus de la zone d'intérêt pour la protéger du bombardement ionique. La dimension typique d'une feuille est la dizaine de micromètres en longueur et largeur et la centaine de nanomètres en épaisseur. Pour

## II. LES TECHNIQUES D'ANALYSE

être analysée au MET, la feuille est montée sur une grille de cuivre couverte par une membrane de carbone trouée.



**Fig. II.7.** Illustration de la découpe d'une feuille MET avec le FIB (Wirth, 2004). (a) La couche de platine protectrice est déposée à l'emplacement de découpe de la feuille. Deux croix y sont usinées pour servir de repères à la machine. (b) et (c) Abrasion de cavités en avant et en arrière de la feuille. (d) Après avoir été amincie jusqu'à une centaine de nanomètres, la feuille est découpée sur ses côtés et à sa base. On la récupère à l'aide d'une tige de verre, sur laquelle elle vient se fixer (ou est expulsée...) par électrostatisme.

### II.6.2.2. L'imagerie STEM

En mode STEM (scanning transmission electron microscopy), le faisceau électronique balaye la surface de l'échantillon et l'image est reconstituée point par point. Il existe plusieurs types d'imageries en microscopie électronique en transmission. Pour les images en champ clair, ce sont les électrons qui n'ont été que très faiblement diffusés par les atomes de l'échantillon qui sont récupérés. Plus un échantillon est épais ou contient des éléments à forts numéros

atomiques, plus les électrons seront diffusés et donc plus l'intensité détectée sera faible. Le contraste des images en champ clair vient donc principalement des variations de masse et d'épaisseur de l'échantillon mais aussi, dans une moindre mesure en mode STEM, des variations de structure de l'échantillon. Ainsi, dans le cas d'une feuille FIB où l'épaisseur est constante, le contraste se réduit essentiellement aux variations de compositions chimiques.

### *II.6.2.3. L'analyse EDX*

Quand un électron de forte énergie rencontre un atome, il peut pénétrer dans le nuage électronique et éjecter un électron des couches internes. L'atome se trouve alors dans un état excité et retourne dans un état stable en remplaçant l'électron éjecté par un électron des couches externes. Cette transition peut être accompagnée par l'émission d'un photon X (ou d'un électron d'Auger), dont l'énergie est caractéristique de l'atome. L'analyse EDX (energy-dispersive X-ray analysis) consiste à analyser l'énergie des rayons X émis sous le faisceau électronique afin de déterminer qualitativement et même quantitativement la composition chimique de l'échantillon.

### *II.6.2.4. La diffraction CBED*

Contrairement aux techniques conventionnelles où un faisceau parallèle est utilisé, la diffraction CBED (convergent beam electron diffraction) se fait avec un faisceau convergent. Sur les clichés les points deviennent des disques dans lesquels les variations d'intensité contiennent une foule d'informations mais dont l'interprétation est complexe. Le grand avantage de la CBED est que la structure de l'échantillon peut être étudiée sur des zones de quelques dizaines de nanomètres.

## *II.6.3. Quelques limitations*

### *II.6.3.1. Le comptage EDX*

Comme pour la détection des particules  $\alpha$  en RBS, la détection des photons X au cours des analyses EDX suit une loi de Poisson. Cependant, dans le cas de la microscopie électronique

en transmission, le nombre de particules détectées le long d'une traversée linéaire est faible car l'échantillon et le faisceau sont fins (le volume excité est au moins 1000 fois moins important que pour une analyse à la microsonde électronique) et les temps de comptage sur chaque point de la traversée sont relativement faibles (de l'ordre de la seconde). Les profils EDX sont donc généralement bruités.

### *II.6.3.2. La dérive de la feuille FIB*

Au cours de l'analyse, la feuille peut légèrement dériver sur son support. Souvent remarqué en début d'analyse lorsque l'échantillon vient d'être inséré dans la machine, ce problème prend vraisemblablement source dans la mise à l'équilibre thermique de l'assemblage. Cette dérive n'est pas rectifiable a priori car elle peut se faire dans n'importe quelle direction à n'importe quel moment, avec une amplitude variable. Elle s'apparente à une sorte de marche au hasard. Comme les temps d'acquisition lors d'une traversée EDX peuvent atteindre plusieurs dizaines de minutes, cette dérive peut conduire à une déformation légère des profils et à un décalage de plusieurs nanomètres (mais vraisemblablement inférieur à 20-30 nm) entre le profil EDX et l'image en champ clair acquise au début de la traversée, ce qui pose un problème de repérage.

### *II.6.4. Les conditions d'utilisation*

Nous avons utilisé un FIB FEI FIB200. Toutes les feuilles ont été découpées perpendiculairement à la surface de diffusion des échantillons. Le MET est un Philips CM200 dont la source est un filament de LaB<sub>6</sub>. Nous avons travaillé à 200 kV avec un faisceau de 4 nm.

Les analyses EDX ont été réalisées le long de traversées linéaires dans la zone diffusante, c'est-à-dire de la surface de l'échantillon vers la profondeur, où les signaux ne varient plus. Pb, Th, Ca, Nd et P ont été détectés avec les raies  $M\alpha$ ,  $M\alpha$ ,  $K\alpha$ ,  $L\alpha$  et  $K\alpha$  respectivement. Faute de calibration sur standards, nous n'avons pas converti les analyses brutes, c'est-à-dire le nombre de photons détectés, en concentrations. Toutefois, comme la structure et la chimie des échantillons varient relativement peu dans la zone diffusante, nous avons supposé que les concentrations sont linéairement proportionnelles au nombre de coups, de sorte que la forme

des profils EDX est identique à celle des concentrations. Or nous n'avons besoin que de la forme du profil de concentration pour le modéliser et en extraire le coefficient de diffusion (Eq. I.10). Les traversées EDX sont discrétisées en environ 1000 points, avec des temps de comptage typiquement de 2 s par point de sorte que la durée totale ne dépasse pas la demi-heure. Les premières analyses (sur l'échantillon Nd1M1-5) ont été pilotées par un logiciel qui ne permettait pas de scanner plus de trois éléments chimiques simultanément. Nous avons donc le plus souvent acquis les profils chimiques en deux traversées dans la même zone. Aussi, ce logiciel retournait les profils EDX graphiquement directement sur l'image de l'échantillon, sans créer de fichier dans lequel sont reportées les valeurs numériques des nombres de coups en fonction de la position. Nous avons alors extrait ces valeurs des images à l'aide d'un logiciel de digitalisation. Cette opération se fait manuellement, et l'erreur qu'elle peut introduire est complètement négligeable comparée au bruit qui affecte les profils EDX. Les dernières lignes acquises (sur les échantillons Nd5M8-32 et Nd1M1-19) ont été réalisées avec un nouveau logiciel qui permet de scanner tous les éléments en une seule traversée. Ce logiciel corrige la dérive de la feuille en la mesurant régulièrement (c'est d'ailleurs ainsi que nous avons pu avoir des informations plus précises sur la dérive). Ces derniers profils EDX sont bruités à cause d'un problème de sous-comptage non élucidé. Il est possible que l'orientation des feuilles fut différente vis-à-vis du détecteur et qu'une partie des rayons X ait été absorbée par le porte-échantillon. Nous nous sommes malheureusement aperçus de ce sous-comptage qu'en fin de séance.

La diffraction CBED a été utilisée pour comparer la structure de la zone diffusante à celle du substrat. Pour cela nous avons utilisé un faisceau focalisé sur ~40 nm de diamètre.



### III. L'ECHANGE $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$



## III.1. Protocole expérimental

### III.1.1. Préparation des poudres

Les poudres sont les matériaux de base que nous avons utilisé pour élaborer les cristaux et les couches minces. Nous avons utilisé deux techniques pour les synthétiser.

#### III.1.1.1. Synthèse par coprécipitation

Cette méthode consiste à former un précipité à partir d'un mélange de solutions contenant tous ses constituants. Pour  $\text{NdPO}_4$ , le néodyme provient d'une poudre de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  dissoute dans de l'acide nitrique, et le phosphore d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . On mélange les deux solutions en proportions stœchiométriques. Un précipité se forme alors spontanément ou, si la solution est trop acide, après ajout d'ammoniaque. On récupère la fraction solide en évaporant la solution lentement, on la broie grossièrement et on la calcine à  $1200^\circ\text{C}$  toute une nuit. Cette opération a pour but de dégazer tous les volatils ( $\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) et de cristalliser la poudre dans la structure monazite. En effet, le précipité n'est pas une monazite mais du rhadophane de néodyme, une forme hydratée du phosphate de néodyme. Après calcination, la poudre est finement broyée. Pour la poudre de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ , la procédure est similaire. Le thorium, initialement sous forme de nitrate  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  et le plomb, sous forme d'oxyde  $\text{PbO}$ , sont passés en solution par dissolution dans des solutions d'acide nitrique. On obtient les précipités de compositions voulues en ajoutant ces solutions à la solution de néodyme dans les bonnes proportions, avant de rajouter l'acide phosphorique. Il est important de respecter cet ordre car le précipité se forme dès l'ajout de l'acide phosphorique.

#### III.1.1.2. Synthèse par voie sèche

La plupart des synthèses de poudres ont été réalisées par coprécipitation. Nous avons aussi fait plus tardivement quelques synthèses par voie sèche, c'est-à-dire en mélangeant et en calcinant des poudres d'oxydes. Pour préparer du  $\text{NdPO}_4$ , on mélange les poudres de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  dans les bonnes proportions. Le mélange est ensuite très finement broyé à l'aide d'un vibro-broyeur oscillant et porté à  $1200^\circ\text{C}$  toute une nuit pour faire réagir les

oxydes et former la monazite. On procède finalement à un deuxième broyage. La procédure est similaire pour la poudre de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  pour laquelle on utilise en plus du  $ThO_2$  et du  $PbO$ . Cette méthode est similaire à celle détaillée par Montel et al. (2006).

### III.1.1.3. Analyses

Quelque soit la méthode utilisée, les compositions des poudres sont toujours très proches de la composition attendue (Tab. III.1). Nous avons toutefois remarqué que les synthèses par coprécipitation conduisaient à de légers excès de la fraction de brabantite de plomb dans la poudre. De ce point de vue, les synthèses par voie sèche donnent de meilleurs résultats. Ceci est probablement dû à la composition des solutions qui n'est pas parfaitement bien connue et/ou à un possible fractionnement au cours de la précipitation.

	Coprécipitation	Voie sèche	Attendu
wt% P	11.8	11.7	11.7
wt% Nd	35.7	35.9	35.9
wt% Pb	14.2	12.9	13.3
wt% Th	15.5	14.9	14.9
wt% O	24.4	24.2	24.2
Total	101.6	99.6	100.0
P	1.00	1.00	1.00
Nd	0.65	0.66	0.66
Pb	0.18	0.17	0.17
Th	0.18	0.17	0.17

**Tab. III.1.** Compositions des poudres de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  synthétisées par coprécipitation et par voie sèche (analyse à la microsonde électronique). Sont présentées en lignes supplémentaires les compositions structurales normalisées à 4 oxygènes ainsi qu'en dernière colonne les résultats attendus pour la poudre théorique.

Après calcination à  $1200^\circ C$ , les poudres sont cristallisées en monazite. L'analyse des diffractogrammes donne des paramètres de maille très similaires pour  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  et  $NdPO_4$  (Tab. III.2). On note toutefois une légère augmentation pour les paramètres de maille de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$ . Ceci est en accord avec l'augmentation des paramètres de maille pour les solutions solides allant du pôle  $LaPO_4$  au pôle  $Pb_{0.5}Th_{0.5}PO_4$  (Montel et al., 2002).

	$\text{NdPO}_4$	$\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$
$a$ (Å)	6.774	6.774
$b$ (Å)	6.996	7.002
$c$ (Å)	6.453	6.469
$\beta$ (°)	103.52	103.59

**Tab. III.2.** Paramètres de maille déterminés à partir des diffractogrammes de poudre de  $\text{NdPO}_4$  et  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ . Les erreurs sont inférieures à l'unité des derniers chiffres significatifs.

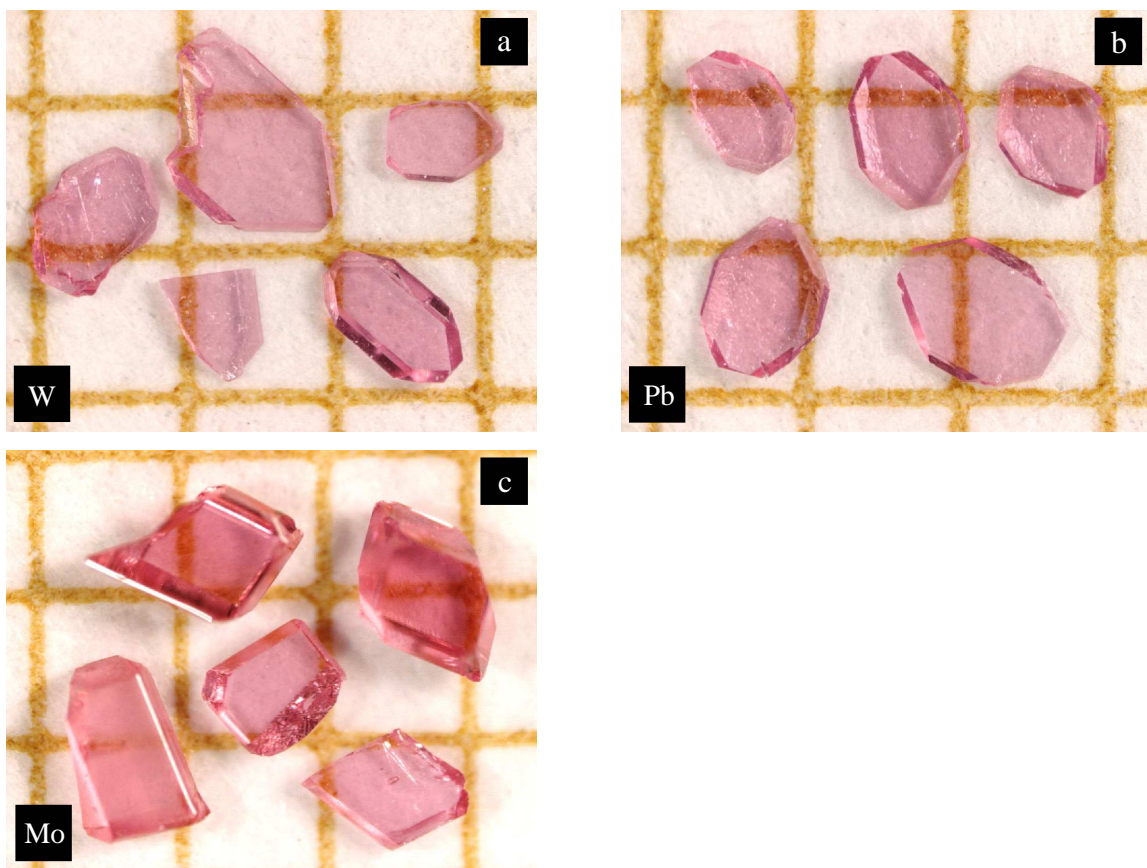
### III.1.2. Préparation des cristaux

Les monocristaux sont synthétisés à l'aide de la méthode des flux. La poudre de minéral est mélangée à un flux qui a deux propriétés principales. Il permet la dissolution de la poudre à une température inférieure à son point de fusion et il favorise la croissance sans polluer le cristal. Une synthèse cristalline selon la méthode des flux consiste à porter le mélange poudre + flux à une température où il est complètement fondu avant d'abaisser la température progressivement. A partir d'une certaine température, l'espèce minérale dissoute est sursaturée dans le flux et commence à cristalliser. Le refroidissement avançant, cette phase de nucléation est suivie, si tout ce passe bien, d'une phase de croissance des grains. La croissance cristalline est un processus complexe, et le choix du flux et la connaissance des diagrammes de phases poudre - flux sont primordiaux. Comme ce n'était pas le but de cette thèse, nous nous sommes simplement inspiré des « recettes » de la littérature (Boatner, 2002; Montel et al., 2002; Cherniak et al., 2004b). Au début nous avons eu quelques difficultés à synthétiser de suffisamment gros cristaux (l'objectif étant d'avoir des faces d'environ  $1 \text{ mm}^2$  pour faire les analyses RBS dans des conditions optimales). C'est pourquoi nous avons essayé, entre autres, plusieurs types de flux :

- le flux au tungstène : 44 wt% de  $\text{WO}_3$  pour 56 wt% de  $\text{Li}_2\text{WO}_4$
- le flux au plomb : 38 wt% de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  pour 62 wt% de  $\text{PbO}$
- le flux au molybdène : 48 wt% de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pour 52 wt% de  $\text{MoO}_3$

Le mélange est en général constitué de 5 wt% de poudre pour 95 wt% de flux (typiquement 1 g de poudre pour 19 g de flux). Placé dans un creuset en platine, il est porté à environ  $1300^\circ\text{C}$  toute une nuit pour être entièrement fondu. On procède ensuite à un refroidissement d'environ  $1^\circ\text{C/h}$  à  $3^\circ\text{C/h}$  selon les synthèses, jusqu'à atteindre environ  $900^\circ\text{C}$  où on coupe le four. Cette trempe, très modérée par l'inertie thermique du four, prohibe la croissance des cristaux de

flux qui pourrait gêner la collecte des cristaux de monazite. En effet ces derniers sont récupérés en dissolvant le flux pendant plusieurs jours dans des solutions bouillantes de KOH, de  $HNO_3$  et de  $H_2O$  pour le flux au tungstène, pour le flux au plomb, et pour le flux au molybdène respectivement. En général, quand la synthèse est réussie, on récolte environ 50 % du poids de la poudre initiale en grains de tailles supérieures à quelques dizaines de micromètres et jusqu'à quelques millimètres. D'une synthèse à l'autre, on trouve plus ou moins de gros grains. Nous avons remarqué que le flux au plomb donnait les meilleurs résultats, juste devant le flux au molybdène. Les monocristaux de  $NdPO_4$  synthétisés, indépendamment du flux utilisé, ont pratiquement toujours la même morphologie (Fig. III.1).



**Fig. III.1.** Cristaux de  $NdPO_4$  synthétisés avec (a) le flux au tungstène, (b) le flux au plomb, (c) le flux au molybdène. La face sur laquelle repose tous ces cristaux, c'est-à-dire la plus grande, est (-101). La grille est de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ .

Ils possèdent une face nettement plus grande que toutes les autres et ont une forme de plaquette. Lorsque les cristaux poussent relativement bien, les autres faces se développent mais en restant toujours plus petites que cette face. Tous les cristaux que nous avons essayé d'indexer à la platine quatre cercles (Roubault, 1982) avaient un ellipsoïde des indices orienté similairement par rapport à leur morphologie. Toutefois il nous était impossible de trancher,

du fait de l'imprécision de la mesure, entre les plans (101) et (-101) pour la grande face. L'orientation aux rayons X des cristaux a permis de lever l'incertitude. Les grandes faces des cristaux sont des plans (-101). Ce sont sur ces faces que nous avons déposé les couches minces.

Les cristaux présentent parfois des inclusions. Elles sont plus fréquentes pour les synthèses à base de flux au molybdène. Ils peuvent aussi être fracturés mais plus rarement. Nous avons bien entendu sélectionné les cristaux présentant le moins de défauts visibles ou alors certains cristaux dont les défauts, suffisamment petits et éloignés de la surface, ne pouvaient pas être préjudiciables pour les expériences.

L'analyse de quelques cristaux avec la microsonde électronique montre que la pollution au flux n'est pas détectable dans le cas des flux au tungstène et au molybdène mais est d'environ 1 wt% de plomb pour le flux au plomb (Tab. III.3), comme observé par Donovan et al. (2003). Cela peut sembler préjudiciable quand on veut en l'occurrence mesurer la diffusion du plomb dans ces cristaux. Toutefois la concentration en plomb dans la couche mince de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  est environ 17 fois supérieure à celle des cristaux synthétisés avec le flux au plomb. Nous verrons que cette pollution n'a nullement influencé les coefficients de diffusion (partie III.2.5.2.2, Fig. III.38e).

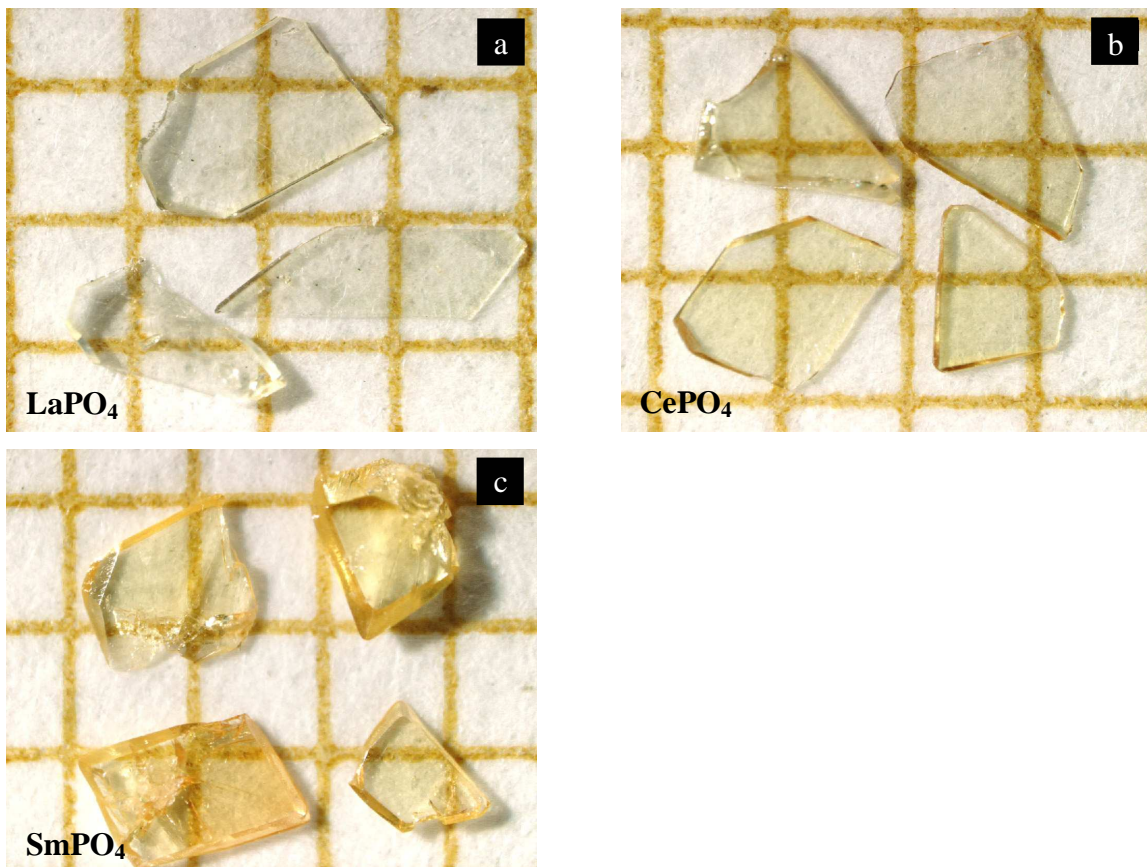
	Flux W	Flux Pb	Flux Mo
wt% P	13.1	13.0	12.9
wt% Nd	60.0	59.6	60.7
wt% W	< limite	-	-
wt% Pb	-	0.9	-
wt% Mo	-	-	< limite
wt% Na	-	-	< limite
wt% O	27.0	26.5	26.8
Total	100.1	100.1	100.4
P	1.01	1.02	1.00
Nd	0.99	1.00	1.01
W	0.00	-	-
Pb	-	0.01	-
Mo	-	-	0.00
Na	-	-	0.00

**Tab. III.3.** Compositions des cristaux synthétiques de  $\text{NdPO}_4$  en fonction du flux utilisé (analyse à la microsonde électronique). Les dernières lignes donnent la composition structurale normalisée à 4 oxygènes. Les analyses sont marquées d'un « - » lorsque l'élément n'a pas été dosé et d'un « < limite » lorsque la teneur de l'élément est inférieure à la limite de détection (environ 0.1 wt% pour W, Mo et Na).

Les surfaces des cristaux après synthèse ne sont pas planes. Elles sont rugueuses et peuvent a priori avoir retenu une fraction de flux qui n'a pas été dissoute. Elles sont donc

systématiquement polies avant d'être couvertes par la source diffusante. Pour ce faire, nous avons utilisé des papiers diamantés en diminuant progressivement la taille de grain de  $5 \mu m$  à  $1 \mu m$ . Le poli de finition se fait sur un tissu imbibé d'une solution contenant des grains de silice colloïdale dont la taille moyenne est de  $0.02 \mu m$ . Pour supprimer l'éventuelle couche d'érouissage formée au cours du polissage, les surfaces des échantillons sont traitées à l'acide sulfurique pendant quelques dizaines de secondes. Les cristaux sont finalement pré-recuits à environ  $1400^\circ C$  pendant plusieurs heures pour restaurer leurs surfaces.

Nous avons essentiellement synthétisé des monocristaux de  $NdPO_4$  puisque ce sont ceux que nous avons utilisé pour les expériences de diffusion. Mais nous avons aussi essayé de synthétiser des cristaux de monazite d'autres terres rares légères en prévision d'hypothétiques nouvelles expériences (Fig. III.2). Ces synthèses donnent des résultats corrects, si ce n'est que, sur le peu de synthèses que nous avons expérimenté, les cristaux sont souvent un peu fins.

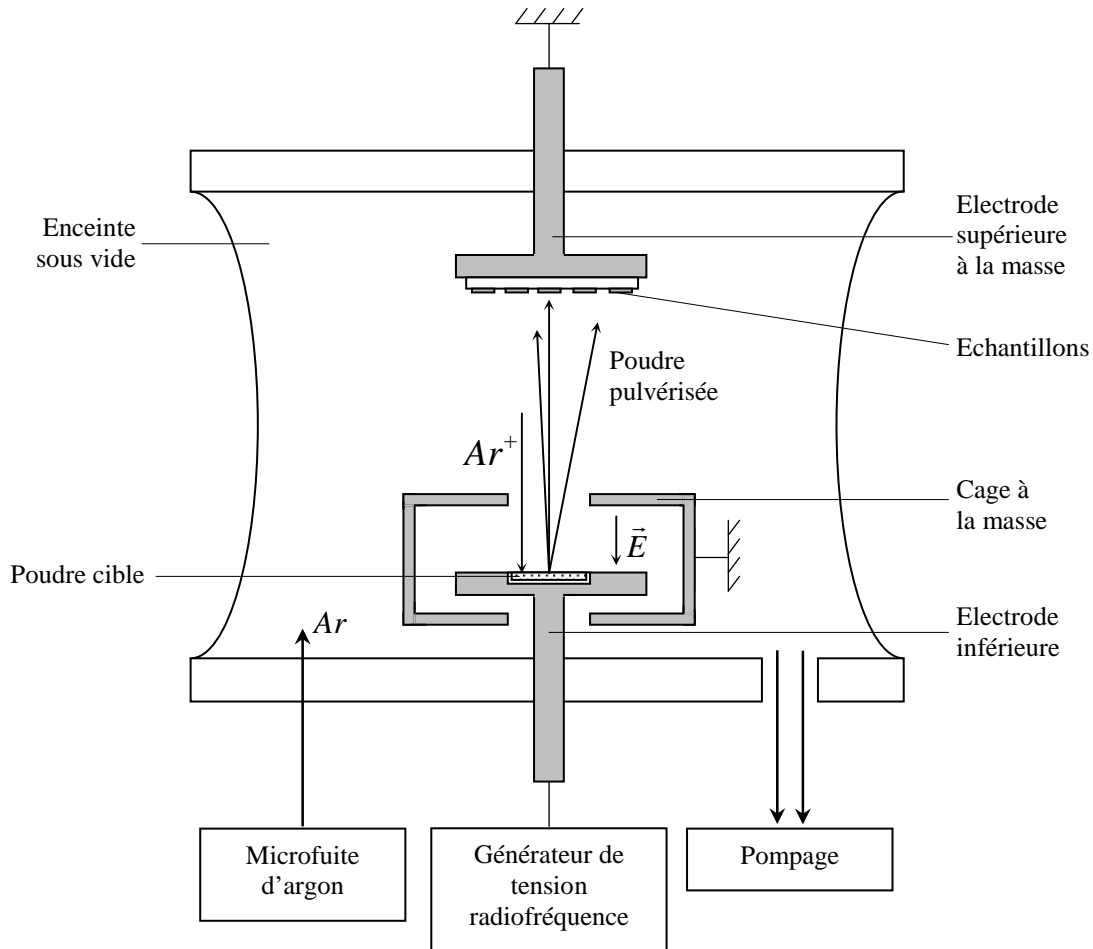


**Fig. III.2.** Cristaux synthétiques de (a)  $LaPO_4$ , (b)  $CePO_4$  et (c)  $SmPO_4$ . La grille est de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ .

### ***III.1.3. Elaboration des couches minces***

#### *III.1.3.1. Principe du pulvérisateur radiofréquence*

Les couches minces sont déposées sur la surface des échantillons par pulvérisation radiofréquence de la poudre  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ . Cette technique de dépôt consiste à transporter de la matière d'une cible vers un substrat par bombardement ionique (Fig. III.3). La machine utilisée est un prototype Veeco. Les processus mis en jeu lors d'une pulvérisation radiofréquence sont complexes (e.g. Boenig, 1988), aussi nous n'en exposerons ici que les grandes lignes. Les échantillons (substrats) sont fixés sur un porte échantillon en cuivre qui vient se visser sur l'électrode supérieure, reliée à la masse. La poudre (cible) est tassée dans un creuset en silice qui vient se loger sur l'électrode inférieure, reliée au générateur radiofréquence. On effectue un vide primaire puis secondaire (à l'aide d'une pompe turbomoléculaire) dans l'enceinte. Lorsque la pression est suffisamment faible ( $10^{-4}$ - $10^{-3}$  Pa), de l'argon est injecté par une micro-fuite de sorte que la pression de gaz soit à  $\sim 1$  Pa. Le gaz est ionisé en appliquant une tension de  $\sim 500$  V à la fréquence de 13.56 MHz entre les électrodes. Un plasma se forme alors, essentiellement composé d'ions  $\text{Ar}^+$  et d'électrons. Une cage reliée à la masse, et évidée au dessus de la poudre (diaphragme de 40 mm), entoure l'électrode inférieure. Ainsi, la majeure partie du champ électrique est confinée entre l'électrode inférieure et cette cage. Les ions  $\text{Ar}^+$  sont trop lourds pour suivre les variations du champ électrique, alors que les électrons, plus légers, le peuvent. Lors des premiers cycles, le courant électronique sera supérieur au courant ionique. Comme le montage électrique impose que le courant soit nul (poudre cible isolante), l'électrode inférieure va se charger négativement. Ainsi le courant électronique diminue jusqu'à qu'il soit égal au courant ionique. La polarisation résultante sur l'électrode inférieure est appelée tension d'autopolarisation. Lorsque l'équilibre est atteint, le potentiel tournant de l'électrode ne sera plus centré sur zéro mais sur la tension d'autopolarisation, toujours négative par rapport au potentiel du plasma. Les ions  $\text{Ar}^+$  « voient » globalement cette tension comme une tension continue et bombardent la cible. En transférant leur quantité de mouvement, ils pulvérisent la matière de la poudre qui vient se déposer sur les échantillons.



**Fig. III.3.** Schéma du pulvérisateur radiofréquence.

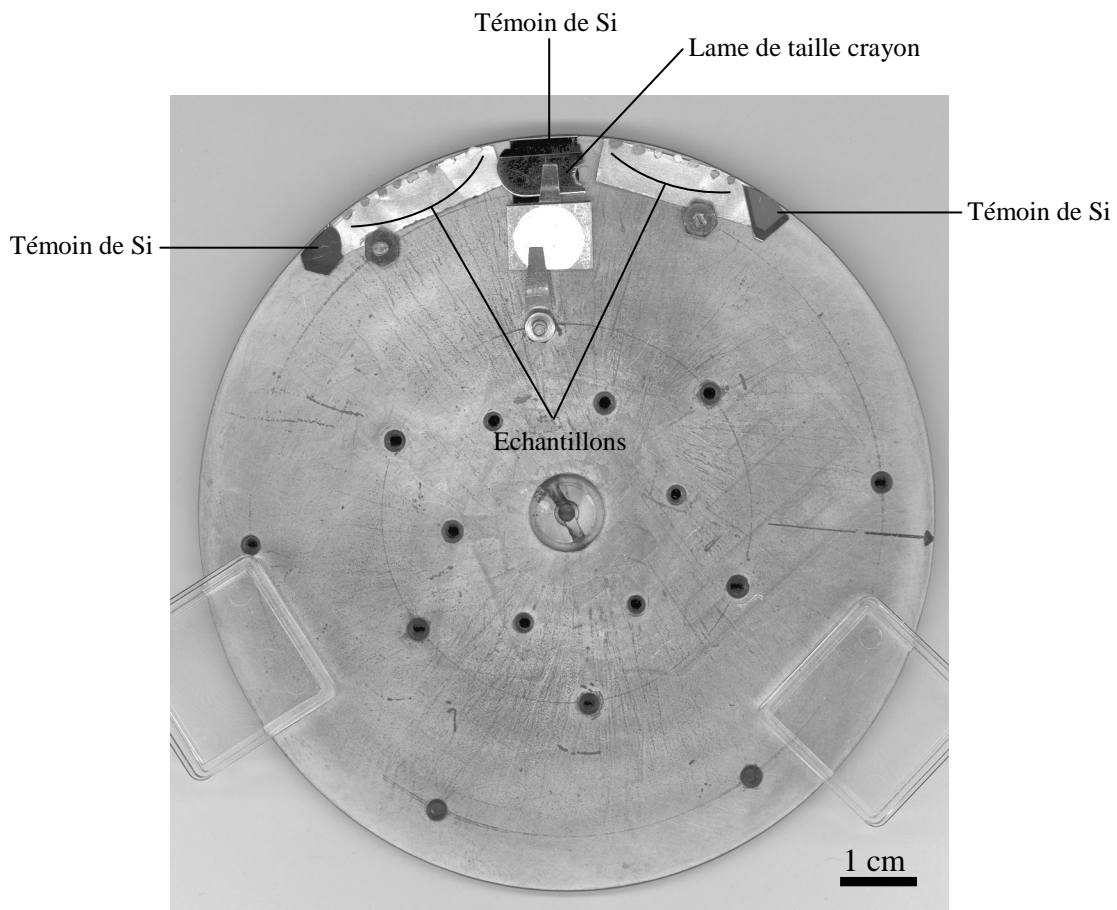
### III.1.3.2. Réglages

Nous avons effectué plusieurs pulvérisations dont la plus grande partie a servi à trouver des réglages convenables (Tab. III.4). Le but consiste à avoir un taux de déposition élevé mais surtout d'avoir une couche mince dont la composition est la plus proche de celle de la poudre cible. En effet, lorsque la cible est un matériau composé, il est fréquent d'observer une pulvérisation différentielle (préférentielle) des éléments. Alors, pour chaque pulvérisation, un ou plusieurs wafers de silicium témoins sont placés à côté des échantillons pour contrôler l'épaisseur, à l'aide d'un profilomètre, et la composition de la couche mince, avec la microsonde électronique (Fig. III.4).



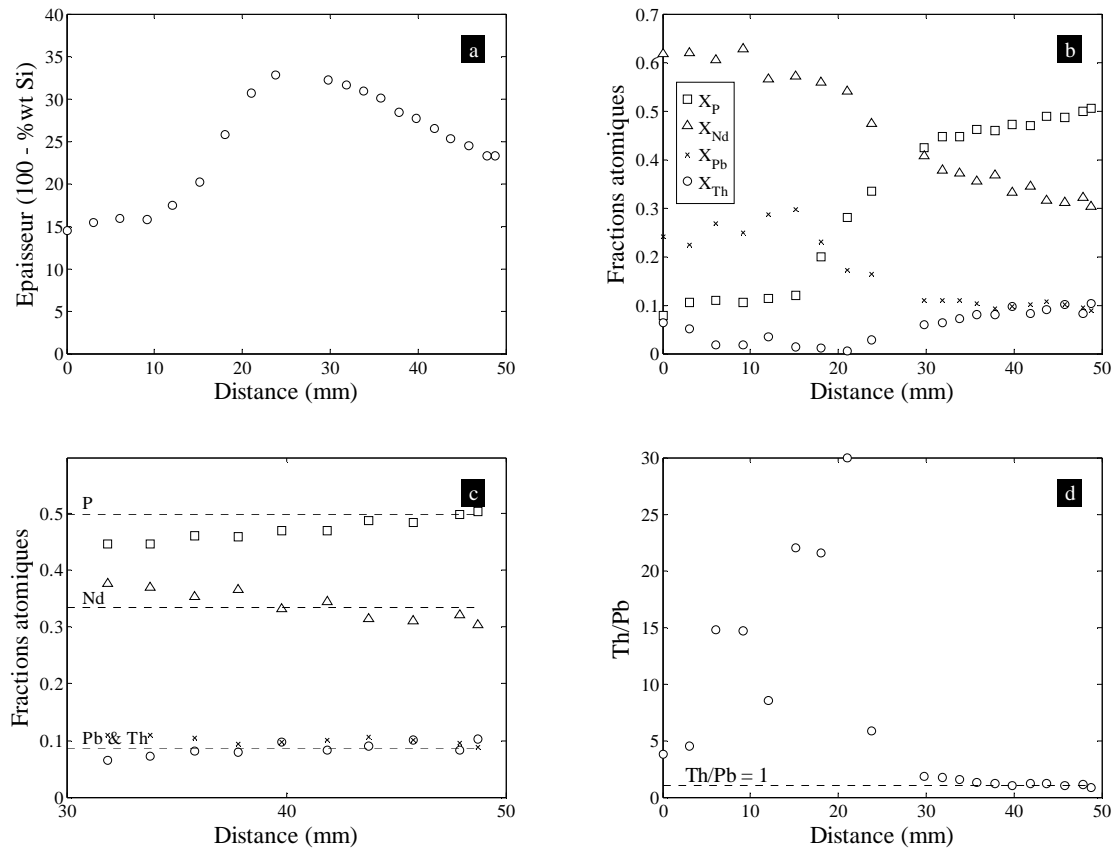
Micro-fuite	159.5
Puissance incidente* (W)	75 - 150
Puissance réfléchie (W)	7 - 8
Adaptation	2.8
Couplage	1
Durée* (h)	6
Jauge Penning (vide avant injection d'argon, en torr)	$10^{-6} - 10^{-5}$
Jauge Hastings (pression d'argon, en $\mu\text{mHg}$ )	8 - 11
Tension (V)	300 - 600
Position des échantillons	Périphérie du porte-échantillon

**Tab. III.4.** Réglages du pulvérisateur radiofréquence pour obtenir une couche mince de composition proche de celle de la poudre cible  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$ . Les paramètres marqués d'une \* sont susceptibles d'être modifiés pour jouer sur l'épaisseur du dépôt. La distance inter-électrodes n'a pas été optimisée. A titre indicatif : 1 torr = 1 mmHg = 133.3 Pa.



**Fig. III.4.** Montage sur le porte-échantillon du pulvérisateur radiofréquence. Une partie du témoin de silicium central est couverte par une lame de taille crayon. Le masque ainsi réalisé permet d'obtenir après pulvérisation une marche nette entre la zone couverte par la couche mince et la zone nue. L'épaisseur du dépôt est alors déterminée en mesurant la hauteur de cette marche à l'aide d'un profilomètre.

Les dépôts présentent des gradients d'épaisseur et de concentration, du centre vers la périphérie du porte-échantillon. La Fig. III.5 illustre l'allure de l'épaisseur et de la composition de la couche mince le long d'un rayon du porte-échantillon.



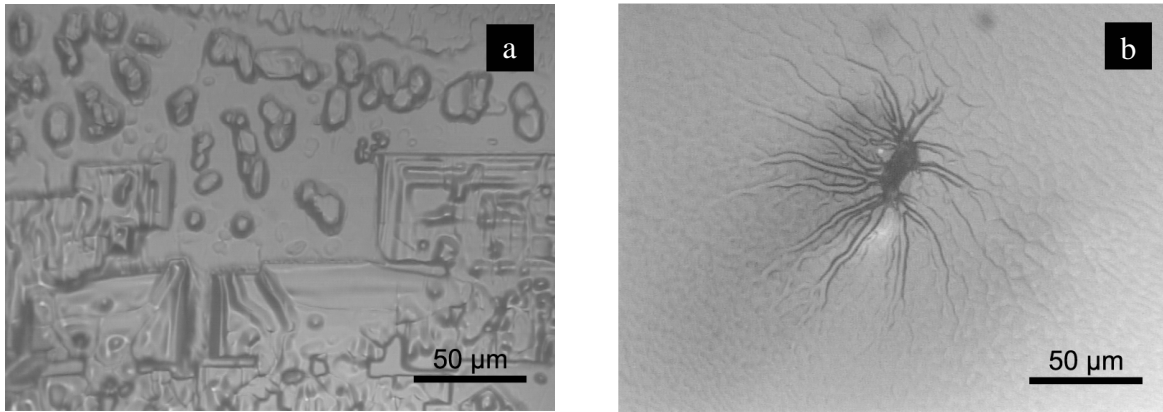
**Fig. III.5.** Caractéristiques de la couche mince le long d'un rayon du porte-échantillon après une pulvérisation de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  sur témoin de silicium (analyses à la microsonde électronique). La distance représente l'éloignement au centre du porte-échantillon. (a) Allure de l'épaisseur estimée par la quantité 100 - %wt Si. (b) Fractions atomiques des cations de la couche mince ( $X_{Cation} = Cation/(P+Nd+Pb+Th)$ ). (c) Idem, on zoome sur les 20 derniers millimètres du porte-échantillon. Les figurés sont identiques à ceux définis en (b). En pointillés sont reportés les fractions atomiques telles qu'elles sont dans la poudre cible. (d) Rapport Th/Pb de la couche mince.

L'épaisseur n'est pas directement mesurable avec la microsonde électronique mais on peut en avoir une idée avec le complément du pourcentage de silicium dosé (100 - %wt Si). Car plus la quantité analysée de silicium (qui compose le substrat) est grande, plus l'épaisseur de la couche mince est faible, et inversement (Fig. III.5a). On peut voir que l'épaisseur est minimale au centre du porte échantillon, augmente jusqu'à environ la moitié du rayon avant de décroître vers la périphérie. La Fig. III.5b illustre clairement que les concentrations sont très variables, à cause de vitesses de déposition différentes pour chaque élément

(pulvérisation préférentielle), et se stabilisent vers une composition proche de celle de la poudre en périphérie du porte-échantillon, sur les 10 derniers millimètres (Fig. III.5c). C'est donc sur le pourtour du porte-échantillon que nous avons placé les échantillons (Fig. III.4). On s'attend plutôt, et c'est ce que l'on observe avec les dépôts de silicates, à ce que le dépôt ait la bonne composition et une épaisseur maximale au centre du porte échantillon. Mais ce qui est valable pour une poudre cible peut ne pas l'être pour une autre. Il doit être possible d'arriver aux mêmes résultats que les dépôts de silicates en diminuant la distance inter-électrodes, comme recommandé dans la documentation constructeur. Pour obtenir notre couche mince nous avons essayé une multitude de réglages et changer la distance inter-électrodes pouvait conduire à revoir l'optimisation de tous les réglages. Nous ne l'avons pas fait car nous estimons le dépôt satisfaisant avec ces réglages. Même si pour la pulvérisation illustrée à la Fig. III.5 la composition de la couche est très proche de celle de la poudre (en périphérie du porte-échantillon), on ne peut pas en faire une généralité. En effet la composition peut dévier d'une pulvérisation à l'autre ou lors de la même pulvérisation d'une position sur le porte-échantillon à l'autre. En particulier, le rapport Th/Pb est la plupart du temps supérieur à 1.

#### *III.1.3.3. Histoire du choix et de l'élaboration de la source diffusante*

Le choix du type de source diffusante s'est initialement porté sur la couche mince. De nombreuses études de diffusion ont été réalisées ainsi, et en particulier dans notre laboratoire (e.g. Jaoul et al., 1995; Béjina, 1995). La composition retenue était initialement celle d'une brabantite de plomb pure  $\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$ , non diluée dans une monazite de néodyme, afin d'avoir un signal maximal sur le plomb pour les analyses. Les recuits dans l'air des échantillons ainsi couverts conduisaient systématiquement à une déstabilisation du dépôt. Les surfaces étaient très rugueuses, couvertes de cristallites, et montraient des signes de fusion (Fig. III.6). Les analyses à la microsonde électronique révélèrent qu'il n'y avait plus de plomb en surface de ces échantillons (Tab. III.5). Entre les cristallites, il n'y avait plus de traces du dépôt et les analyses donnaient la composition du substrat  $\text{NdPO}_4$ . Sur les cristallites, on avait un enrichissement en thorium (léger), en néodyme, et un appauvrissement en phosphore par rapport au substrat, sans trace de plomb.



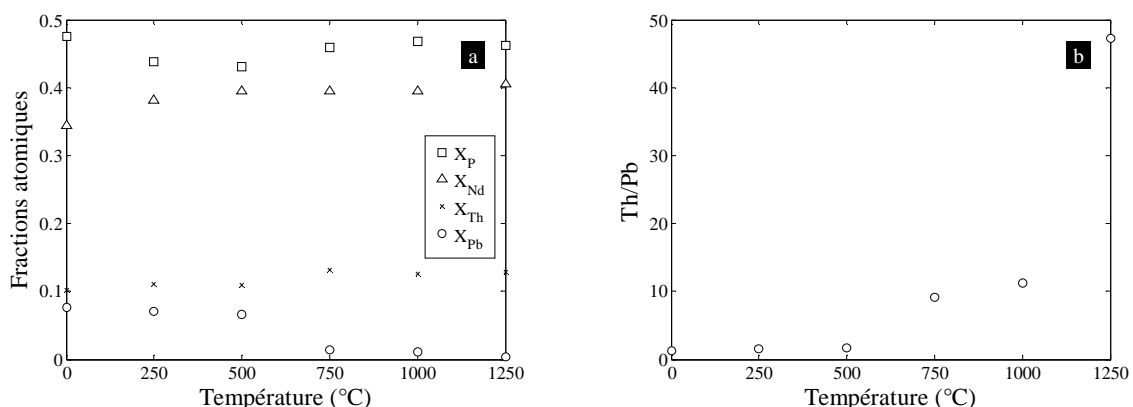
**Fig. III.6.** Cristaux de  $\text{NdPO}_4$  couvert par pulvérisation de  $\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$  après recuit dans l'air (clichés de microscope optique en réflexion, convertis en niveaux de gris). (a) Echantillon recuit à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 14 h. On peut observer la forte recristallisation de la couche mince. (b) Echantillon recuit à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 65 h. Cette figure semble figer un écoulement du dépôt vers un trou dans la surface.

	Entre les cristallites	Sur un cristallite
P	1.00	0.60
Nd	1.00	1.62
Pb	0.00	0.00
Th	0.00	0.04

**Tab. III.5.** Compositions de la surface de l'échantillon représentée à la figure III.6a (analyses à la microsonde électronique, compositions structurales normalisées à 4 oxygènes).

La température de fusion de la brabantite de plomb n'était pas connue au moment de ces expériences. Nous avons effectué des recuits de la poudre de  $\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$  par paliers de  $100^\circ\text{C}$  et nous avons conclu que la brabantite de plomb fond en dessous de  $1500^\circ\text{C}$ , entre  $1400$  et  $1500^\circ\text{C}$  (une analyse thermique différentielle effectuée ultérieurement par J. M. Montel a montré que ce matériau commence à fondre à  $\sim 1450^\circ\text{C}$ ). Nos premiers recuits d'échantillons couverts étaient en dessous du point de fusion mais tout de même relativement proches ( $1300$ - $1400^\circ\text{C}$ ). Or comme les couches minces n'ont jamais exactement la même composition que la poudre (et surtout pour les premiers dépôts, quand les réglages du pulvérisateur n'étaient pas bien maîtrisés), nous avons conclu que ce furent les écarts à la stoechiométrie qui abaissaient le point de fusion. Mais les améliorations de la composition de la couche mince en sortie de pulvérisation étaient vaines et conduisaient toujours à sa déstabilisation pendant le recuit. Pour éviter cela, nous avons décidé de faire un dépôt avec une poudre de base plus réfractaire. Nous avons pensé à une solution solide entre la monazite de néodyme et la brabantite de plomb. Comme le  $\text{NdPO}_4$  a un point de fusion aux environs de  $2000^\circ\text{C}$ , on pouvait espérer que le point de fusion de la solution solide  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$

soit bien au delà des température de nos expériences. Et en effet, le recuit de cette poudre jusqu'à 1500°C ne montre aucune trace de fusion. De plus ce choix permettait d'avoir une couche mince de composition proche de celle des cristaux, dans laquelle le plomb et le thorium sont relativement bien dilués. Nous avons rencontré des problèmes dans la mise au point de cette couche mince à cause de la pulvérisation préférentielle (4 cations à déposer dans les bonnes proportions). Après des débuts difficiles, nous avons commencé à obtenir des dépôts avec des compositions proches de la poudre de base. Toutefois, d'une pulvérisation à l'autre, même en conservant les réglages qui donnaient de bons résultats, de légères déviations de composition apparaissaient, notamment pour le rapport Th/Pb, souvent supérieur à 1. Il y avait donc très souvent un « manque » en plomb (ceci est toujours vrai pour les pulvérisations finales qui ont servies à couvrir les échantillons pour les expériences de diffusion). Les recuits dans l'air des échantillons couverts par ces couches minces conduisaient toujours à la perte du plomb, mais sans réarrangement majeur de la structure de la couche et sans signe de fusion, à la différence des dépôts à base de  $\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$ . Afin de comprendre ce qui se passait au cours des recuits, nous avons fait le test de recuire plusieurs couches minces déposées sur témoins de silicium (au cours d'une même pulvérisation) à différentes températures (Fig. III.7). L'analyse à la microsonde électronique montre que les teneurs en phosphore, néodyme et thorium changent relativement peu avec la température de recuit, mais que la couche mince commence à perdre son plomb en grande quantité à relativement basse température (entre 500 et 750°C), bien en dessous de ce que pourrait être la température de fusion de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ .

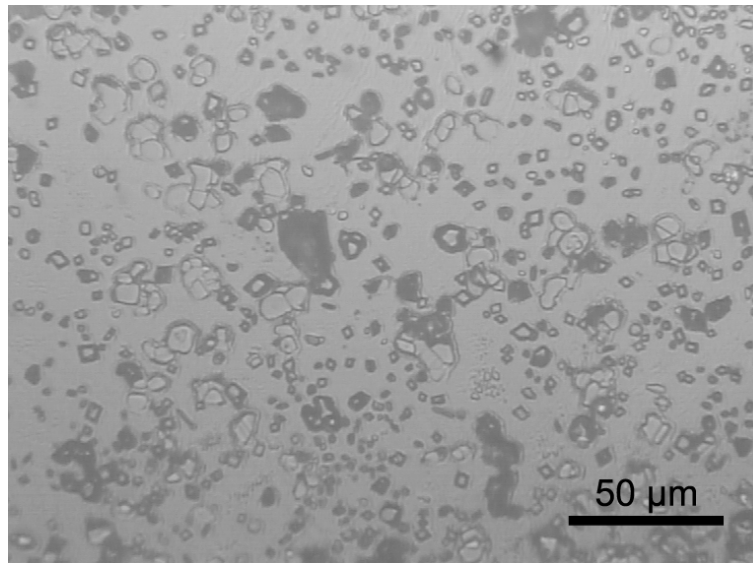


**Fig. III.7.** Evolution de la composition de la couche mince déposée sur témoins de silicium (issus d'une même pulvérisation de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ ) en fonction de la température de recuit dans l'air (analyses à la microsonde électronique). (a) Fractions atomiques des cations présents dans la couche ( $X_{\text{Cation}} = \text{Cation}/(\text{P}+\text{Nd}+\text{Pb}+\text{Th})$ ). (b) Rapport Th/Pb de la couche.

A ce stade, nous savions donc que le dépôt perdait son plomb au cours des recuits, quelques soient les écarts ou non à la stoechiométrie et à relativement basse température, sans fusion. Nous avons donc supposé que le problème ne venait pas de la composition du dépôt mince mais des conditions du recuit, notamment de son atmosphère. Après pulvérisation, la couche mince n'est pas cristallisée en monazite mais est amorphe (partie III.2.4.2). Nous ne savons pas sous quelle forme sont déposés les éléments mais on peut supposer qu'ils le soient sous la forme d'oxydes. Dans ce cas notre dépôt serait constitué de PbO, de ThO<sub>2</sub>, de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ces oxydes n'ont pas du tout le même comportement avec la température. En particulier le PbO fond à 900°C et commence à se sublimer en dessous de cette température. Comme le dépôt perdait son plomb sans fondre, nous avons supposé que le plomb se sublimait. Pour contenir cette sublimation, nous avons pensé à confiner l'échantillon dans une atmosphère saturée en plomb. Le moyen le plus simple de réaliser une telle atmosphère serait de placer l'échantillon avec de la poudre de PbO dans une capsule étanche. Toutefois ce n'est pas facile à mettre en pratique car le PbO serait fondu aux températures de recuit et l'échantillon pourrait se retrouver dans le fondu et s'y dissoudre, au moins partiellement (le PbO est le composant principal du flux au plomb utilisé pour synthétiser les cristaux...). Nous avons en fait très rapidement pensé à utiliser la poudre de Nd<sub>0,66</sub>Pb<sub>0,17</sub>Th<sub>0,17</sub>PO<sub>4</sub> car elle ne fond pas aux températures de nos expériences. L'idée est qu'elle empêche les éléments de la couche de se sublimer. Même si nous n'avons pas remarqué de changements importants dans les teneurs des autres cations que le plomb (Fig. III.7.a), il est possible que le phosphore se sublime aussi partiellement, car il est très volatile. Quoiqu'il en soit nous avons supposé que les éléments qui s'échappent de la couche mince le feront aussi de la poudre et dans les mêmes proportions. Ainsi, en plaçant les échantillons dans une capsule hermétiquement fermée et remplie de poudre de Nd<sub>0,66</sub>Pb<sub>0,17</sub>Th<sub>0,17</sub>PO<sub>4</sub>, le dégazage vient principalement de la poudre et le dépôt est stabilisé. Pour éviter que des grains ne viennent en contact sur la surface des échantillons nous avons pastillé la poudre et nous l'avons frittée. C'est avec cet assemblage que nous avons effectué finalement toutes les expériences de diffusion. Il ne garantit pas l'arrêt complet de la perte de plomb au cours des recuits mais nous a permis de grandement la limiter.

La mise au point de la couche mince et de sa stabilisation à haute température a été relativement longue. Durant cette période, nous avons donc en parallèle essayé de réaliser les expériences de diffusion par d'autres moyens. La voie que nous avons le plus explorée est celle de la diffusion à partir de la poudre de Nd<sub>0,66</sub>Pb<sub>0,17</sub>Th<sub>0,17</sub>PO<sub>4</sub> déposée sur la surface des

échantillons de  $\text{NdPO}_4$ . Le gros problème de cette technique est que la poudre cristallise sur la surface et y adhère de façon « irréversible » (Fig. III.8).

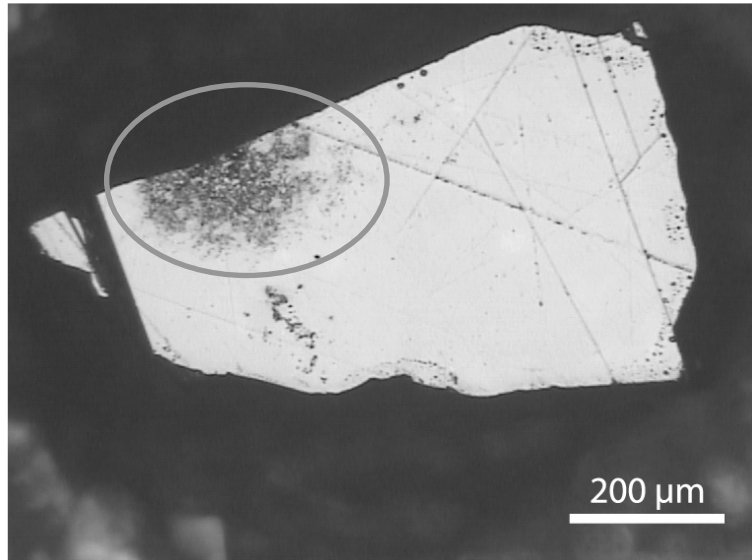


**Fig. III.8.** Echantillon de  $\text{NdPO}_4$  recuit à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 4 h recouvert de poudre  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  (cliché de microscope optique en réflexion, converti en niveaux de gris). La rugosité de surface, due aux cristallites, est très importante et compromet l'analyse des profils de diffusion.

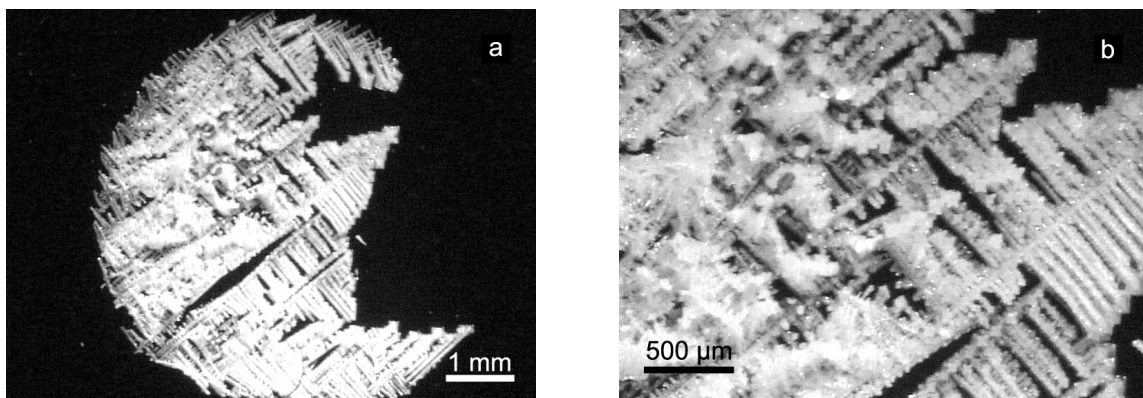
Une telle surface, trop rugueuse, ne peut pas être analysée en RBS. Pour éviter la cristallisation de la poudre sur la surface, nous avons essayé de faire les mêmes expériences mais en mettant le cristal en contact avec une pastille de poudre frittée. Pour avoir un bon contact entre cristal et pastille, nous avons fait des polis très plats. Toutefois, sans compression de l'assemblage, le contact est très ponctuel et de plus est encore rugueux (Fig. III.9). Nous n'avons donc pas poursuivi cette piste en comprimant l'assemblage cristal-pastille.

Nous avons aussi essayé de faire des dépôts par évaporation d'une solution de  $\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$  ( $\sim 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Cette solution a été préparée de façon similaire à la coprécipitation décrite à la partie III.1.1.1. Nous avons simplement fait nos premiers tests en déposant des gouttes sur des wafers de silicium et les avons laissé s'évaporer à température ambiante. La première solution, trop concentrée, conduisait à des précipités d'épaisseur et de rugosité trop importantes (Fig. III.10). Une deuxième série d'évaporations a été réalisée avec une solution 200 fois plus diluée. Les dépôts étaient beaucoup moins épais mais très épars (Fig. III.11). Nous nous sommes rendus à l'évidence que nous n'arriverions pas de la sorte à faire des dépôts minces d'épaisseur homogène, recouvrant toute la surface des échantillons. N'ayant

pas l'équipement approprié, ni même une réelle expérience dans l'élaboration de couche mince par coprécipitation, nous avons rapidement abandonné cette piste.

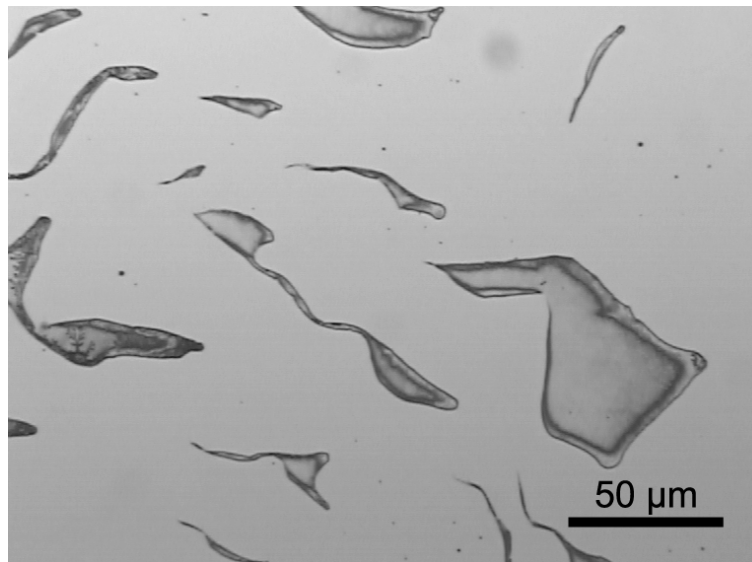


**Fig. III.9.** Echantillon de  $NdPO_4$  recuit à  $1300^\circ C$  pendant 24 h en contact avec une pastille de poudre de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  frittée (cliché de microscope optique en réflexion, converti en niveaux de gris). La zone cerclée représente la zone de contact. Elle est ponctuelle (ce n'est pas dû à une trop petite taille de la pastille car elle faisait 4 mm de diamètre) et rugueuse.



**Fig. III.10.** Dépôt sur wafer de silicium par évaporation d'une goutte de solution de  $Pb_{0.5}Th_{0.5}PO_4$  concentrée à environ  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (clichés de loupe binoculaire). La photo (b) est un zoom dans la partie centrale de la photo (a). Le dépôt est très épais, très rugueux et n'est pas homogène.





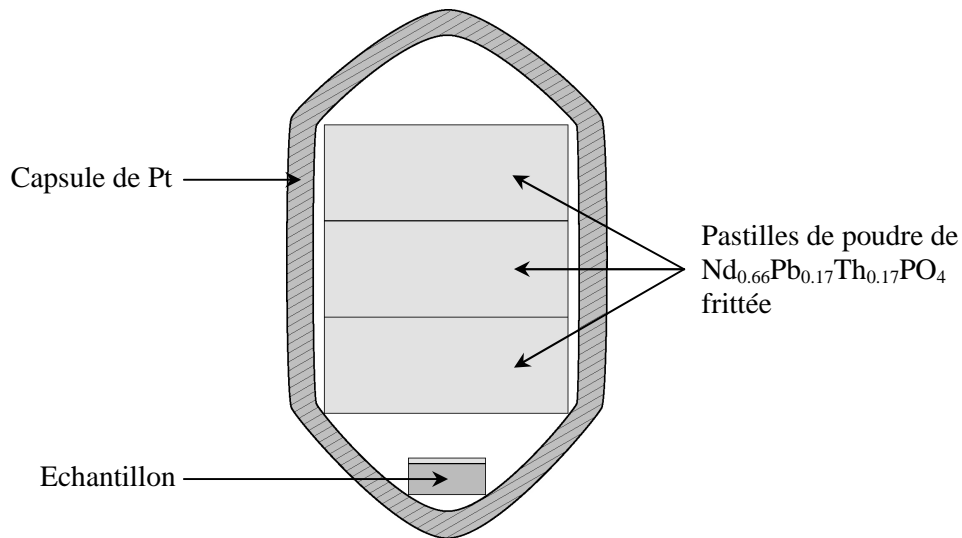
**Fig. III.11.** Dépôt sur wafer de silicium par évaporation d'une goutte de solution de  $\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$  concentrée à environ  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (cliché de microscope optique en réflexion, converti en niveaux de gris). Le dépôt est bien moins épais que celui montré à la Fig. III.10, il semble aussi d'épaisseur relativement constante, mais est loin d'être continu sur toute la surface.

Finalement, afin d'éviter la perte de plomb de la couche mince de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  au cours des recuits dans l'air, nous avons envisagé de faire l'expérience « inverse » à celle initialement proposée, à savoir la diffusion d'un dépôt mince de  $\text{NdPO}_4$  dans un cristal de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ . Le dépôt mince de  $\text{NdPO}_4$  est bien plus simple à mettre en œuvre que celui de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  car il n'implique que deux cations au lieu de quatre, ce qui diminue les problèmes de déposition préférentielle. Et le recuit d'un tel dépôt est moins problématique car il ne contient pas de plomb. Mais le problème ici se situe au niveau des substrats. Les cristaux de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  que nous avons réussi à synthétiser (partie IV.1.2) sont trop fragiles pour être manipulés et trop petits pour être analysés dans de bonnes conditions.

#### **III.1.4. Recuits de diffusion**

La capsule de platine est fabriquée à partir d'un tube de platine d'environ 4 mm de diamètre. On y découpe une longueur d'environ 1 cm que l'on ferme à une extrémité en la pinçant avant de la souder. On place l'échantillon (parfois plusieurs) au fond de la capsule dans les plis du pinçage. Les pastilles de poudre de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  frittée, « stabilisatrices » de la couche mince, sont empilées par-dessus de sorte qu'elles remplissent la capsule une fois

l'autre extrémité pincée et soudée (Fig. III.12). Le diamètre des pastilles n'est que légèrement inférieur au diamètre intérieur du tube ce qui réduit leurs possibilités de mouvement dans la capsule. Durant tout le processus de remplissage et d'enfournage, la capsule est maintenue verticale pour éviter que les échantillons ne viennent en contact avec les pastilles. Ceci proscrit toute diffusion des pastilles vers l'échantillon.



**Fig. III.12.** Schéma d'une capsule de recuit.

Nous avons utilisé un four Pyrox VG30 dont les éléments chauffants, en chromite de lanthane, sont horizontalement répartis autour d'un tube en alumine dans lequel on vient glisser la capsule. Sur les 5 cm au centre du four le gradient de température ne dépasse pas  $0,5^\circ C/cm$ . La température a été contrôlée avec un thermocouple Pt / Pt-10%Rh placé au plus près de la capsule ( $<5$  mm). Dans ces conditions, nous estimons que l'incertitude maximum sur la température est de  $5^\circ C$ . La température est pilotée par un régulateur dans lequel on programme la séquence complète de recuit. Un programme de température typique consiste en une rampe de montée, un plateau et la coupure. Les montées en température sont en général linéaires et de l'ordre de  $10^\circ C/min$ . Il ne faut pas qu'elles soient trop fortes, pour ne pas détériorer les éléments chauffants, ni trop faibles, pour que leurs contributions à la diffusion ne soient trop importantes. La montée en température, mais aussi la descente, a pour effet de rallonger la durée de diffusion effective par rapport à la durée du plateau. Lasaga (1983) a introduit le concept de temps compressé, c'est-à-dire le temps effectif  $t'$  de diffusion à une température  $T_0$  référence pour une histoire thermique  $T(\tau)$  quelconque :

$$t' = \int_0^t \exp\left(\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T(\tau)}\right)\right) d\tau$$

où  $E$  est l'énergie d'activation et  $R$  la constante des gaz parfaits. Dans notre cas,  $T_0$  est la température du plateau. On intègre l'expression entre le moment où la température commence à être élevée ( $\tau = 0$ ) et le moment où elle est suffisamment basse ( $\tau = t$ ). Cette température limite n'a pas besoin d'être précise car, comme le coefficient de diffusion dépend exponentiellement de la température, seuls les instants de la montée et de la descente où la température est très proche de la température du plateau contribuent à la diffusion. Il faut donc juste que la température limite soit bien inférieure à la température du plateau, par exemple  $500^\circ\text{C}$  pour un plateau supérieur à  $1200^\circ\text{C}$ . Le temps  $t'$  est alors la durée effective de diffusion à la température de plateau. Il a été calculé pour chaque recuit. Ce calcul requiert la connaissance de l'énergie d'activation, paramètre que nous cherchons précisément à déterminer par ces expériences. Nous avons fait les premières corrections de temps de recuit en prenant  $E = 400 \text{ kJ mol}^{-1}$ , valeur arbitraire qui nous semblait raisonnable et qui finalement s'est avérée proche de la valeur mesurée. Les corrections de temps recuits ne sont utiles que pour les plus courts, où les temps de montée et de descente en température sont équivalents voire supérieurs à la durée de plateau. Mais même dans ces cas les temps effectifs de recuit ne sont rallongés que d'une dizaine de pourcents par rapport à la durée du plateau. Cette correction est systématiquement faite mais n'est pas pour autant indispensable, car les incertitudes relatives sur les coefficients de diffusion mesurés sont largement supérieures à la dizaine de pourcents.

## III.2. Résultats

### III.2.1. Epaisseur de la couche mince

Les épaisseurs des couches minces ont été principalement déterminées après pulvérisation radiofréquence sur témoins de silicium. Nous avons aussi parfois mesuré les épaisseurs à l'aide de la RBS, sur témoins de silicium et sur cristaux (Tab. III.6).

Technique	Dektak	Dektak	RBS	RBS	RBS	RBS
Echantillon	Témoin 14	Témoin 15	Témoin 8	Nd4M5-13	Nd4M5-7	Nd4M5-11
Mesures (nm)	81	70	72	83	77	73
	73	75				
	77	78				
	74	88				
		89				

**Tab. III.6.** Mesures d'épaisseurs de la couche mince déposée lors de la pulvérisation n°2. Les trois premières colonnes sont des mesures sur témoins de silicium et les trois dernières sur cristaux. Toutes les mesures ont été réalisées en sortie de pulvérisation, à part pour le dernier échantillon (Nd4M5-11) qui a été en plus recuit à 1200°C pendant quelques minutes.

Comme l'illustrent les mesures d'épaisseurs sur les témoins de siliciums 14 et 15 de la pulvérisation n°2, il existe une certaine dispersion des valeurs. Cette dispersion est peut être simplement due à du bruit de mesure (même si le profilomètre est précis à moins de 1 nm, une mauvaise qualité de la « marche » de la couche mince doit pouvoir engendrer des déviations dans les mesures). Mais cela peut tout aussi bien être dû à des différences réelles d'épaisseur. Toutefois, la dispersion est suffisamment faible pour être acceptable telle quelle. On peut raisonnablement accepter que ces deux témoins aient la même épaisseur. L'analyse RBS du témoin de silicium 8 et des cristaux, non recuits et recuit, donne des épaisseurs compatibles. Les mesures au profilomètre mécanique et en RBS sont en bon accord. Pour chaque pulvérisation, nous avons donc estimé une valeur moyenne d'épaisseur de la couche mince en prenant la moyenne de toutes les mesures d'épaisseurs, quelque soient la technique et l'échantillon. Ainsi, pour la pulvérisation n°2, l'épaisseur moyenne est de ~80 nm. Le Tab. III.7 regroupe les épaisseurs moyennes de toutes les pulvérisations. Afin d'avoir une idée de l'intervalle dans lequel l'épaisseur de la couche peut se trouver nous avons calculé le double de l'écart type. Quand il n'y a qu'une seule mesure, et que donc le calcul d'écart type n'est pas possible, nous avons pris 20% de la mesure, car c'est en général à peu près l'erreur que donne le double de l'écart type.

Pulvérisation	Épaisseur moyenne (nm)	$2\sigma$ (nm)
1	120	25
2	80	15
3	75	10
4	85	20
5	100	15
6	-	-
7	55	10
8	60	20
9	65	15

**Tab. III.7.** Moyennes et doubles des écart-types des épaisseurs des couches minces pour chaque pulvérisation. Aucune mesure d'épaisseur n'a été faite pour la pulvérisation n°6, car aucun échantillon issu de cette pulvérisation n'a été utilisé pour extraire les coefficients de diffusion.

### III.2.2. Composition de la couche mince

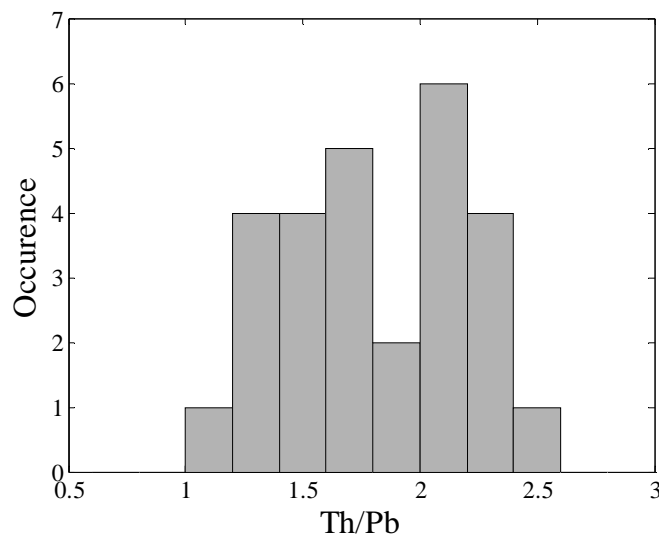
#### III.2.2.1. Après pulvérisation radiofréquence

Les compositions des couches minces diffèrent très souvent de celle de la poudre pulvérisée (Tab. III.8). Les teneurs en phosphore et en néodyme sont toujours correctes, mais celles en plomb et en thorium sont souvent déviantes.

	Témoin 14	Témoin 15	Attendu
wt% Si	78.2	76.0	-
wt% P	1.87	2.22	-
wt% Nd	6.75	7.39	-
wt% Pb	1.68	2.58	-
wt% Th	2.91	2.95	-
wt% O	4.07	4.70	-
Total	95.5	95.8	-
$X_{\text{P}}$	0.47	0.48	0.50
$X_{\text{Nd}}$	0.37	0.35	0.33
$X_{\text{Pb}}$	0.064	0.084	0.085
$X_{\text{Th}}$	0.098	0.086	0.085
Th/Pb	1.54	1.02	1.00

**Tab. III.8.** Compositions de deux témoins de silicium couverts par la pulvérisation n°2 (analyse à la microsonde électronique). En plus des pourcentages en poids des éléments, sont données les fractions atomiques des cations ( $X_{\text{Cation}} = \text{Cation}/(\text{P}+\text{Nd}+\text{Pb}+\text{Th})$ ) et le rapport Th/Pb des couches minces. L'oxygène n'a pas été mesuré mais calculé par stœchiométrie en considérant les cations de la couche mince présents sous forme d'oxydes  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  et  $\text{ThO}_2$  et le Si sous forme métal. La colonne « Attendu » donne les valeurs attendues pour  $\text{Nd}_{0,66}\text{Th}_{0,17}\text{Pb}_{0,17}\text{PO}_4$ .

Les analyses à la microsonde électronique des couches minces sur témoins de silicium ne bouclent pas parfaitement à 100% car l'oxygène est sur-stœchiométrique. Ce phénomène est couramment observé dans les dépôts par pulvérisation radiofréquence (e.g. Bějina, 1995) et ne peut pas être dû à l'oxydation de surface de nos wafers de silicium qui est très limitée (moins de 1 wt% d'oxygène dans le volume analysé sous la surface). Pour boucler à 100%, il faudrait doubler la quantité d'oxygène, ce qui veut dire que le dépôt contiendrait deux fois plus d'oxygène que s'il était simplement composé des oxydes rentrés dans le programme d'analyse. Ceci peut être expliqué par la réduction de la poudre cible durant la pulvérisation. Cela n'a pas été vérifié ici mais a déjà été observé (Bějina, 1995). Les deux témoins de silicium présentés dans le Tab. III.8 sont issus de la même pulvérisation. La différence entre leurs rapports Th/Pb illustre la dispersion en composition que l'on observe pour des échantillons dans des positions différentes dans l'appareil. La dispersion existe aussi d'une pulvérisation à l'autre, même si les réglages sont proches. Les rapports Th/Pb sont souvent supérieurs à 1 mais toujours inférieurs à 3 (Fig. III.13).



**Fig. III.13.** Histogramme des rapports Th/Pb des couches minces sur témoins de silicium après pulvérisation radiofréquence (toutes pulvérisations confondues, analyses à la microsonde électronique).

#### III.2.2.2. Après recuit

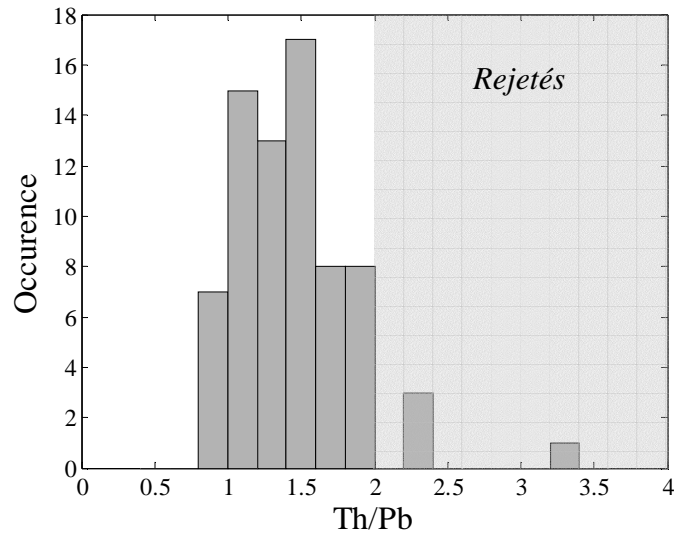
Les compositions des couches minces après recuits ont les mêmes caractéristiques qu'avant recuit : teneurs en phosphore et en néodyme correctes mais teneurs en plomb et en thorium

déviantes (Tab. III.9). Le total des analyses à la microsonde électronique des couches minces sur témoins de silicium est loin de boucler à 100%. Cela ne peut pas être attribué à la sur-stoechiométrie en oxygène de la couche mince qui disparaît au cours des recuits (Béjina, 1995). Cette sur-concentration en oxygène provient de l'oxydation des substrats de silicium au cours du recuit. En effet nous avons observé ce phénomène lors de recuits, dans les mêmes conditions, de wafers de silicium non couverts. Leurs analyses à la microsonde électronique, avec un programme où le silicium est considéré métal, ne sortent que du silicium mais bouclent entre 60 et 80%. Il y a donc entre 20 et 40 wt% d'oxygène dans le volume analysé par la sonde. Si on considère que l'oxydation des substrats de silicium couverts par la couche mince après recuit est identique à celle des substrats non couverts, alors il devrait y avoir entre 15 et 35% d'oxygène provenant des substrats oxydés (en considérant environ 55 wt% de silicium dans le volume analysé). Cette quantité ajoutée aux totaux permettrait de boucler les analyses à 100%.

	Témoin 14	Témoin 15	Poudre
wt% Si	53.7	56.1	-
wt% P	2.05	2.49	-
wt% Nd	6.40	8.21	-
wt% Pb	1.43	1.41	-
wt% Th	3.06	3.68	-
wt% O	4.25	5.20	-
Total	70.9	77.1	-
$X_P$	0.51	0.50	0.50
$X_{Nd}$	0.34	0.36	0.33
$X_{Pb}$	0.053	0.042	0.085
$X_{Th}$	0.101	0.099	0.085
Th/Pb	1.91	2.33	1.00

**Tab. III.9.** Composition des deux témoins de silicium présentés dans le Tab. III.8 mais ici après recuit à 1300°C pendant environ 1 j. Ce tableau est construit identiquement au Tab. III.8.

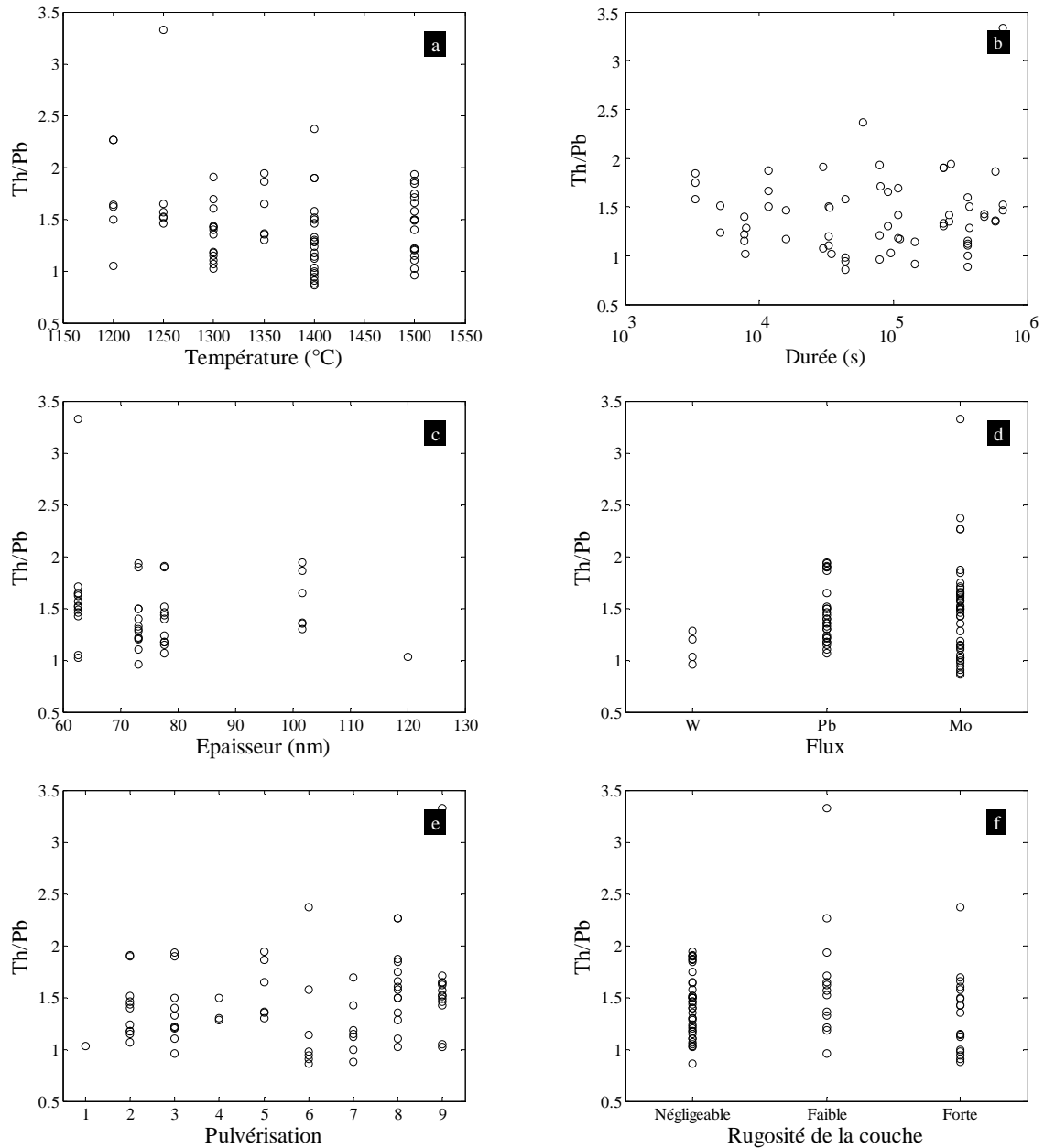
Si on compare les rapports Th/Pb des témoins de silicium 14 et 15 de la pulvérisation n°2 avant (Tab. III.8) et après recuit (Tab. III.9), on voit qu'ils ont augmenté. Si on considère que la quantité de thorium ne change pas au cours des recuits, car c'est un élément très réfractaire, alors cette variation est due à une perte de plomb. La disparité des rapports Th/Pb des couches minces des témoins de silicium après pulvérisation se retrouve aussi dans les couches minces sur cristaux après recuits et s'étale d'environ 1 à 3, avec une majorité comprise entre 1 et 1.5 (Fig. III.14).



**Fig. III.14.** Histogramme des rapports Th/Pb des couches minces sur cristaux de  $\text{NdPO}_4$  après recuits (tous recuits confondus, analyses à la microsonde électronique). Les échantillons avec des rapports Th/Pb > 2 ont été rejetés.

Nous n'avons pas trouvé de corrélations entre les rapports Th/Pb et nos paramètres expérimentaux (Fig. III.15). Le rapport Th/Pb semble indépendant (a) de la température au moins sur l'intervalle des recuits, c'est-à-dire de 1200 à 1500°C; (b) de la durée de recuit; (c) de l'épaisseur du dépôt; (d) du flux utilisé pour synthétiser les cristaux; (e) de la pulvérisation, ce qui montre que les faibles variations des paramètres de pulvérisation n'affectent pas significativement la composition des couches minces; (f) de la rugosité de la couche après recuit (partie III.2.3.2). Les rapports Th/Pb sont essentiellement compris entre 1 et 2, et la plupart du temps inférieurs à 1.5. Nous avons rejeté tous les échantillons dont le rapport Th/Pb après recuit est supérieur à 2. Il y a deux raisons à cela : (1) avoir des couches minces dont la composition reste raisonnablement proche de celle de la poudre cible et (2) une trop grande quantité de thorium peut gêner l'extraction des coefficients de diffusion du plomb sur les spectres RBS. La valeur limite de 2 est purement arbitraire, un compromis pour ne pas rejeter trop d'échantillons.





**Fig. III.15.** Rapports *Th/Pb* des couches minces sur cristaux de  $NdPO_4$  après recuit en fonction (a) de la température de recuit, (b) de la durée de recuit, (c) de l'épaisseur du dépôt, (d) du flux utilisé pour synthétiser les cristaux, (e) de la pulvérisation à l'origine de la couche mince, (f) de la rugosité de la couche mince après recuit (partie III.2.3.2).

Pour chaque analyse à la microsonde électronique, le logiciel d'acquisition donne un intervalle de confiance qui varie bien sûr en fonction, entre autres, de l'élément dosé, de sa concentration dans la matrice et du temps de comptage. Les analyses à la microsonde électronique exposées ici sont toujours la moyenne de plusieurs pointages (environ 3 à 10). Les erreurs ne sont donc pas identiques d'un résultat à l'autre mais, de façon générale, les intervalles de confiance à 95% sur les rapports *Th/Pb* sont compris entre 10 et 20% de la mesure.

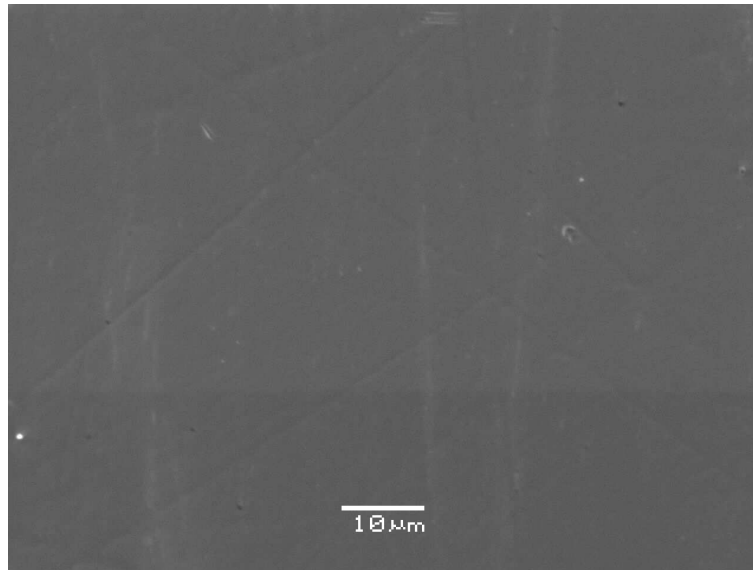
### III.2.3. Morphologie de la couche mince

La solution de l'équation de la diffusion que nous utilisons pour modéliser les profils de diffusion est unidimensionnelle (Eq. I.10). Elle suppose que le substrat est plan et que la couche mince est d'épaisseur constante. Même si une autre solution pourrait être adoptée, il est évident que les analyses seront d'autant plus facilement traitables et interprétables que nos échantillons auront une géométrie simple. Nous devons donc contrôler que les interfaces de nos échantillons ne soient pas rugueuses.

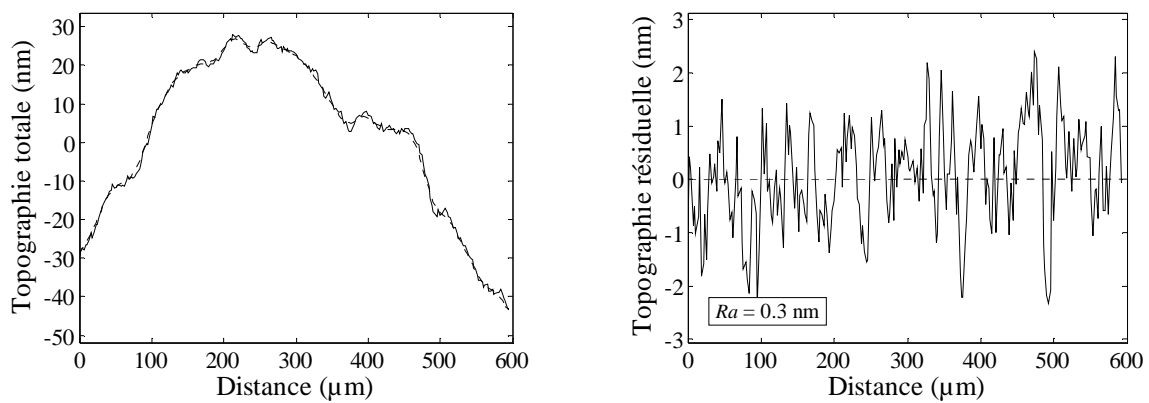
Après polissage, les surfaces des cristaux sont planes, à deux exceptions près. Premièrement, le polissage produit des surfaces légèrement bombées (les bords des échantillons sont plus rapidement abrasés). Ceci constitue une rugosité à grande longueur d'onde et ne pose aucun problème car le gradient est faible (quelques micromètres pour une longueur d'échantillon d'environ 1 mm) et essentiellement localisé sur les bords de l'échantillon alors que les analyses sont effectuées au centre. Deuxièmement, il subsiste toujours quelques rayures après polissage. Mais leur nombre et leur taille sont suffisamment limités pour avoir un impact négligeable. La rugosité de surface des cristaux est négligeable. L'analyse de la topographie de surface des échantillons révèle donc essentiellement les variations d'épaisseur des couches minces.

#### III.2.3.1. Après pulvérisation radiofréquence

A l'image de la surface de l'échantillon Nd5M8-22, la couche mince n'est pas rugueuse après pulvérisation radiofréquence (Fig. III.16). Seules quelques rayures sont discernables. L'analyse de la topographie de cet échantillon à l'interféromètre optique confirme que la rugosité est très faible. Après soustraction de la topographie à grandes longueurs d'ondes, celle qui relève du substrat, le profil résiduel présente une rugosité moyenne ( $Ra$ ) très faible, inférieure au nanomètre (Fig. III.17).



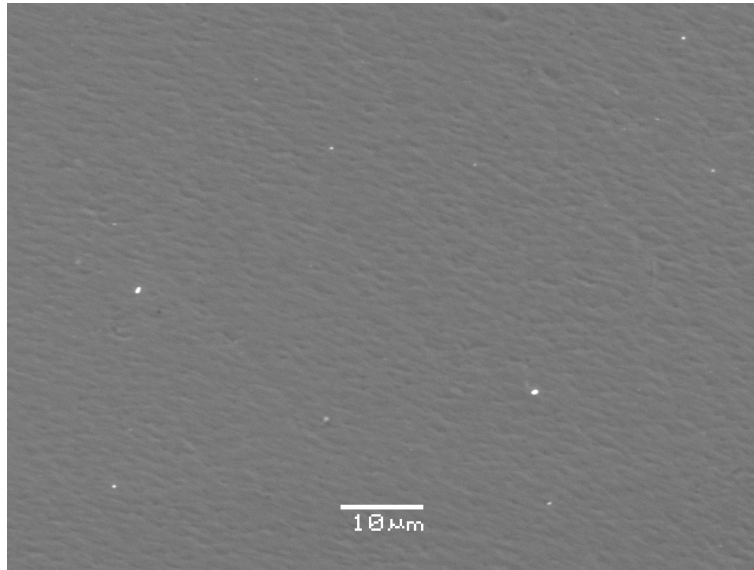
**Fig. III.16.** Surface de l'échantillon Nd5M8-22 après pulvérisation radiofréquence (image MEB en électrons secondaires).



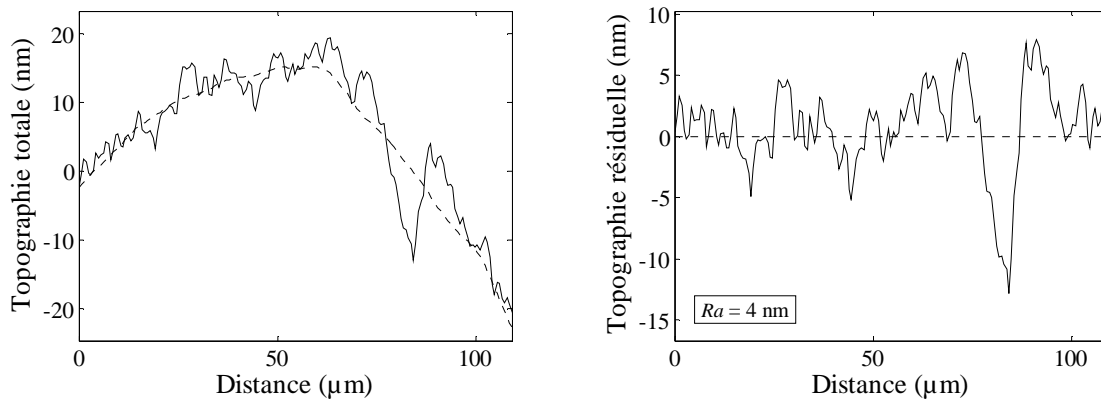
**Fig. III.17.** Topographie de la surface de l'échantillon Nd5M8-22 après pulvérisation radiofréquence (interférométrie optique). Ce profil a été réalisé au centre de l'échantillon. La plus grosse contribution est le bombement de la surface du substrat provoqué par le polissage. Après suppression de cette topographie (modélisée par une moyenne mobile sur 30  $\mu m$ , figurée en tirets), le profil résiduel ne présente qu'une rugosité moyenne de 0.3 nm.

### III.2.3.2. Après recuit

La plupart des surfaces restent relativement lisses après recuit, comme pour l'échantillon Nd4M5-36 (recuit à 1400°C pendant ~4 j) (Fig. III.18). La rugosité moyenne de la surface de cet échantillon ne représente pas plus de 5% de l'épaisseur de la couche mince :  $Ra = 4$  nm pour  $h \sim 85$  nm (Fig. III.19).



**Fig. III.18.** Surface de l'échantillon Nd4M5-36 après recuit (image MEB en électrons secondaires).



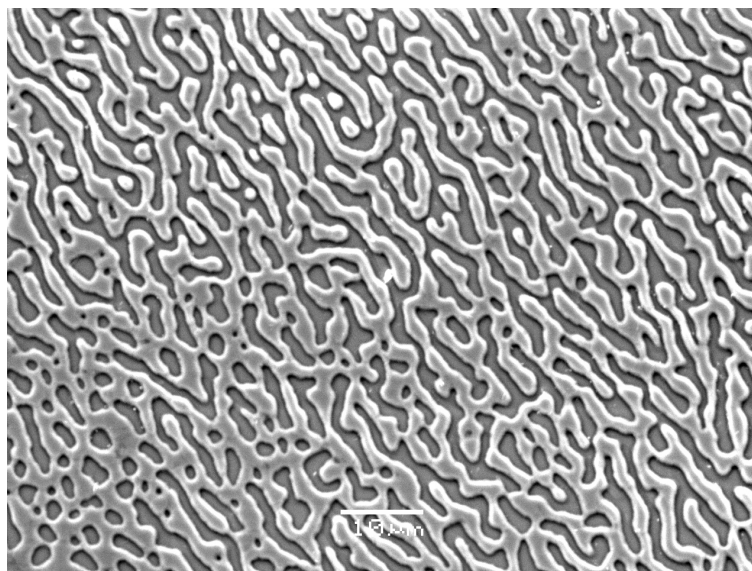
**Fig. III.19.** Topographie de la surface de l'échantillon Nd4M5-36 après recuit (interférométrie optique). Ce profil a été réalisé au centre de l'échantillon. Après suppression de la topographie du substrat (modélisée par une moyenne mobile sur 30  $\mu m$ , figurée en tirets), le profil résiduel présente une rugosité moyenne de 4 nm.

Il faut rappeler que le profilomètre 3D que nous avons utilisé moyenne la topographie sur un pixel de 0.7  $\mu m$  de côté. Toutefois, les images à très forts grossissements ne mettent pas en évidence de rugosité pour des longueurs d'ondes inférieures au micromètre (Fig. III.20).

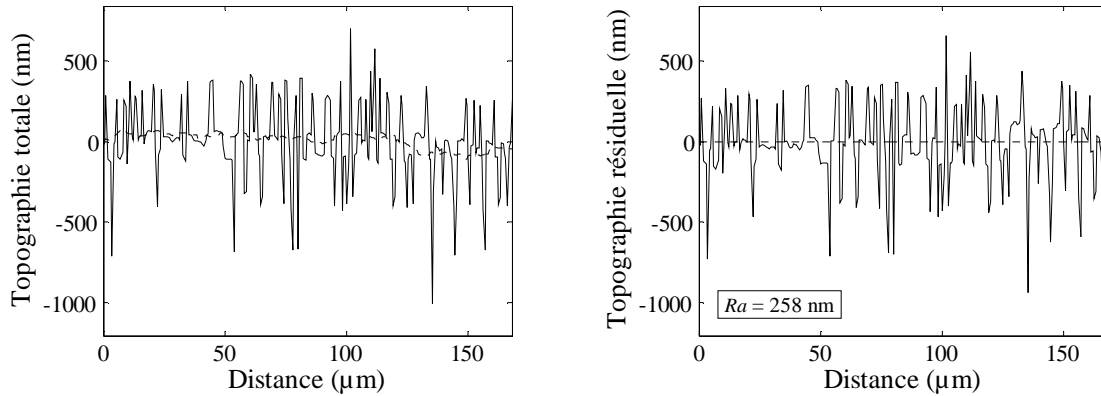


**Fig. III.20.** Zoom sur la surface l'échantillon Nd4M5-36 après recuit (image MEB-FEG en électrons secondaires). Aucune rugosité n'est visible. La granulosité de l'image vient du dépôt de métallisation au platine. L'impureté a été prise pour indiquer que la mise au point est bonne.

Une rugosité très forte peut se développer sur certains échantillons. Dans le cas de l'échantillon Nd5M8-13 (recuit à 1300°C pendant ~4 j), la couche mince ne mouille pas tout le cristal (Fig. III.21) et la rugosité moyenne,  $Ra = 258 \text{ nm}$ , est bien supérieure à l'épaisseur de la couche après pulvérisation, ~55 nm (Fig. III.22).

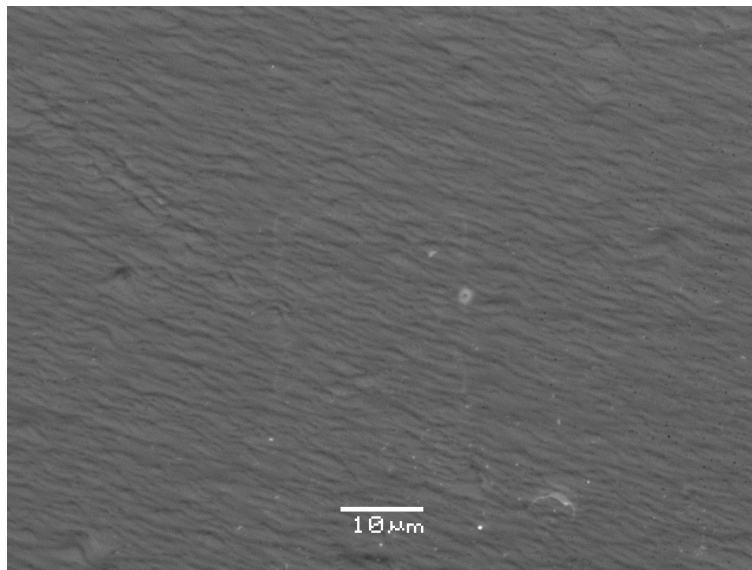


**Fig. III.21.** Surface de l'échantillon Nd5M8-13 après recuit (image MEB en électrons secondaires). La couche mince s'est complètement réorganisée au cours du recuit et ne mouille plus complètement le substrat.

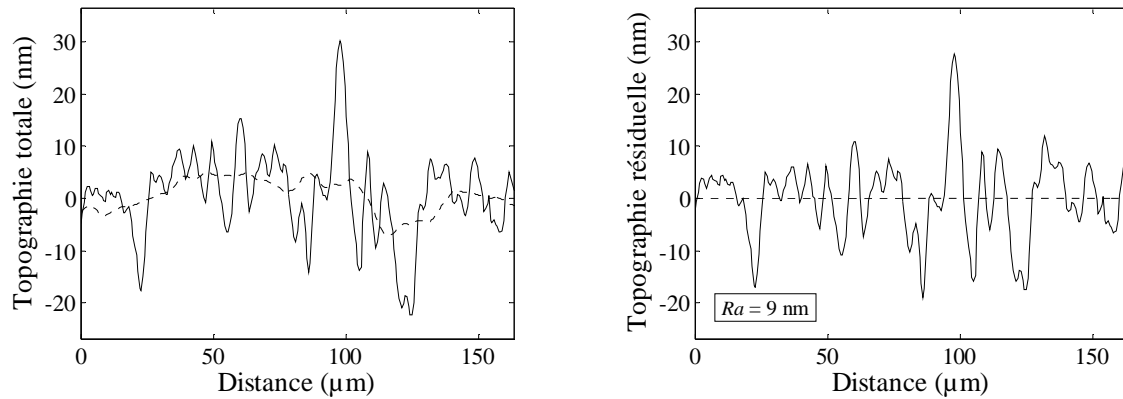


**Fig. III.22.** Topographie de la surface de l'échantillon Nd5M8-13 après recuit (interférométrie optique). Ce profil a été réalisé au centre de l'échantillon. Après suppression de la topographie du substrat (modélisée par une moyenne mobile sur  $30 \mu\text{m}$ , figurée en tirets), le profil résiduel présente une très forte rugosité moyenne de 258 nm.

Certains échantillons présentent des rugosités intermédiaires. L'échantillon Nd1M1-19, comme tous ces échantillons, présente une surface « ondulée » (Fig. III.23). Ce type de surface se voit bien au MEB mais se devine aussi au microscope optique. Avec  $Ra = 9 \text{ nm}$  et  $h \sim 75 \text{ nm}$ , la rugosité moyenne de cet échantillon n'excède cependant pas 15% de l'épaisseur de la couche, ce qui reste relativement faible (Fig. III.24). La surface de ces échantillons ondule avec des longueurs d'ondes de l'ordre du micromètre et des amplitudes de la dizaine de nanomètres. La couche mince reste continue sur la surface du substrat.

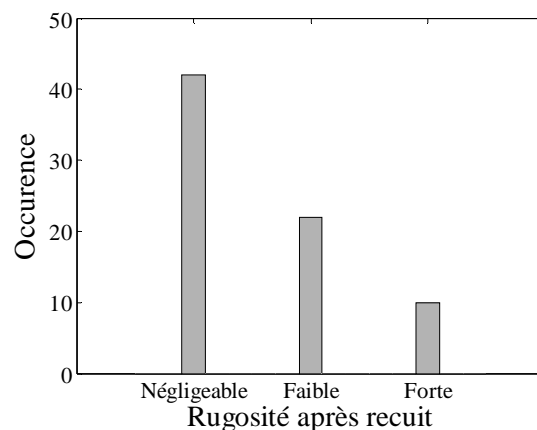


**Fig. III.23.** Surface de l'échantillon Nd1M1-19 après recuit (image MEB en électrons secondaires).



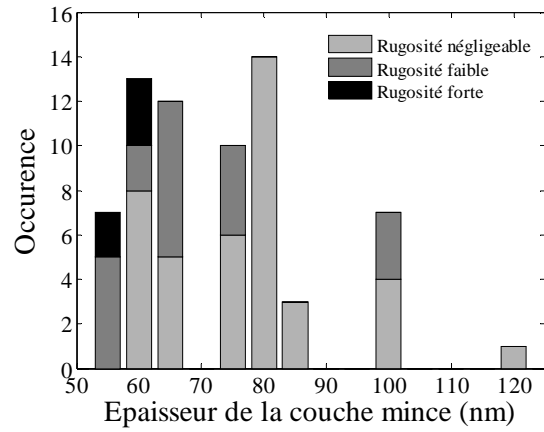
**Fig. III.24.** Topographie de la surface de l'échantillon Nd1M1-19 après recuit (interférométrie optique). Ce profil a été réalisé au centre de l'échantillon. Après suppression de la topographie du substrat (modélisée par une moyenne mobile sur 30 µm, figurée en tirets), le profil résiduel présente une rugosité moyenne de 9 nm.

Même si ces investigations n'ont pas été réalisées sur tous les échantillons, elles nous ont permis d'apprendre à reconnaître les différents types de rugosité au microscope optique. Nous avons créé trois classes de rugosité : « négligeable », « faible » et « forte », illustrées ici par les surfaces des échantillons Nd4M5-36, Nd1M1-19 et Nd5M8-13 respectivement. Les échantillons appartenant à la première et deuxième classe ont été conservés pour extraire les coefficients de diffusion. Ceux de la troisième, c'est-à-dire ceux présentant une rugosité trop forte, ont été systématiquement rejetés. La proportion des diverses classes est illustrée à la Fig. III.25.



**Fig. III.25.** Histogramme des différents types de rugosité après recuit.

L'amplitude de la rugosité de surface semble être corrélée avec l'épaisseur de la couche mince : plus l'épaisseur est faible, plus l'amplitude de la rugosité augmente (Fig. III.26).



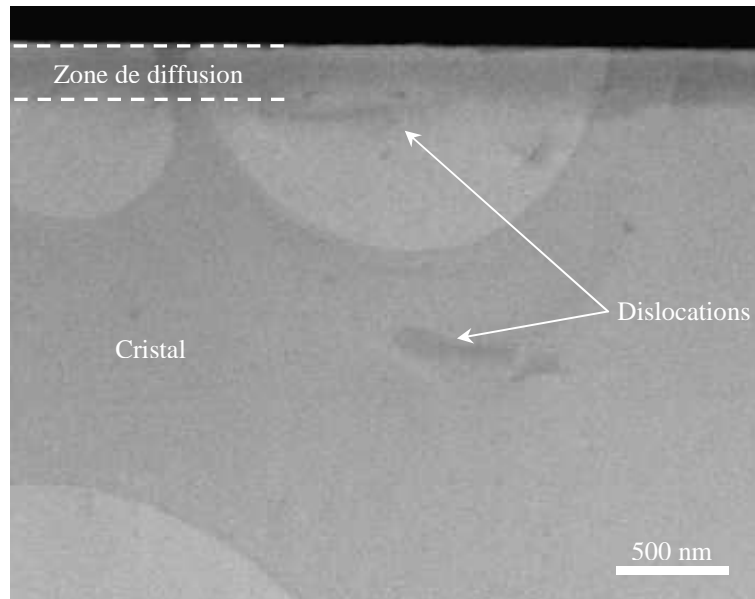
**Fig. III.26.** Diagramme des différents types de rugosité après recuit en fonction des épaisseurs de couche mince.



### III.2.4. Structure de la couche mince

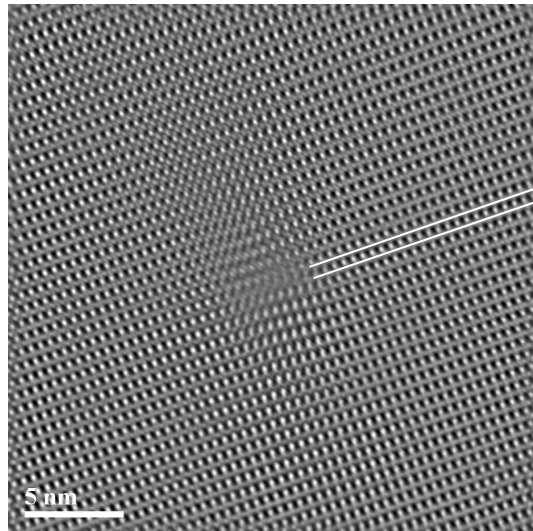
#### III.2.4.1. MET

Très peu de défauts structuraux peuvent être mis en évidence dans la zone de diffusion : pas de joints de grains, juste quelques dislocations (Fig. III.27). Le front de diffusion est plat, ce qui montre qu'aucun défaut bidimensionnel n'a influencé significativement la diffusion.

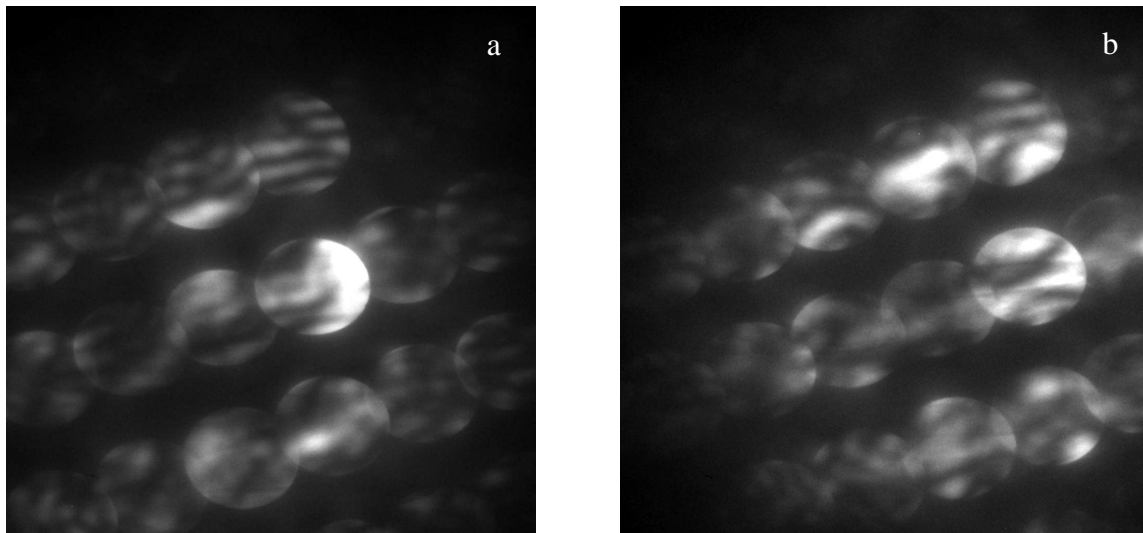


**Fig. III.27.** Image en champ clair de la feuille découpée dans l'échantillon Nd1M1-5 (recuit à 1400°C pendant ~1 j). La zone de diffusion est plus sombre que le cœur du cristal car le plomb et le thorium ont des numéros atomiques supérieurs à celui du néodyme (les zones plus lumineuses, de forme arrondie, sont les trous dans la membrane de carbone sur laquelle repose l'échantillon). Les seuls défauts « visibles » sont des dislocations, en nombre toutefois limité. On remarquera que la surface de cet échantillon est bien plane, ce qui est en accord avec notre observation au microscope optique qui nous a conduit à classer sa rugosité comme « négligeable ».

La couche mince est complètement cristallisée (Fig. III.28). Les investigations CBED révèlent que couche diffusante et substrat ont une structure et une orientation proches (Fig. III.29). La couche mince cristallise donc par épitaxie sur les substrats cristallins au cours des recuits.



**Fig. III.28.** Image en haute résolution après lissage dans la zone diffusante de l'échantillon Nd1M1-5 (HRTEM, axe de zone inconnu). Les deux traits encadrent une dislocation coin dont le cœur se trouve au centre de l'image.

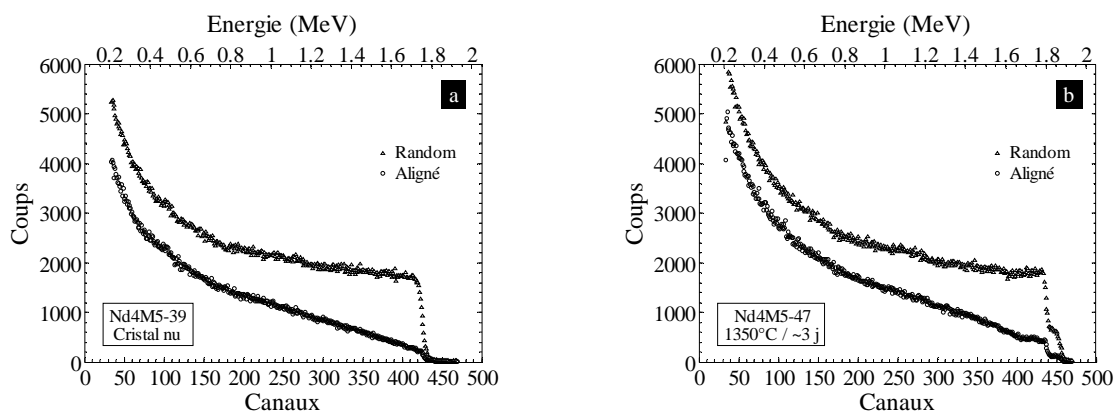


**Fig. III.29.** Clichés de diffraction CBED dans (a) le substrat et (b) la couche diffusante de l'échantillon Nd1M1-5 (axe de zone inconnu). Dans les deux cas les disques de diffraction présentent les mêmes orientations et espacements. Couche diffusante et substrat ont donc une structure et une orientation proches.

#### III.2.4.2. RBS

Nous n'avons jamais réussi à canaliser le faisceau dans la couche mince des échantillons non recuits. Le dépôt est donc initialement amorphe, comme cela est toujours constaté avec notre pulvérisateur radiofréquence (e.g. Béjina, 1995). Par contre, à haute température, la couche est cristallisée car les spectres RBS des échantillons recuits présentent systématiquement des

déformations dues à la canalisation. Nous avons aussi observé de la canalisation sur un échantillon test recuit à 1200°C pendant seulement quelques minutes. La couche mince doit donc cristalliser rapidement, bien avant le plateau de recuit, au cours de la montée en température. Nous avons effectué une brève analyse en canalisation de deux échantillons, le premier ayant été couvert puis recuit et le deuxième étant nu. La Fig. III.30 reporte les spectres obtenus le faisceau aligné dans la direction [-101] et dans une direction de non-canalisation (« random »). La chute de rendement des spectres « alignés » est décroissante avec l'énergie, c'est-à-dire qu'elle est plus forte proche de la surface et décroît progressivement vers la profondeur. Ceci est la conséquence de la défocalisation du faisceau par interactions inélastiques avec les nuages électroniques. Globalement, la chute de rendement est similaire pour les deux échantillons. Toutefois, elle est un peu moins prononcée dans le cas de l'échantillon couvert puis recuit, ce qui signifie que le réseau de la couche mince n'est pas parfaitement identique à celui du cristal.



**Fig. III.30.** Comparaison de la canalisation le long de l'axe [-101] entre l'échantillon Nd4M5-39 (non couvert) et l'échantillon Nd4M5-47 (couvert puis recuit à 1350°C pendant ~3 j).

### III.2.5. Extraction des diffusivités

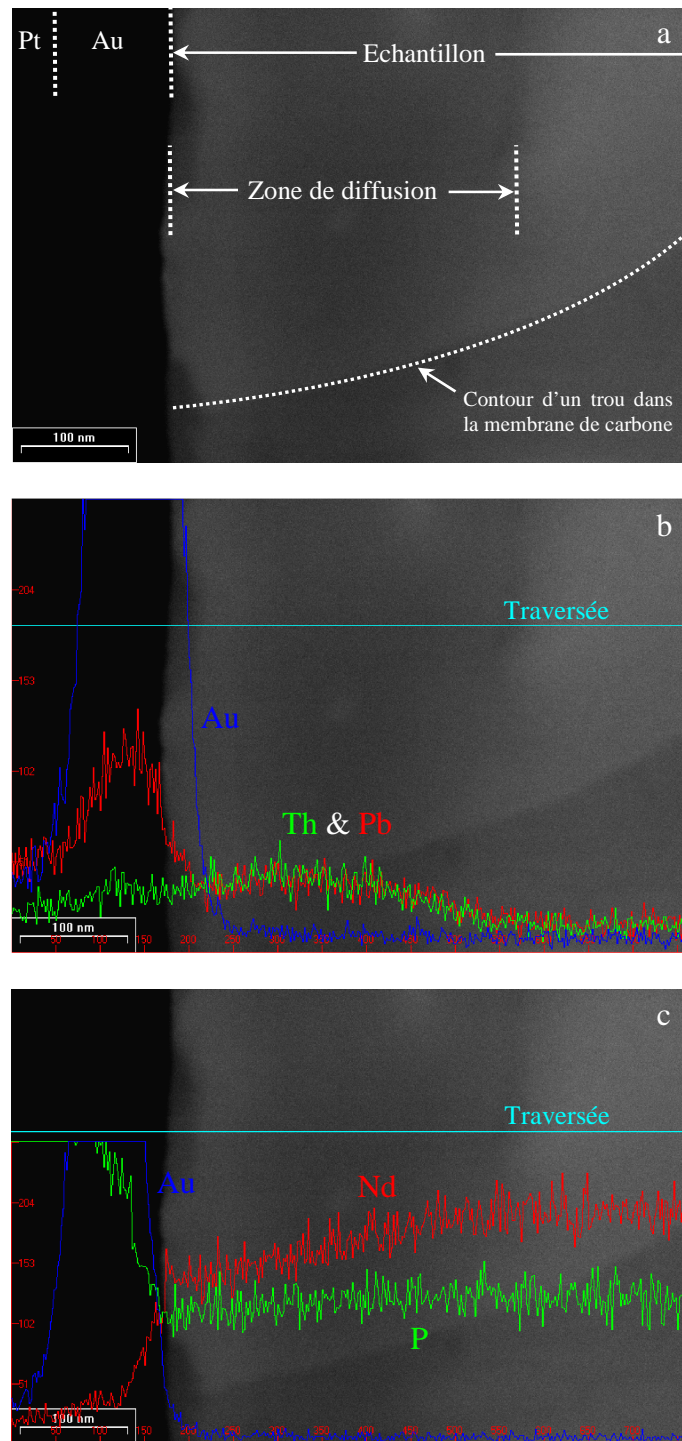
#### III.2.5.1. MET

##### III.2.5.1.1. Modélisation

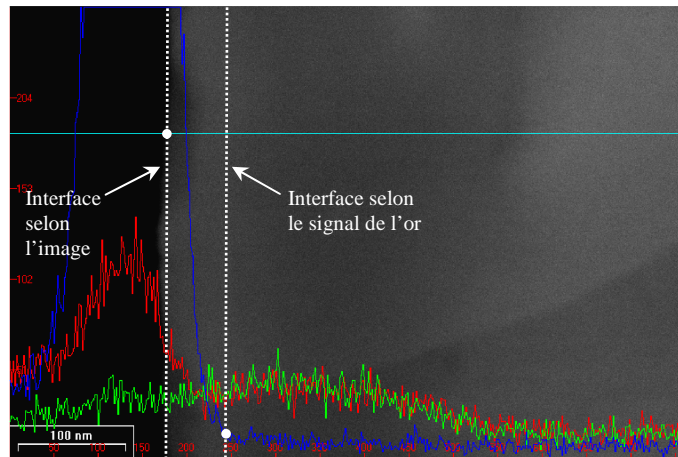
Pour illustrer l'extraction des diffusivités des profils MET-EDX, nous nous concentrerons sur la traversée n°3 que nous avons effectuée dans la feuille découpée dans l'échantillon Nd1M1-

5 (recuit à 1400°C pendant ~1 j). Cet échantillon comporte à sa surface d'abord une couche d'or métallisante, puis la couche de platine déposée pour l'abrasion FIB. La Fig. III.31 représente les images en champ clair de l'échantillon sur lesquelles sont surimposés les profils EDX mesurés le long de la traversée (cette traversée a été réalisée en 2 temps, car nous ne pouvions analyser que trois éléments simultanément).

La surface de l'échantillon se repère très bien sur l'image car il y a un fort contraste entre l'échantillon et la couche d'or : cette couche apparaît noire car de numéro atomique moyen plus grand que l'échantillon. Le but étant de modéliser les profils de diffusion, il faut extraire les profils d'intensité provenant de l'échantillon, c'est-à-dire exclure les signaux provenant de la couche d'or. Pour ce faire, il faut repérer la surface de l'échantillon. Même si elle est précisément repérable sur l'image, une dérive de la feuille a pu se produire au cours de la traversée EDX et la position de la surface sur les profils d'intensité peut être décalée. C'est ce qu'on voit sur le premier passage où le plomb, le thorium et l'or ont été analysés (Fig. III.31b). Il faut donc retrouver la surface pour les signaux EDX. Or on voit que les signaux du plomb, du thorium, du néodyme et du phosphore ne chutent pas nettement dans la couche d'or et peuvent même, à l'image du plomb, être plus intenses. Cela est dû au fait que les atomes d'or émettent des rayons X d'énergies proches de ceux qui sont émis par les éléments de l'échantillon et sont détectés comme tels (par exemple la raie M de l'or est à 2.12 keV et celle du plomb est à 2.34 keV). De fait, les signaux artefacts en plomb, thorium, néodyme et phosphore dans la couche d'or sont du même ordre de grandeur que les signaux dans l'échantillon et il est difficile de les utiliser pour repérer l'interface couche d'or - échantillon. C'est pourquoi nous avons aussi analysé l'or, dont l'intensité varie plus fortement et plus nettement à l'interface. Lorsque le faisceau est proche de l'interface, le volume excité est à cheval sur l'interface et les rayons X émis proviennent à la fois de la couche d'or et de l'échantillon. Ceci explique que les discontinuités des signaux à l'interface ne soient pas parfaitement nettes. Cela s'observe sur l'or : la « montée » du signal se fait sur une distance d'environ 30 nm (Fig. III.32). Ceci donne une idée de la résolution sur la position :  $\pm 15$  nm. Alors, comment avons-nous repéré la surface ? Bien que nous considérons globalement toutes les informations de l'image et des signaux EDX, nous avons essentiellement utilisé le signal de l'or. L'interface est placée dans la zone de diminution d'intensité de l'or, plus ou moins approximativement en fonction des signaux des autres éléments (Fig. III.32).



**Fig. III.31.** Image en champ clair et profils EDX de la feuille découpée perpendiculairement à la surface de l'échantillon Nd1M1-5 (recuit à 1400°C pendant ~1 j). (a) L'image est centrée sur la zone de diffusion. L'interface couche d'or - échantillon, c'est-à-dire la surface de l'échantillon, se repère facilement grâce au contraste. On remarquera deux sources de contraste dans l'échantillon. Premièrement, la zone de diffusion est plus sombre car le plomb et le thorium ont des numéros atomiques supérieurs à celui du néodyme. Deuxièmement, on observe deux zones délimitées par un contour courbe. Ceci n'est pas le fait de l'échantillon, mais d'un trou dans la membrane de carbone sur laquelle il repose. Sur les images (b) et (c) sont reportés les profils EDX du plomb, du thorium, du néodyme, du phosphore et de l'or le long de la traversée n°3. L'échelle graduée verticale donne le nombre de coups. L'échelle graduée horizontale est à ignorer, la profondeur étant donnée par la barre d'échelle.



**Fig. III.32.** Cette figure correspond à la Fig. III.31b sur laquelle on a placé la surface de l'échantillon telle qu'on peut la repérer selon l'image et selon le signal de l'or. Le décalage est dû à la dérive de la feuille durant la traversée EDX. On considère que les profils de plomb et de thorium dans l'échantillon commencent à l'interface donnée par le signal de l'or.

Les profils ainsi identifiés peuvent être modélisés. A ce stade nous avons fait l'approximation que les nombres de coups mesurés sont linéairement reliés aux concentrations (partie II.6.4). On considère par là que le profil EDX représente le profil de concentration à une translation et une homothétie près :  $C = bN + a$ , où  $a$  et  $b$  sont des constantes. Cette approximation du 1<sup>o</sup> ordre est tout à fait raisonnable car les concentrations varient peu le long des profils. Si on considère que la concentration  $C(x,t)$  est donnée par (Eq. I.10) :

$$C(x,t) = \left( \frac{C_0 - C_\infty}{2} \right) \times \left( \operatorname{erf} \left( \frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) + C_\infty$$

Alors, en prenant  $b = (C_\infty - C_0) / (N_\infty - N_0)$  et  $a = (C_0 N_\infty - C_\infty N_0) / (N_\infty - N_0)$ , on obtient le nombre de coups  $N(x,t)$  :

$$N(x,t) = \left( \frac{N_0 - N_\infty}{2} \right) \times \left( \operatorname{erf} \left( \frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) + N_\infty \quad \text{Eq. III.1}$$

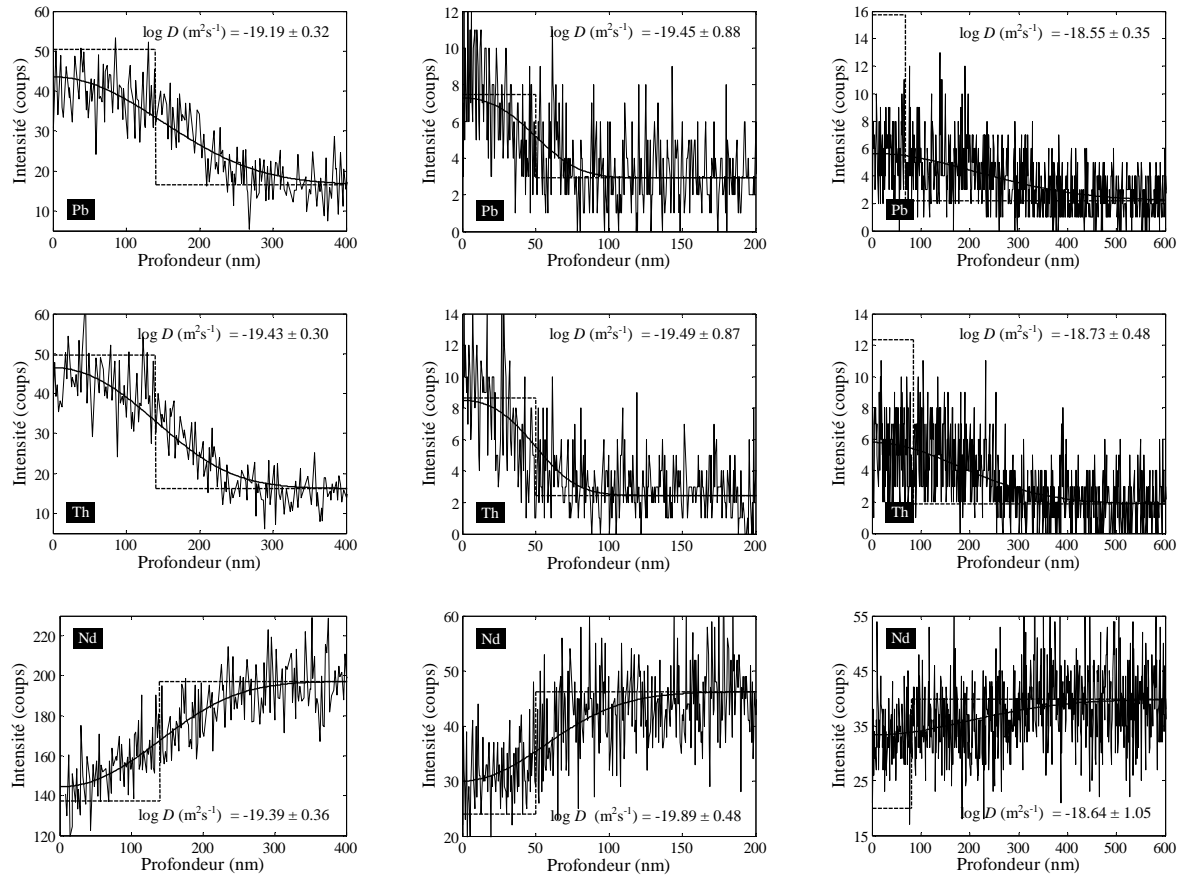
où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $h$  l'épaisseur de la couche,  $t$  le temps de recuit,  $N_\infty$  le nombre de coups dans le cristal en dehors de la zone de diffusion et  $N_0$  le nombre de coups dans la couche mince avant diffusion. Ce dernier paramètre n'est pas accessible car nous

n'avons que le profil après diffusion. L'ajustement du modèle sur les profils se fait donc en laissant libre  $N_0$  et  $D$ . Comme  $h$  n'est pas précisément connu pour chaque échantillon, nous l'avons laissé libre de prendre une valeur comprise dans l'intervalle des épaisseurs mesurées après pulvérisation (partie III.2.1). L'ajustement de l'Eq. III.1 sur les profils expérimentaux a été réalisé avec la « curve fitting toolbox » de Matlab en utilisant le critère des moindres carrés.

#### III.2.5.1.2. Résultats

Trois échantillons ont été analysés en MET : Nd1M1-5 (recuit à 1400°C pendant ~1 j), Nd5M8-32 (recuit à 1400°C pendant ~2 h) et Nd1M1-19 (recuit à 1500°C pendant ~1 j). Les nombres de coups des profils effectués sur les échantillons Nd5M8-32 et Nd1M1-19 sont bien plus faibles que celles de Nd1M1-5, d'un facteur 5 environ, pour une raison inconnue (partie II.6.4). Cela est regrettable, mais les profils restent exploitables.

La Fig. III.31b illustre clairement que le plomb et le thorium diffusent ensemble de la couche mince vers le cœur du cristal. Inversement, on voit sur la Fig. III.31c que le néodyme diffuse du cristal vers la couche mince. Les ajustements des signaux du plomb, du thorium et du néodyme de trois traversées EDX dans les trois échantillons sont reportés à la Fig. III.33. La solution de l'équation de la diffusion s'ajuste convenablement sur les profils de Nd1M1-5. Cela veut dire que les diffusivités ne dépendent pas, en tout cas fortement, des concentrations. Même si les profils des échantillons Nd5M8-32 et Nd1M1-19 sont très bruités, ils ne remettent pas en cause cette observation. La solution de l'équation de la diffusion retenue est donc adaptée à nos échantillons. Les diffusivités moyennes extraites des profils de plomb, de thorium et de néodyme sont compatibles dans les barres d'erreur (Tab. III.10). Les 3 espèces diffusent donc à la même vitesse. C'est bien ce que l'on attend pour l'interdiffusion  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ . En effet, pour respecter cet échange en tout point du temps et de l'espace, il faut que les flux de plomb et de thorium soient égaux et que le flux de néodyme soit égal à la somme de ces deux flux, dans le sens opposé. Les coefficients de diffusion extraits des trois espèces ne représentent en fait qu'un seul et unique coefficient de diffusion qui est le coefficient de l'interdiffusion  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ . Nous avons donc pris la moyenne des diffusivités tirées des profils de plomb, de thorium et de néodyme pour estimer le coefficient d'interdiffusion pour chaque échantillon.



**Fig. III.33.** Profils EDX acquis, de gauche à droite, dans les échantillons Nd1M1-5 (recuit à  $1400^\circ\text{C}$  pendant  $9.50 \times 10^4 \text{ s}$ ), Nd5M8-32 (recuit à  $1400^\circ\text{C}$  pendant  $8.00 \times 10^3 \text{ s}$ ) et Nd1M1-19 (recuit à  $1500^\circ\text{C}$  pendant  $7.96 \times 10^4 \text{ s}$ ) au cours des traversées n°3, 4, et 3 respectivement. Les courbes continues représentent les ajustements par l'Eq. III.1 et les courbes en tirets les profils avant diffusion.

De manière générale, les coefficients de diffusion sont très faibles, de l'ordre de  $10^{-19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Cela conduit à des profondeurs de diffusion de l'ordre de la centaine de nanomètres. On peut noter que les coefficients de diffusion des échantillons Nd5M8-32 et Nd1M1-5, tous deux recuits à  $1400^\circ\text{C}$ , sont compatibles dans les barres d'erreur, alors que les temps de recuit diffèrent de plus d'un ordre de grandeur. Ceci est en accord avec la solution de l'équation de la diffusion retenue dans laquelle le coefficient de diffusion est supposé indépendant de la concentration.



### III. L'ECHANGE $Pb^{2+} + Th^{4+} \leftrightarrow 2 Nd^{3+}$

Traversée	Pb	Th	Nd	Tous
<u>Nd1M1-5 (1400°C - <math>9.50 \times 10^4</math> s)</u>				
1	-19.07 ± 0.32	-19.11 ± 0.30	-19.05 ± 0.36	
2	-19.49 ± 0.32	-19.25 ± 0.30	-19.11 ± 0.36	
3	-19.19 ± 0.32	-19.43 ± 0.30	-19.39 ± 0.36	
4	-19.27 ± 0.32	-19.44 ± 0.30	-	
5	-19.35 ± 0.32	-19.36 ± 0.30	-	
6	-19.30 ± 0.32	-19.28 ± 0.30	-	
7	-19.44 ± 0.32	-19.60 ± 0.30	-	
8	-19.60 ± 0.32	-19.60 ± 0.30	-	
9	-19.44 ± 0.32	-19.47 ± 0.30	-	
10	-19.46 ± 0.32	-19.29 ± 0.30	-	
11	-19.16 ± 0.32	-19.28 ± 0.30	-	
Moyenne	-19.34 ± 0.10	-19.37 ± 0.09	-19.18 ± 0.21	-19.34 ± 0.07
<u>Nd5M8-32 (1400°C - <math>8.00 \times 10^3</math> s)</u>				
1	-19.28 ± 0.88	-19.16 ± 0.87	-19.20 ± 0.48	
2	-19.10 ± 0.88	-19.08 ± 0.87	-18.65 ± 0.48	
3	-18.78 ± 0.88	-18.79 ± 0.87	-18.84 ± 0.48	
4	-19.45 ± 0.88	-19.49 ± 0.87	-18.89 ± 0.48	
5	-19.97 ± 0.88	-19.93 ± 0.87	-19.20 ± 0.48	
Moyenne	-19.32 ± 0.40	-19.29 ± 0.39	-18.96 ± 0.21	-19.19 ± 0.20
<u>Nd1M1-19 (1500°C - <math>7.96 \times 10^4</math> s)</u>				
1	-18.77 ± 0.35	-18.83 ± 0.48	-	
2	-18.79 ± 0.35	-18.63 ± 0.48	-18.53 ± 1.05	
3	-18.55 ± 0.35	-18.73 ± 0.48	-18.64 ± 1.05	
4	-18.98 ± 0.35	-19.18 ± 0.48	-19.49 ± 1.05	
Moyenne	-18.77 ± 0.18	-18.84 ± 0.24	-18.89 ± 0.53	-18.83 ± 0.17

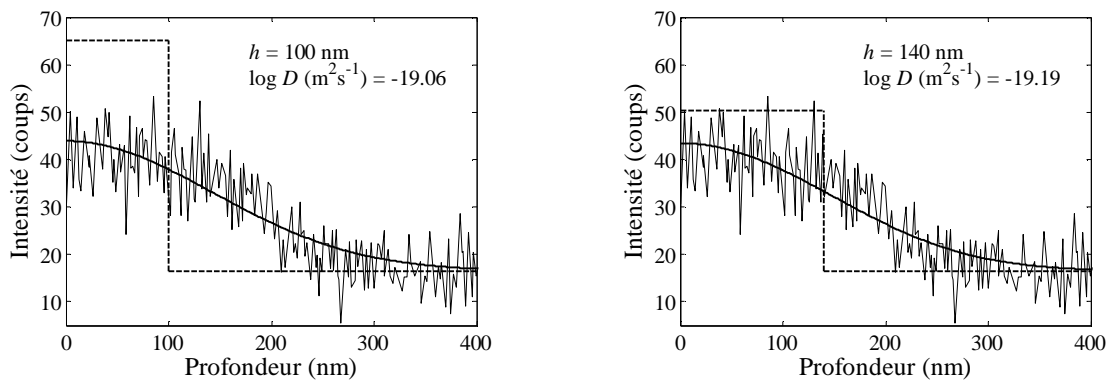
**Tab. III.10.** Diffusivités extraites des profils MET-EDX (données en  $\log D \pm 2\sigma$ , avec  $D$  en  $m^2 s^{-1}$ ). Sont reportées les diffusivités extraites de chaque traversée pour chaque élément. La colonne « Tous » représente la moyenne sur les 3 éléments. Les tirets indiquent que l'élément n'a pas été profilé.

#### III.2.5.1.3. Incertitudes

Le nombre de coups suit une loi de Poisson. Comme l'erreur est estimée par  $\sqrt{N}$ , elle est variable le long des profils. Or l'ajustement selon les moindres carrés considère avec le même poids les écarts entre nombres de coups modélisés et mesurés, quelque soit la position le long du profil. En fait, l'utilisation de cette norme présuppose que le nombre de coups à chaque profondeur suit une loi gaussienne de variance unique. Elle n'est donc pas rigoureusement adaptée à notre cas. Toutefois les autres normes que nous avons testées, entre

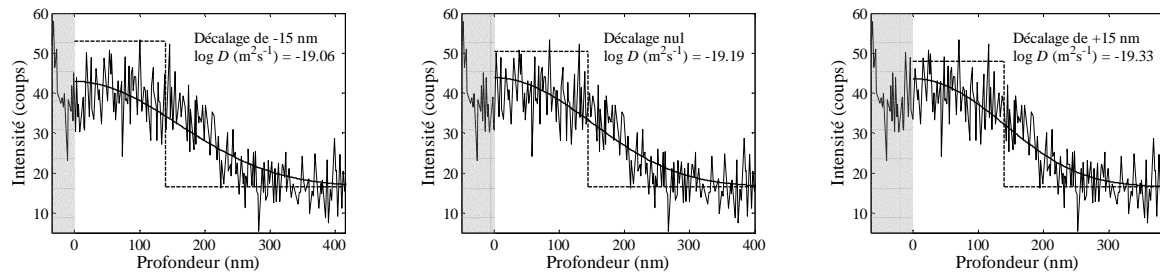
autres les moindres déviations absolues, ne modifient que très peu les paramètres d'ajustement (différences inférieures à 0.05 sur  $\log D$ ). Nous avons donc utilisé l'ajustement des moindres des carrés car il est largement répandu et aisément reproductible.

Pour un profil donné, augmenter l'épaisseur de la couche mince du modèle tendra à diminuer le coefficient de diffusion ajusté, car une plus grande partie du profil sera considérée comme faisant partie de la couche. Pour l'échantillon Nd1M1-5, les mesures indiquent que l'épaisseur doit se trouver entre 95 et 145 nm. L'ajustement du profil de plomb de la traversée n°3 est d'autant meilleur que l'épaisseur est grande, mais nous l'avons arrêtée à 140 nm. Toutefois, avec 100 nm, l'ajustement est toujours correct et le coefficient de diffusion ne diffère que de 0.15 sur  $\log D$  (Fig. III.34). La variation d'épaisseur de la couche mince est toujours compensée par la concentration de sorte que le produit  $C_0h$ , c'est-à-dire la quantité d'éléments, soit constant. Ainsi la diminution de l'épaisseur induit une augmentation de la concentration initiale et vice versa (Fig. III.34).



**Fig. III.34.** Influence de l'épaisseur de la couche mince du modèle sur le coefficient de diffusion ajusté (profil de plomb de la traversée n°3 dans l'échantillon Nd1M1-5).

Nous avons vu à la partie III.2.5.1.1 que la surface de l'échantillon sur les profils EDX, bien que se trouvant dans une zone étroite, était placée « approximativement ». Cela peut sembler peu rigoureux mais l'incertitude sur la position de l'interface n'a pas énormément de conséquences sur le coefficient de diffusion. La Fig. III.35 reporte les ajustements du profil du plomb de l'échantillon Nd1M1-5 (traversée n°3) en décalant la position de la surface. Lorsqu'on décale la surface vers la couche d'or, on augmente la longueur du profil et par conséquent le coefficient de diffusion. Inversement lorsqu'on décale la surface vers le cœur du cristal, on diminue le coefficient de diffusion. Avec un décalage de  $\pm 15$  nm (incertitude sur la position de la surface), le coefficient de diffusion ne varie pas plus de  $\pm 0.15$  ordre de grandeur.



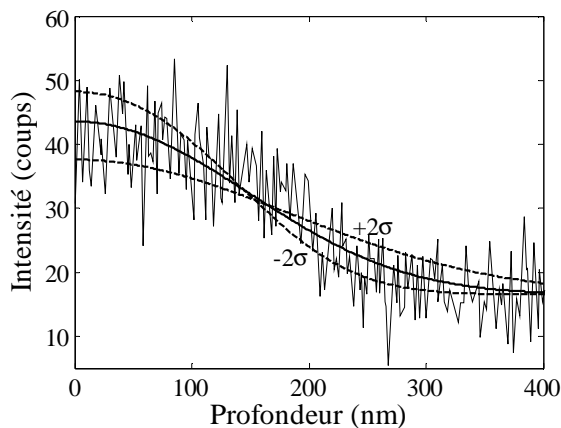
**Fig. III.35.** Influence du positionnement de la surface sur le coefficient de diffusion ajusté (profil de plomb de la traversée n°3 dans l'échantillon Nd1M1-5).

Le calcul des incertitudes sur les coefficients de diffusion devrait se faire par propagation des erreurs à travers le modèle. Mais cela requiert la connaissance des incertitudes de tous les paramètres, ce qui n'est pas notre cas. Par exemple, la dérive de la feuille pendant la traversée EDX peut modifier la forme des profils. Or nous ne connaissons pas le parcours quadratique moyen, bien qu'il n'excède pas quelques dizaines de nanomètres sinon les profils seraient aberrants et les traversées EDX inutilisables. Les calculs de propagation d'erreurs requièrent que la nature des erreurs soit connue. Le plus souvent l'hypothèse de normalité est faite, ce qui n'est pas a priori vrai, et de toute façon difficilement vérifiable. Ainsi, les calculs de propagation d'erreurs classiques peuvent conduire à de mauvaises estimations, et cela sera encore plus amplifié si un ou plusieurs paramètres secondaires inconnus introduisent de nouvelles sources d'erreurs. Pour palier à ce problème, l'estimation des incertitudes peut se faire « à l'œil », en cherchant les valeurs supérieures et inférieures du coefficient de diffusion à partir desquelles les ajustements sont estimés mauvais et improbables. Cette approche « sensorielle » n'est pas des plus mauvaises car le contrôle de l'utilisateur est permanent et permet d'éviter certaines aberrations des modèles statistiques. Toutefois, son aspect fortement subjectif la rend non reproductible. Nous avons donc procédé différemment. Les profils EDX de chaque élément, pour un échantillon donné, ne semblent dévier les uns des autres que par le bruit de mesure. Nous les avons considérés équivalents et l'incertitude sur les coefficients de diffusion a été estimée par leur dispersion, c'est-à-dire la reproductibilité.

Nous devons préalablement préciser que nous avons fait les calculs sur le logarithme des coefficients de diffusion. La première raison, mineure, est que sous cette forme les données sont directement intégrables dans un diagramme d'Arrhenius. La deuxième raison est liée au calcul d'incertitude. Il est souvent implicitement considéré que les erreurs sont gaussiennes, ce qui implique, entre autres, qu'elles soient symétriques. Cela peut conduire à des résultats aberrants lorsqu'on calcule les incertitudes sur  $D$ . En effet, si le bruit sur un profil est très

important alors l'incertitude sur le coefficient de diffusion pourra être plus grand que le coefficient de diffusion lui-même. Ce qui conduira à une borne inférieure négative pour  $D$ . Sans aller jusqu'à cet extrême, cela montre que de façon générale les incertitudes sur  $D$  ne peuvent pas être considérées symétriques, et donc gaussiennes. Bien que lorsque les incertitudes sont faibles, le calcul de l'incertitude sur  $D$  ou  $\log D$  soit équivalent, il est préférable de travailler avec  $\log D$  car dans ce cas considérer les erreurs symétriques ne conduira jamais à une borne inférieure de diffusivité négative. Nous avons donc exclusivement effectué nos calculs statistiques sur le logarithme (que ce soit pour les données MET ou RBS) et le premier traitement que nous réalisons sur nos données est de prendre le logarithme décimal des diffusivités. Pour éviter des lourdeurs, nous qualifierons abusivement de coefficient de diffusion le logarithme du coefficient de diffusion.

L'incertitude sur chaque diffusivité est estimée par l'écart type de la série de diffusivité. Pour les diffusivités extraites des profils de plomb de l'échantillon Nd1M1-5, le calcul donne  $\sigma = 0.16$ , soit  $2\sigma = 0.32$  (sur  $\log D$ ) (Tab. III.10). Cette incertitude reste cohérente avec la sensibilité du coefficient de diffusion aux variations des autres paramètres du modèle exposées plus haut. La Fig. III.36 illustre les enveloppes à  $\pm 2\sigma$  autour de l'ajustement d'un des profils de plomb de l'échantillon Nd1M1-5.



**Fig. III.36.** Enveloppes à  $\pm 2\sigma$  autour de l'ajustement d'un profil de plomb dans l'échantillon Nd1M1-5 (traversée n°3).

Sur la valeur moyenne  $m$  de la série de diffusivités, l'incertitude  $\sigma_m$  est égale à l'écart type de la série divisé par la racine carrée du nombre de mesures (SDOM). On trouve  $\sigma_m = 0.05$ , soit  $2\sigma_m = 0.10$  (sur  $\log D$ ) pour la valeur moyenne des diffusivités extraites des profils de plomb dans l'échantillon Nd1M1-5 (Tab. III.10). Après avoir vérifié que les séries du plomb, du thorium et du néodyme ont des moyennes compatibles, nous avons calculé le coefficient de

diffusion moyen pour chaque échantillon  $m_{éch}$  et son incertitude  $\sigma_{éch}$ . Nous avons utilisé la formule de la moyenne pondérée :

$$m_{éch} = \frac{\sum_i w_i m_i}{\sum_i w_i}$$

avec son écart type :

$$\sigma_{éch} = \frac{1}{\sqrt{\sum_i w_i}}$$

où  $w_i = \frac{1}{\sigma_{m_i}^2}$  et l'indice  $i$  représente tour à tour Pb, Th et Nd.

En procédant ainsi, nous avons implicitement supposé que les erreurs sur les mesures sont distribuées normalement. Les tests de normalité de Lilliefors réalisés sur chaque série de mesures ne permettent pas de rejeter cette hypothèse. Il semble donc que les différences entre les mesures proviennent d'un bruit gaussien, et que la procédure d'estimation des incertitudes que nous avons employée est justifiée. Cette méthode a l'avantage d'être légère en calcul et facilement reproductible, mais elle nécessite un nombre suffisant de mesures.

### III.2.5.2. RBS

#### III.2.5.2.1. Modélisation

La modélisation des spectres RBS a été réalisée avec RUMP (Doolittle, 1985; Doolittle, 1986). Ce programme se décompose en 3 modules.

- *RUMP*. C'est le module dans lequel on entre les paramètres d'analyse : l'énergie du faisceau, l'angle de rétrodiffusion, la résolution en énergie, la correspondance canal-énergie, le courant, la dose, etc.

- *SIM*. On implémente le modèle de l'échantillon dans ce module. Tout est en 1D : toute variation latérale ne peut donc pas être modélisée, en particulier la rugosité. L'échantillon peut être divisé en sous-couches de compositions et épaisseurs différentes. Notre modèle est un substrat de  $\text{NdPO}_4$  sur lequel est ajouté la couche de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  et la couche de carbone « métallisant ». Nous spécifions que la couche mince est diffusante et que les profils de concentration doivent être modélisés par l'Eq. I.10, car nous savons des analyses MET que

cette équation est adaptée. Pour RUMP, tous les éléments présentant des gradients de concentrations entre la couche et le substrat sont considérés diffusants. De plus, il est imposé à tous ces éléments de diffuser à la même vitesse. C'est une des principales limitations de RUMP. Dans notre cas, cela n'a pas posé de problèmes majeurs car les analyses MET ont montré que le plomb, le thorium et le néodyme interdiffusent à la même vitesse. Aucune information sur la structure de l'échantillon n'est demandée. En effet, RUMP considère les échantillons amorphes. On ne peut donc pas modéliser la canalisation.

- *PERT*. C'est la dernière étape, qui consiste à ajuster le modèle sur le spectre expérimental en optimisant les paramètres par une procédure semi-automatique. On indique préalablement la zone où le nombre de coups du spectre théorique sera normalisé à celui du spectre expérimental. On choisit toujours un intervalle en énergie en arrière de la zone de diffusion pour le plomb, le thorium et le néodyme. On doit aussi indiquer la zone dans laquelle on souhaite que le modèle s'ajuste au mieux au spectre expérimental. On choisit évidemment la zone de diffusion. Pratiquement tous les paramètres, d'analyse ou du modèle, sont ajustables dans des intervalles fixés par l'utilisateur. Ceux que nous laissons varier, avec bien évidemment le coefficient de diffusion, sont :

- *l'énergie du faisceau et l'épaisseur de la couche de carbone*. Bien que l'énergie du faisceau ne varie pas au cours de l'analyse, une incertitude de 20 keV subsiste sur la mesure de sa valeur. L'énergie du faisceau est donc ajustée dans l'intervalle 1.98-2.02 MeV. L'épaisseur de la couche de carbone est inconnue. On a cependant une idée de son épaisseur et on la laisse libre de prendre une valeur entre 0 et 50 nm. Si nous mettons sur le même plan l'énergie du faisceau et la couche de carbone, c'est qu'ils ont la même influence sur les spectres : ils les décalent en énergie. On a donc besoin de jouer sur ces deux paramètres pour « caler » les fronts du spectre théorique sur ceux du spectre expérimental. Il faut noter que, dans la mesure où ces décalages sont faibles, ces paramètres n'ont pas d'influence sur le coefficient de diffusion (c'est pourquoi il est inutile de mesurer l'épaisseur de la couche de carbone et qu'on ne se soucie pas de sa valeur ajustée).

- *l'épaisseur de la couche mince*. Les épaisseurs sont restreintes aux intervalles d'incertitude des mesures (partie III.2.1).

- *la concentration initiale en plomb, thorium et néodyme de la couche mince*. Nous avons vu que la composition de la couche mince sur les cristaux de  $NdPO_4$  n'est pas déterminable précisément (partie III.2.2), mais qu'elle est relativement proche de la composition « théorique »  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$ . Lors des ajustements, nous permettons aux compositions de plomb, de thorium et de néodyme de varier de plusieurs dizaines de pourcents tout en

prenant précaution que le rapport Th/Pb ajusté respecte la valeur mesurée à la microsonde électronique.

### III.2.5.2.2. Résultats

Tous les échantillons ont été analysés en RBS. La Fig. III.37 représente des spectres RBS acquis sur douze échantillons différents. Les spectres théoriques s'ajustent bien sur les spectres expérimentaux, ce qui confirme que la solution de l'équation de la diffusion (Eq. I.10) est appropriée et que le plomb, le thorium et le néodyme interdiffusent selon l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2\text{Nd}^{3+}$ .

Au total, nous avons analysé 50 échantillons recuits. Deux d'entre eux ont été rejetés car leurs profils étaient trop courts par rapport à la résolution en profondeur et deux autres pour lesquels les quelques spectres acquis étaient tous fortement canalisés. Sur les 46 restants, 217 spectres ont été acquis, dont ~25% ont été rejetés car trop fortement canalisés. Nous avons donc conservé 163 spectres pour l'extraction des diffusivités. Le Tableau III.11 regroupe les valeurs moyennes pour chaque échantillon. Les diffusivités sont faibles. Elles sont de  $\sim 5 \times 10^{19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à 1500°C et diminuent jusqu'à  $\sim 5 \times 10^{22} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à 1200°C, température en deçà de laquelle les temps de recuit devront être beaucoup trop longs pour obtenir des profils exploitables. Dans la gamme de nos expériences, les longueurs caractéristiques de diffusion ( $2\sqrt{Dt}$ ) se trouvent dans l'intervalle ~30-300 nm. Nous ne trouvons pas de dépendance entre le coefficient de diffusion et les différents paramètres qui peuvent varier d'une expérience à l'autre. Les diffusivités sont indépendantes (1) de la durée de recuit, (2) de l'épaisseur de la couche mince, (3) de la rugosité de la couche mince, (4) du rapport Th/Pb de la couche mince ainsi que (5) du flux utilisé pour synthétiser les cristaux (Fig. III.38). Le coefficient de diffusion ne dépend donc que de la température. Dans le diagramme d'Arrhenius (Fig. III.39), les données s'alignent bien et la régression linéaire par la méthode des moindres carrés donne la loi  $D = D_0 \exp(-E/RT)$  avec :

$$E = 509 \pm 24 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\log D_0 (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) = - 3.41 \pm 0.77$$

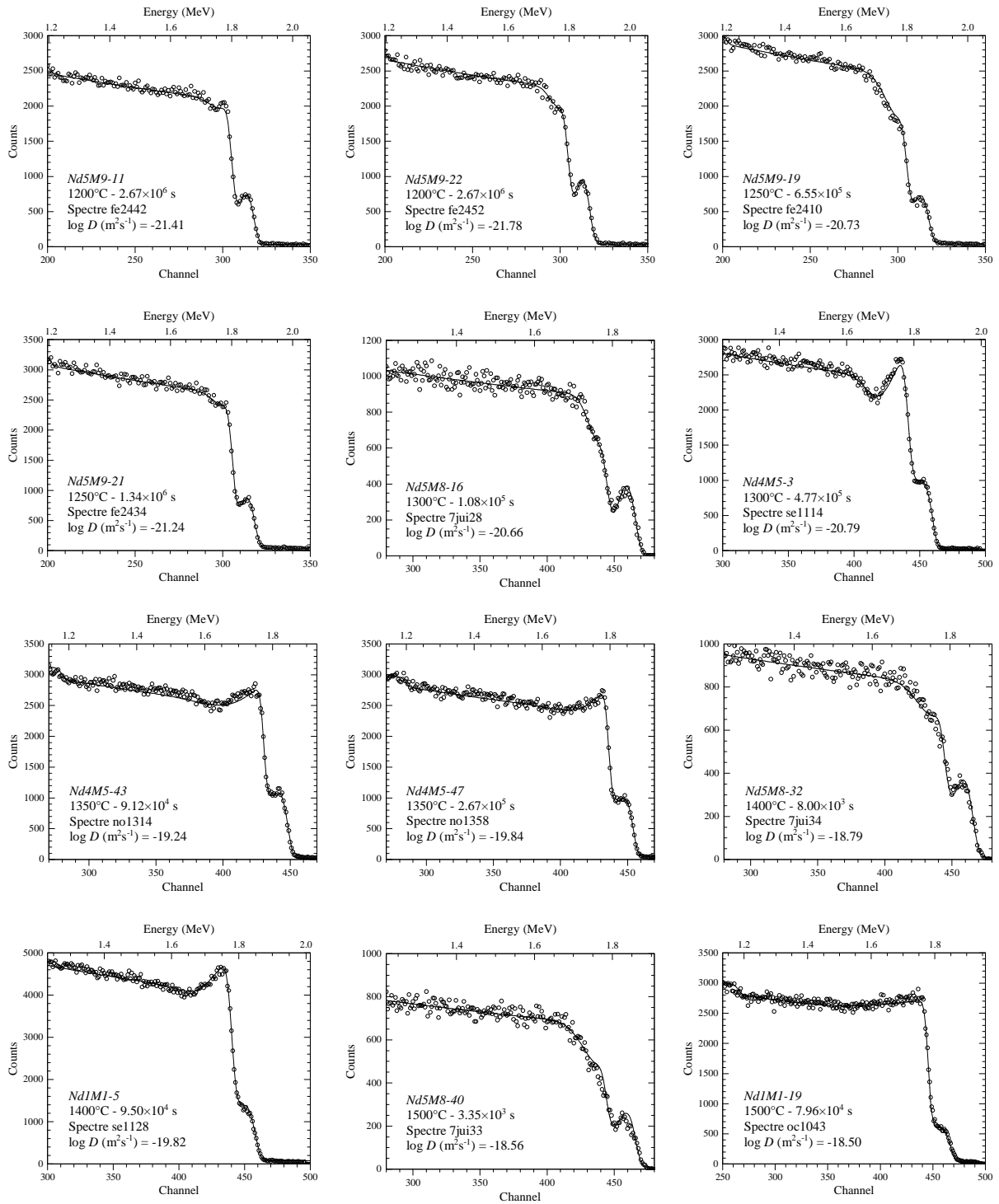


Fig. III.37. Quelques spectres RBS expérimentaux avec leurs ajustements théoriques.



### III. L'ÉCHANGE $Pb^{2+} + Th^{4+} \Leftrightarrow 2 Nd^{3+}$

Echantillon	$T$ (°C)	Temps (s)	$\log D$ ( $m^2 s^{-1}$ )	Nombre <sup>a</sup>	Th/Pb <sup>b</sup>	$h^c$ (nm)	Rugosité <sup>d</sup>	Flux <sup>e</sup>
Nd5M8-31	1200	$2.67 \times 10^6$	$-22.01 \pm 0.25$	6/1	1.50	60	Négligeable	Mo
Nd5M9-11	1200	$2.67 \times 10^6$	$-21.30 \pm 0.27$	5/2	1.62	65	Faible	Mo
Nd5M9-22	1200	$2.67 \times 10^6$	$-21.61 \pm 0.23$	7/4	1.05	65	Négligeable	Mo
Nd5M9-23	1200	$2.67 \times 10^6$	$-21.43 \pm 0.27$	5/2	1.64	65	Négligeable	Mo
Nd5M9-18	1250	$6.55 \times 10^5$	$-21.04 \pm 0.30$	4/3	1.46	65	Négligeable	Mo
Nd5M9-19	1250	$6.55 \times 10^5$	$-20.70 \pm 0.25$	6/1	1.52	65	Faible	Mo
Nd5M9-10	1250	$1.34 \times 10^6$	$-20.95 \pm 0.30$	4/3	1.51	65	Négligeable	Mo
Nd5M9-20	1250	$1.34 \times 10^6$	$-20.76 \pm 0.35$	3/4	1.57	65	Faible	Mo
Nd5M9-21	1250	$1.34 \times 10^6$	$-21.10 \pm 0.27$	5/2	1.65	65	Négligeable	Mo
Nd5M8-14	1300	$1.08 \times 10^5$	$-20.22 \pm 0.43$	2/0	1.18	55	Faible	Mo
Nd5M8-15	1300	$1.08 \times 10^5$	$-20.50 \pm 0.61$	1/0	1.69	55	Faible	Mo
Nd5M8-16	1300	$1.08 \times 10^5$	$-20.66 \pm 0.61$	1/0	1.42	55	Faible	Mo
Nd4M5-9	1300	$1.12 \times 10^5$	$-20.38 \pm 0.43$	2/0	1.17	80	Négligeable	Pb
Nd5M8-18	1300	$2.60 \times 10^5$	$-20.21 \pm 0.43$	2/1	1.35	65	Négligeable	Mo
Nd5M9-4	1300	$2.60 \times 10^5$	$-19.78 \pm 0.43$	2/1	1.42	65	Faible	Mo
Nd5M8-34	1300	$3.60 \times 10^5$	$-20.54 \pm 0.30$	4/0	1.10	60	Négligeable	Mo
Nd4M5-3	1300	$4.76 \times 10^5$	$-20.70 \pm 0.43$	2/0	1.43	80	Négligeable	Pb
Nd4M5-43	1350	$9.12 \times 10^4$	$-19.26 \pm 0.30$	4/0	1.65	100	Faible	Pb
Nd4M5-51	1350	$9.12 \times 10^4$	$-19.40 \pm 0.25$	6/0	1.30	100	Négligeable	Pb
Nd4M5-47	1350	$2.67 \times 10^5$	$-19.61 \pm 0.23$	7/2	1.94	100	Négligeable	Pb
Nd1M1'-1	1350	$5.74 \times 10^5$	$-19.57 \pm 0.25$	6/1	1.36	100	Faible	Pb
Nd4M5-45	1350	$5.74 \times 10^5$	$-19.43 \pm 0.23$	7/0	1.35	100	Négligeable	Pb
Nd4M5-49	1350	$5.74 \times 10^5$	$-19.56 \pm 0.25$	6/2	1.86	100	Négligeable	Pb
Nd4M5-21	1400	$5.12 \times 10^3$	$-19.04 \pm 0.27$	5/0	1.24	80	Négligeable	Pb
Nd5M8-32	1400	$8.00 \times 10^3$	$-18.79 \pm 0.61$	1/0	1.28	60	Négligeable	Mo
Nd4M5-1	1400	$1.57 \times 10^4$	$-19.56 \pm 0.43$	2/0	1.17	80	Négligeable	Pb
Nd1M1-5	1400	$9.50 \times 10^4$	$-19.68 \pm 0.35$	3/3	1.03	120	Négligeable	W
Nd4M5-15	1400	$2.37 \times 10^5$	$-19.27 \pm 0.35$	3/2	1.90	80	Négligeable	Pb
Nd4M5-25	1400	$2.37 \times 10^5$	$-19.17 \pm 0.61$	1/0	1.90	75	Négligeable	Pb
Nd4M5-29	1400	$2.37 \times 10^5$	$-19.41 \pm 0.61$	1/0	1.33	75	Faible	Pb
Nd4M5-35	1400	$2.37 \times 10^5$	$-19.08 \pm 0.23$	7/2	1.30	85	Négligeable	Pb
Nd1M1-14B	1400	$3.71 \times 10^5$	$-19.30 \pm 0.43$	2/5	1.28	85	Négligeable	W
Nd4M5-36	1400	$3.71 \times 10^5$	$-19.59 \pm 0.27$	5/0	1.50	85	Négligeable	Pb
Nd5M8-38	1500	$3.35 \times 10^3$	$-18.42 \pm 0.61$	1/0	1.58	60	Négligeable	Mo
Nd5M8-39	1500	$3.35 \times 10^3$	$-18.50 \pm 0.61$	1/0	1.75	60	Négligeable	Mo
Nd5M8-40	1500	$3.35 \times 10^3$	$-18.56 \pm 0.61$	1/0	1.84	60	Négligeable	Mo
Nd1M1'-3	1500	$7.72 \times 10^3$	$-18.40 \pm 0.30$	4/1	1.40	75	Négligeable	Pb
Nd4M5-17	1500	$7.72 \times 10^3$	$-18.24 \pm 0.43$	2/2	1.15	80	Négligeable	Pb
Nd4M5-26	1500	$7.72 \times 10^3$	$-18.40 \pm 0.61$	1/3	1.22	75	Négligeable	Pb
Nd5M8-35	1500	$1.18 \times 10^4$	$-19.08 \pm 0.61$	1/0	1.87	60	Négligeable	Mo
Nd1M1-13	1500	$3.28 \times 10^4$	$-18.49 \pm 0.30$	4/1	1.20	75	Négligeable	W
Nd4M5-27	1500	$3.28 \times 10^4$	$-18.67 \pm 0.30$	4/2	1.50	75	Négligeable	Pb
Nd4M5-31	1500	$3.28 \times 10^4$	$-18.55 \pm 0.25$	6/0	1.10	75	Négligeable	Pb
Nd1M1-19	1500	$7.96 \times 10^4$	$-18.51 \pm 0.27$	5/3	0.96	75	Faible	W
Nd4M5-32	1500	$7.96 \times 10^4$	$-18.61 \pm 0.27$	5/1	1.21	75	Faible	Pb
Nd5M9-3	1500	$8.02 \times 10^4$	$-19.37 \pm 0.61$	1/0	1.71	65	Faible	Mo

<sup>a</sup> Nombre de spectre acceptés (« faiblement » canalisés) / Nombre de spectre rejetés (« fortement » canalisés).

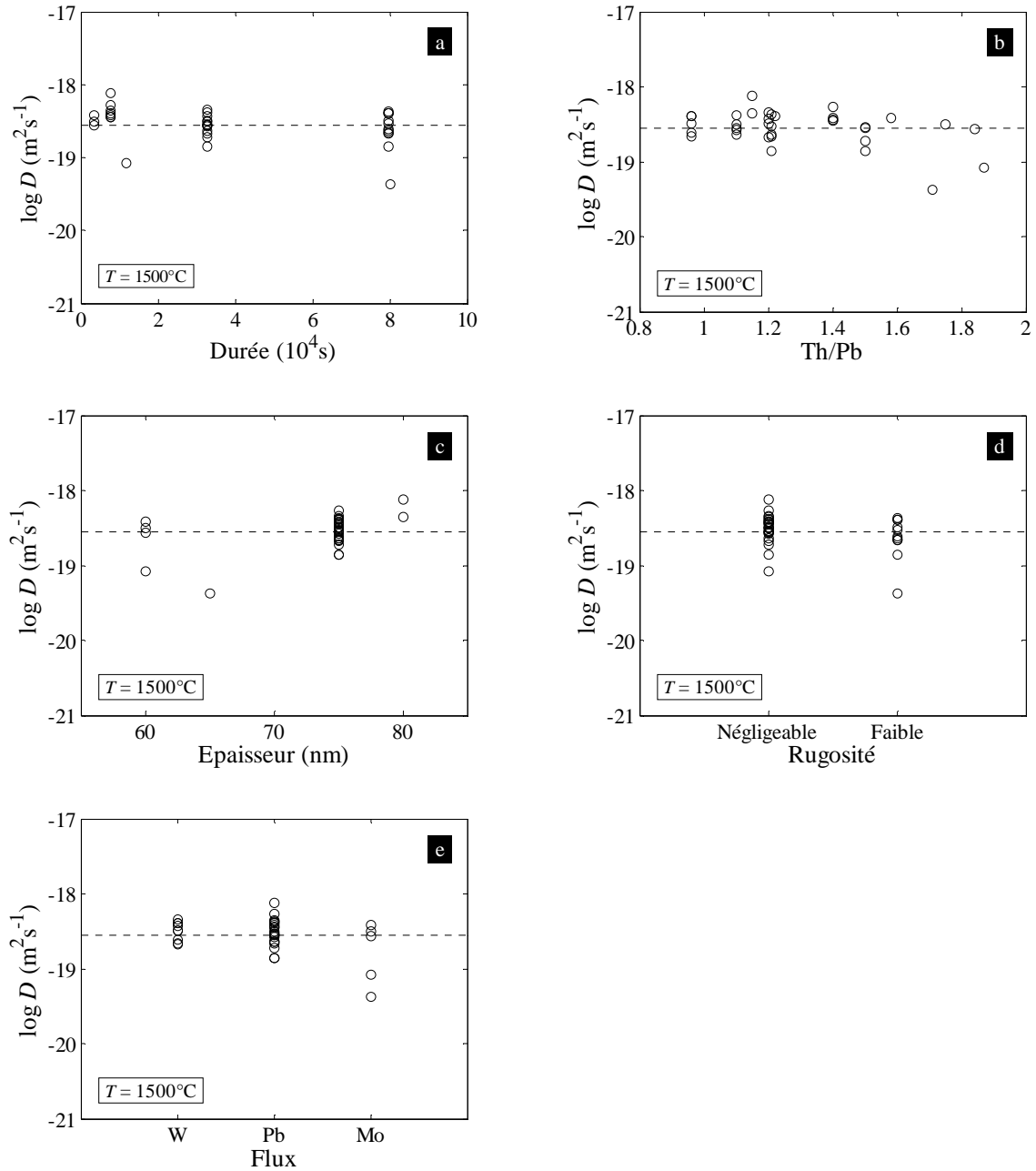
<sup>b</sup> Rapport Th/Pb de la couche mince après recuit.

<sup>c</sup> Epaisseur de la couche mince.

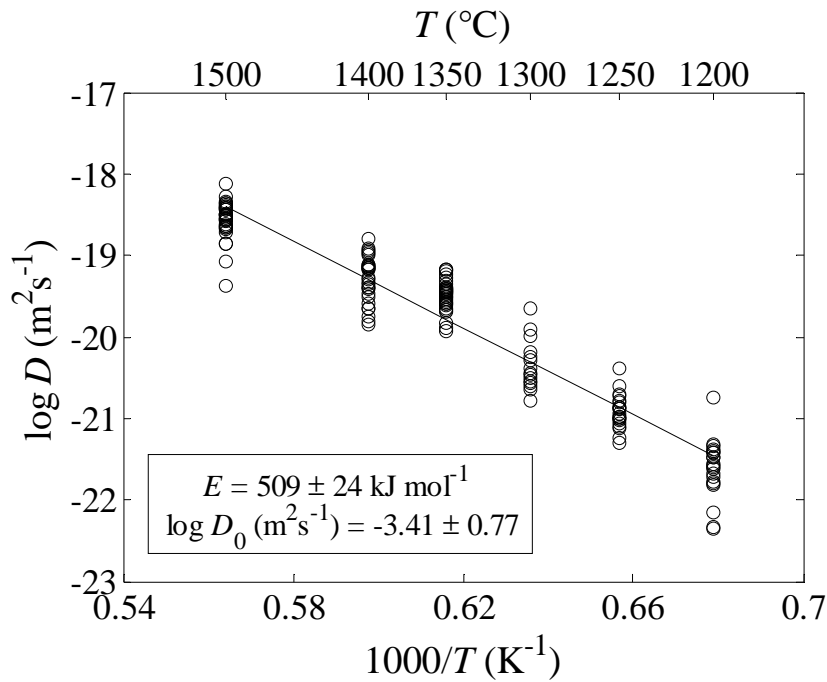
<sup>d</sup> Rugosité de la couche mince après recuit.

<sup>e</sup> Flux utilisé pour synthétiser les cristaux.

**Tab. III.11.** Diffusivités moyennes extraites des spectres RBS.



**Fig. III.38.** Influence sur le coefficient de diffusion (a) de la durée de recuit, (b) du rapport Th/Pb de la couche mince après recuit, (c) de l'épaisseur de la couche mince, (d) de la rugosité de la couche mince et (e) du flux utilisé pour synthétiser les cristaux. Les mesures reportées sont celles extraites de tous les spectres RBS acquis sur les échantillons recuits à  $1500^\circ\text{C}$ . Aucune forte corrélation ne peut être observée.



**Fig. III.39.** Diffusivités extraites des spectres RBS. La corrélation linéaire est bonne ( $r = -0.96$  pour ces 163 points de mesures).

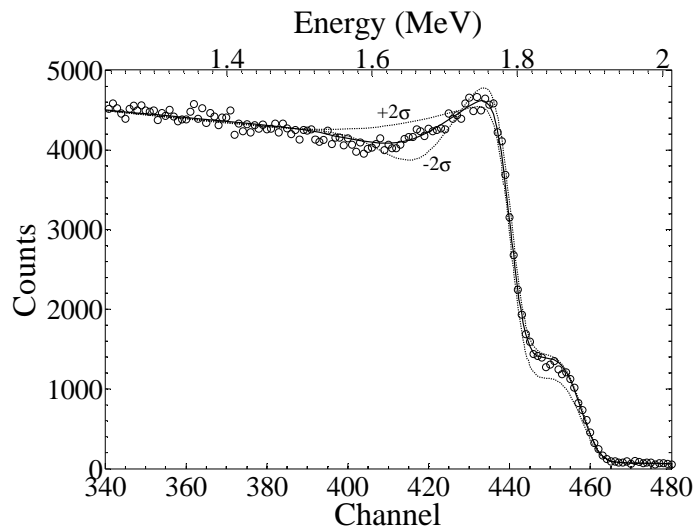
### III.2.5.2.3. Incertitudes

Dans RUMP, les ajustements se font par maximisation de la vraisemblance de la loi de Poisson, qui est la norme la plus appropriée pour les spectres RBS. Lorsqu'on fait varier l'épaisseur de la couche mince dans l'intervalle des mesures, les déviations induites sur le coefficient de diffusion sont similaires à celles observées sur les profils MET-EDX (0.1-0.2 sur  $\log D$ ) et la concentration s'ajuste aussi de telle sorte que la quantité d'éléments  $C_0h$  reste constante.

Bien qu'un modèle de propagation d'erreurs donne les incertitudes sur chaque paramètre optimisé, nous ne les avons pas considérées car RUMP ne prend pas en compte la canalisation. Il faut garder à l'esprit que tous les spectres (Fig. III.37) peuvent être « faiblement » canalisés et que les divers spectres acquis sur un même échantillon sont la plupart du temps différents entre eux (Fig. II.6), même s'ils sont tout aussi bien modélisables. Les déformations des spectres canalisés contribuent grandement à la dispersion des mesures. Il n'est pas rare d'observer des écarts de plus de 0.4 (sur  $\log D$ ) entre les diffusivités extraites sur un même échantillon.

Comme nous n'avons pas trouvé de corrélations entre le coefficient de diffusion et les paramètres de nos expériences, nous considérons que les déviations des diffusivités sont du

bruit, dont la principale composante provient de la canalisation. Nous avons utilisé la reproductibilité des mesures pour estimer a posteriori les incertitudes. La démarche diffère toutefois du traitement des données MET. L'incertitude n'a pas été calculée pour chaque échantillon en se basant sur l'écart type des séries de diffusivités. En effet, pour certains échantillons nous ne disposons que d'une seule mesure, or il en faut au moins deux pour estimer l'écart type. Pour d'autres nous ne disposons que de 2 ou 3 mesures, et dans ce cas les estimations des écarts types peuvent être sur- ou sous-estimées et conduire à des sous- ou sur-pondérations. Nous avons fait l'hypothèse que les coefficients de diffusion extraits de chaque spectre, indépendamment de l'échantillon, de la température, etc., ont la même incertitude. Cela peut se justifier car la canalisation peut affecter n'importe quel spectre et a priori de façon identique car nos échantillons sont globalement peu différents les uns des autres. Chaque spectre a donc le même poids. Pour estimer cette incertitude, nous avons utilisé l'écart type des diffusivités autour de l'ajustement linéaire, c'est-à-dire l'écart type des résidus (RMSE). On trouve  $2\sigma = 0.61$  (sur  $\log D$ ). La Fig. III.40 illustre les enveloppes à  $\pm 2\sigma$  sur un des spectres de l'échantillon Nd1M1-5. Nous avons conséquemment calculé l'incertitude sur la moyenne de chaque échantillon en divisant cette valeur par la racine carrée du nombre de spectres acceptés sur l'échantillon (SDOM) (Tab. III.11).



**Fig. III.40.** Enveloppes à  $\pm 2\sigma$  autour de l'ajustement d'un spectre acquis sur l'échantillon Nd1M1-5 (spectre se1128).

Pour réaliser l'ajustement linéaire dans le diagramme d'Arrhenius, nous avons utilisé la classique optimisation par les moindres carrés (e.g. Taylor, 1997). Dans le cas général d'un ajustement de la forme  $y = bx + a$  d'un jeu de données  $(y_i, x_i)_{i=1, \dots, N}$  les paramètres optimisés  $a$  et  $b$  sont donnés par :

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N x_i y_i}{\Delta}$$

et

$$b = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{\Delta}$$

où

$$\Delta = \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^N x_i \right)^2$$

L'incertitude sur les données est estimée a posteriori par l'écart type des résidus :

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N [y_i - (bx_i + a)]^2}$$

Les incertitudes sur les paramètres  $a$  et  $b$  en découlent :

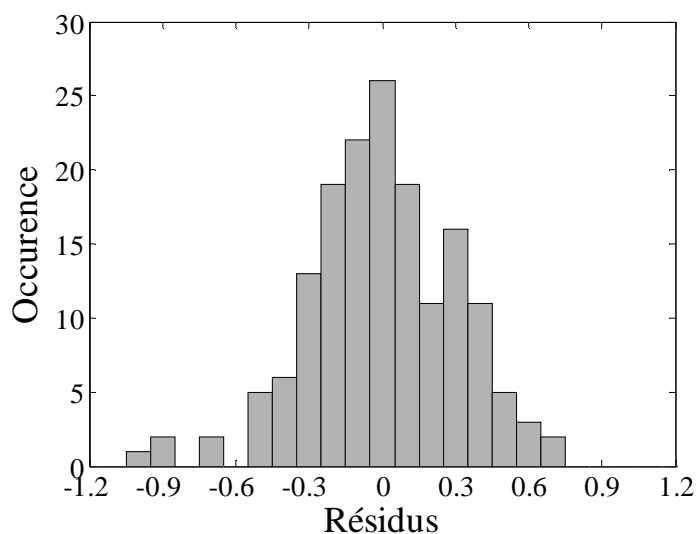
$$\sigma_a = \sigma_y \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{\Delta}}$$

et

$$\sigma_b = \sigma_y \sqrt{\frac{N}{\Delta}}$$

Dans le cas de notre ajustement,  $y = \log D$ ,  $x = 1/T$  et donc  $\log D_0 = a$  et  $E = -bR / \log(\exp(1))$ , avec  $R$  la constante des gaz parfaits. Les formulations précédentes montrent que les erreurs sur les paramètres sont d'autant plus faibles que le nombre de mesures est important, ce qui explique que, malgré la forte dispersion des données autour de l'ajustement, les incertitudes sur les paramètres de la loi d'Arrhenius soient faibles.

Notre traitement des données repose sur l'hypothèse que les mesures sont distribuées normalement (Fig. III.41). Le test de normalité de Lilliefors sur les résidus ne permet pas d'infirmer cette supposition. Notre procédure est a posteriori correcte et l'emploi des moindres carrés pour l'ajustement justifié. Nous avons tout de même estimé les paramètres de la loi d'Arrhenius avec d'autres normes, comme les moindres déviations absolues, mais les différences n'apparaissent qu'à partir du troisième chiffre significatif.



**Fig. III.41.** *Ecart des données à l'ajustement linéaire dans le diagramme d'Arrhenius (Fig. III.39).*

### III.3. Discussion

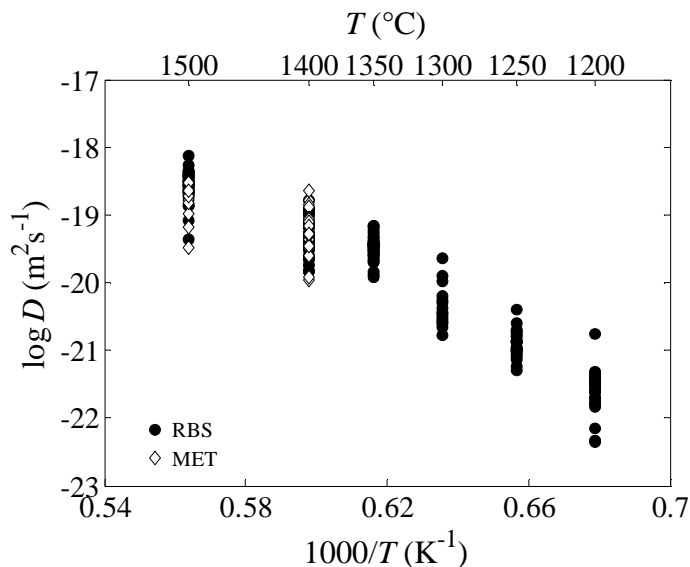
#### III.3.1. Comparaison entre MET et RBS

En plus d'être en accord sur la structure de la couche mince, la MET et la RBS sont en bon accord sur les diffusivités. On obtient des valeurs compatibles dans les barres d'erreur pour les trois échantillons analysés par les deux techniques (Tab. III.12).

Echantillon	MET	RBS
Nd1M1-5	$-19.34 \pm 0.07$	$-19.68 \pm 0.35$
Nd5M8-32	$-19.19 \pm 0.20$	$-18.79 \pm 0.61$
Nd1M1-19	$-18.83 \pm 0.17$	$-18.51 \pm 0.27$

**Tab. III.12.** Comparaison des données MET et RBS. Sont reportées les diffusivités moyennes pour chaque échantillon.

Dans le diagramme d'Arrhenius, les données MET se confondent bien avec les données RBS (Fig. III.42).



**Fig. III.42.** Comparaison des données MET et RBS. Pour la MET, toutes les diffusivités extraites de tous les profils sont reportées comme pour la RBS, toutes les diffusivités extraites de tous les spectres.

La régression par moindres carrés des données MET uniquement, donne une loi d'Arrhenius de paramètres  $E = 280 \pm 729 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\log D_0 (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -10.6 \pm 22.6$ . Cette loi est compatible avec celle déduite des données RBS mais est très mal contrainte. Cela n'est pas

étonnant car seulement trois échantillons ont été analysés par MET et sur une fenêtre en température de seulement 100°C. Cette loi n'est donc pas utilisable. Mais cela n'a pas d'importance car le but des analyses MET était d'apporter des éléments nouveaux afin de confirmer et de faciliter l'interprétation des résultats RBS.

L'accord entre les deux techniques est remarquable car elles sont très différentes. En particulier si on compare les surfaces analysées. Le diamètre du faisceau RBS est d'environ 0.5 mm, l'analyse se fait donc sur environ  $10^{-7} \text{ m}^2$  de la surface de l'échantillon. Dans le cas du MET, l'incidence du faisceau n'est pas perpendiculaire à la surface de l'échantillon, mais on peut grossièrement calculer la surface équivalente : si on considère que la totalité des 100 nm d'épaisseur de la feuille est analysée sur une largeur de 30 nm (estimation de la résolution latérale, partie III.2.5.1.1), on obtient  $3 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ . En comptant plusieurs traversées par échantillons, on peut arrondir à  $10^{-14} \text{ m}^2$ . La surface équivalente couverte par l'analyse MET est donc environ 10 millions de fois plus faible que pour la RBS. Les analyses RBS confirment donc d'un point de vue global ce que l'on observe d'un point de vue local avec le MET, et vice versa. Le couplage FIB-MET-EDX, encore très peu utilisé pour l'analyse des profils de diffusion en sciences de la terre, est une bonne alternative, ou plutôt un bon complément, à la RBS.

### ***III.3.2. Evolution de la couche mince au cours des recuits***

La cristallisation épitaxiale de la couche mince sur les substrats est possible car tous deux sont des monazites avec des paramètres de maille très proches (Tab. III.2). Les images MET révèlent très peu de défauts structuraux : seulement quelques dislocations dans la zone diffusante (Fig. III.27). Nos échantillons, c'est-à-dire l'assemblage couche mince + cristal, peuvent être quasiment considérés comme des monocristaux. La planéité du front de diffusion, parallèle à la surface de l'échantillon, indique que la diffusion est volumique (Fig. III.27). En effet, la diffusion aurait pu être accélérée au voisinage de défauts comme les joints de grains ou les dislocations qui, présents en grande quantité, auraient perturbé le front de diffusion.

L'apparition des morphologies très rugueuses sur les échantillons possédant les couches les plus fines est vraisemblablement une conséquence de la minimisation de l'énergie de surface. Pour les couches les plus fines, où le rapport surface sur volume est le plus fort, la



minimisation de l'énergie provoque un réarrangement de la couche sur une surface moindre (Fig. III.21). Il est toutefois surprenant que, même pour nos couches les plus minces, la tension de surface puisse être suffisante pour remodeler la couche car le dépôt et le substrat ont des paramètres de maille très proches. Mais la couche mince après pulvérisation est amorphe. Elle n'a donc pas une structure de monazite et des tensions de surfaces suffisamment importantes apparaissent peut être avec des phases de transition au cours de la montée en température avant la cristallisation en monazite.

Les valeurs des rapports Th/Pb des couches minces après recuits sont problématiques. Non corrélables aux paramètres mesurés (Fig. III.15), leurs variations doivent certainement être liées à l'atmosphère de recuit. La perte en plomb n'est pas complètement stoppée par le « dégazage » des pastilles de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ . Les incertitudes sur les mesures des rapports Th/Pb, de 10 à 20%, sont relativement faibles. On ne peut donc pas supposer que tous les rapports soient égaux et que la dispersion constatée soit le bruit de mesure. Il n'est pas supposable en particulier que tous les rapports soient en fait égaux à 1, comme dans la poudre de base, car la grande majorité des écarts se fait dans le même sens, à savoir un appauvrissement en plomb par rapport au thorium. Aussi, il est très peu probable que les valeurs mesurées soient biaisées, car la microsonde électronique a été régulièrement calibrée. Se pose donc maintenant la question de la signification des valeurs des rapports Th/Pb des couches minces. Dans la poudre de base  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ , et même, de façon générale, pour toute solution solide stœchiométrique entre monazite de néodyme et brabantite de plomb, on s'attend à ce que le rapport Th/Pb soit égal à 1. Et ce parce que l'intégration d'un plomb et d'un thorium se fait au détriment deux néodymes selon la relation  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ . Mais il est possible d'intégrer du thorium sans plomb avec des lacunes via des substitutions du type  $3 \text{Th}^{4+} + \square \Leftrightarrow 4 \text{Nd}^{3+}$ . Aussi, il est peut être possible qu'il y ait des nano-inclusions de phases enrichies en thorium. Quoiqu'il en soit, les écarts à la stœchiométrie n'ont vraisemblablement pas influencé les diffusivités et les mesures effectuées sur les échantillons présentant des rapports Th/Pb élevés sont représentatives de celles des échantillons aux rapports Th/Pb proches de 1 (Fig. III.38b). Il est évident que nous ne contraignons pas parfaitement nos couches minces. Pour y arriver il faudrait faire un suivi précis de son évolution au cours des montées en température. Nous ne l'avons pas fait car cela n'était pas notre but premier (c'est-à-dire la mesure des diffusivités) et que cela nécessite évidemment beaucoup d'efforts supplémentaires.

### III.3.3. Le coefficient d'interdiffusion

Nos expériences impliquent la diffusion mutuelle du plomb, du thorium et du néodyme. Les analyses montrent que ces trois espèces diffusent avec la même vitesse apparente, qui est le coefficient d'interdiffusion. Il est intuitif que si une des espèces est plus lente que les autres, alors ce sera elle qui contrôlera la vitesse des autres. Dans le traitement des profils de concentration expérimentaux, nous avons considéré le coefficient de diffusion constant. Or les coefficients d'interdiffusion sont a priori dépendants des concentrations. Afin de mieux comprendre ce que nous avons mesuré, on peut chercher à exprimer le coefficient d'interdiffusion en fonction des concentrations et des coefficients d'hétérodiffusion à dilution infinie. C'est ce que nous ferons ici, avec un modèle thermodynamique simplifié.

Etant donné que le phosphore et l'oxygène ne présentent pas de gradients de concentration dans nos échantillons, on peut supposer que les sous réseaux de ces espèces sont immobiles au cours de nos expériences. Le repère lié aux plans atomiques du cristal et celui du laboratoire sont donc confondus et immobiles. On considérera que seules les espèces présentes dans les sites nonaédriques sont mobiles. Ces espèces sont le plomb, le thorium, le néodyme mais aussi des défauts ponctuels. Nous ne connaissons pas la population de défauts dans nos cristaux, mais nous introduirons dans notre modèle des lacunes L. Ce sont des lacunes de constitution et non de mécanisme : elles ont une réalité thermodynamique mais pas forcément physique. Les flux s'écrivent (Eqs. I.9) :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{\text{Pb}} = -\frac{L_{\text{PbPb}}}{T} \frac{\partial}{\partial x} (\eta_{\text{Pb}} - \eta_{\text{L}}) - \frac{L_{\text{PbTh}}}{T} \frac{\partial}{\partial x} (\eta_{\text{Th}} - \eta_{\text{L}}) - \frac{L_{\text{PbNd}}}{T} \frac{\partial}{\partial x} (\eta_{\text{Nd}} - \eta_{\text{L}}) \\ J_{\text{Th}} = -\frac{L_{\text{ThPb}}}{T} \frac{\partial}{\partial x} (\eta_{\text{Pb}} - \eta_{\text{L}}) - \frac{L_{\text{ThTh}}}{T} \frac{\partial}{\partial x} (\eta_{\text{Th}} - \eta_{\text{L}}) - \frac{L_{\text{ThNd}}}{T} \frac{\partial}{\partial x} (\eta_{\text{Nd}} - \eta_{\text{L}}) \\ J_{\text{Nd}} = -\frac{L_{\text{NdPb}}}{T} \frac{\partial}{\partial x} (\eta_{\text{Pb}} - \eta_{\text{L}}) - \frac{L_{\text{NdTh}}}{T} \frac{\partial}{\partial x} (\eta_{\text{Th}} - \eta_{\text{L}}) - \frac{L_{\text{NdNd}}}{T} \frac{\partial}{\partial x} (\eta_{\text{Nd}} - \eta_{\text{L}}) \\ J_{\text{L}} = -J_{\text{Pb}} - J_{\text{Th}} - J_{\text{Nd}} \end{array} \right.$$

où les  $\eta_i$  sont les potentiels électrochimiques et les  $L_{ij}$  les coefficients phénoménologiques. La résolution d'un tel système est fastidieuse et nous appliquerons immédiatement les approximations qui nous permettront de la simplifier.

- *Hypothèses sur les lacunes.* Selon toute vraisemblance, la concentration des lacunes est bien plus faible que celles des cations :

$$C_L \ll C_{Pb}, C_{Th}, C_{Nd} \quad \text{Eq. III.2}$$

De même leur flux doit être faible :

$$J_L \ll J_{Pb}, J_{Th}, J_{Nd} \quad \text{Eq. III.3}$$

Le potentiel électrochimique des lacunes se réduit au potentiel chimique car elles ne sont porteuses d'aucune charge :

$$\eta_L = \mu_L$$

ce qui implique :

$$\frac{\partial \eta_L}{\partial x} = \frac{\partial \mu_L}{\partial x}$$

Même si on considère que les lacunes sont peu concentrées, leur gradient de potentiel chimique peut ne pas être négligeable. On tient compte ainsi de la nécessité des lacunes comme intermédiaires thermodynamiques.

- *Hypothèses sur les cations.* Nous supposons que le potentiel chimique de chaque espèce atomique est indépendant des autres et que le gradient de coefficient d'activité est négligeable. Il en découle :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \frac{RT}{C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

Cette hypothèse est assez forte mais n'est peut être pas aberrante car le plomb et le thorium sont initialement relativement bien dilués dans la couche mince ( $X_{Pb} = X_{Th} = 0.17$ , où  $X_i$  représente la fraction molaire de l'espèce  $i$  en site nonaédrique), et cette dilution augmente la diffusion avançant. Les gradients de potentiel électrochimique des espèces atomiques s'écrivent maintenant :

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial x} = \frac{RT}{C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} + q_i \frac{\partial V}{\partial x}$$

où  $V$  est le potentiel électrique et  $q_i$  la charge du cation  $i$  :  $q_i = z_i e$  avec  $e$  la charge élémentaire.

- *Hypothèses sur les coefficients phénoménologiques.* Nous négligeons les termes croisés :

$$L_{ij} = 0 \text{ pour } i \neq j$$

Nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas de couplage a priori entre les différentes espèces (même si du calcul viendra a posteriori un couplage entre les espèces de sorte, en autres, à respecter l'électroneutralité). On relie les termes diagonaux aux coefficients d'hétérodiffusion à dilution infinie  $D_i$  par :

$$L_{ii} = \frac{D_i C_i}{R}$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits. Ainsi, on considère que chaque espèce, en l'absence de couplage, migrera à la vitesse de traceur quelque soit sa concentration. Encore une fois cette hypothèse est forte mais peut-être pas aberrante car le plomb et le thorium sont relativement bien dilués dans les échantillons.

Les approximations ainsi posées, nous appliquons d'abord la condition de conservation du nombre de sites :

$$\sum_{i=1}^n C_i = C_T$$

pour  $n$  constituants (défauts ponctuels compris), et où  $C_T$  représente la concentration totale en sites du sous réseau dans laquelle les divers constituants diffusent. Dans notre cas, en tenant compte de l'approximation Eq. III.2, cette relation devient :

$$C_{Pb} + C_{Th} + C_{Nd} = C_T \quad \text{Eq. III.4}$$

où  $C_T$  est la concentration totale en sites nonaédriques. La conservation de la charge électrique s'écrit :

$$\sum_{i=1}^n z_i C_i = \frac{\sum_{i=1}^n z_i}{n} C_T$$

Ici, cette relation devient :

$$2 C_{\text{Pb}} + 4 C_{\text{Th}} + 3 C_{\text{Nd}} = 3 C_T \quad \text{Eq. III.5}$$

Les relations Eq. III.4 et Eq. III.5 sont équivalentes à :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{\text{Th}} = C_{\text{Pb}} \\ C_{\text{Nd}} = C_T - 2 C_{\text{Pb}} \end{array} \right. \quad \text{Eqs. III.6}$$

Cela est cohérent avec nos mesures : les profils de plomb et de thorium sont identiques et le profil de néodyme est complémentaire. Les relations Eqs. III.6 impliquent sur les dérivées :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_{\text{Th}}}{\partial x} = \frac{\partial C_{\text{Pb}}}{\partial x} \\ \frac{\partial C_{\text{Nd}}}{\partial x} = -2 \frac{\partial C_{\text{Pb}}}{\partial x} \end{array} \right.$$

En tenant compte des approximations précédentes, les flux du plomb, du thorium et du néodyme s'écrivent finalement :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{\text{Pb}} = -D_{\text{Pb}} \frac{\partial C_{\text{Pb}}}{\partial x} - \frac{D_{\text{Pb}} C_{\text{Pb}}}{RT} \left( 2e \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial \mu_L}{\partial x} \right) \\ J_{\text{Th}} = -D_{\text{Th}} \frac{\partial C_{\text{Pb}}}{\partial x} - \frac{D_{\text{Th}} C_{\text{Pb}}}{RT} \left( 4e \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial \mu_L}{\partial x} \right) \\ J_{\text{Nd}} = 2D_{\text{Nd}} \frac{\partial C_{\text{Pb}}}{\partial x} - \frac{D_{\text{Nd}} (C_T - 2C_{\text{Pb}})}{RT} \left( 3e \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial \mu_L}{\partial x} \right) \end{array} \right. \quad \text{Eqs. III.7}$$

Les relations Eq. III.4 et Eq. III.5, contraignant les concentrations, transposées sur les flux (la transposition se fait en utilisant la relation de conservation de la matière : Eq. I.7) permettent d'obtenir les relations de vitesse atomique moyenne nulle :

$$\sum_{i=1}^n J_i = 0$$

et de courant nul :

$$\sum_{i=1}^n z_i J_i = 0$$

Ces relations deviennent dans notre cas :

$$\begin{cases} J_{\text{Pb}} + J_{\text{Th}} + J_{\text{Nd}} = 0 \\ 2J_{\text{Pb}} + 4J_{\text{Th}} + 3J_{\text{Nd}} = 0 \end{cases}$$

Et sont équivalentes à :

$$\begin{cases} J_{\text{Th}} = J_{\text{Pb}} \\ J_{\text{Nd}} = -2J_{\text{Pb}} \end{cases}$$

Les relations précédentes, à l'aide des expressions des flux (Eqs. III.7), permettent de déterminer le gradient de potentiel chimique des lacunes :

$$\frac{\partial \mu_L}{\partial x} = RT \frac{D_{\text{Nd}} (3(D_{\text{Pb}} - D_{\text{Th}})C_T - 2(D_{\text{Pb}} + D_{\text{Th}})C_{\text{Pb}}) + 4D_{\text{Pb}}D_{\text{Th}}C_{\text{Pb}}}{D_{\text{Nd}}(D_{\text{Pb}} + D_{\text{Th}})(C_T - 2C_{\text{Pb}})C_{\text{Pb}} + 4D_{\text{Pb}}D_{\text{Th}}C_{\text{Pb}}^2} \frac{\partial C_{\text{Pb}}}{\partial x}$$

et le gradient de potentiel électrique :

$$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{RT}{e} \frac{D_{\text{Nd}}(D_{\text{Pb}} - D_{\text{Th}})C_T}{D_{\text{Nd}}(D_{\text{Pb}} + D_{\text{Th}})(C_T - 2C_{\text{Pb}})C_{\text{Pb}} + 4D_{\text{Pb}}D_{\text{Th}}C_{\text{Pb}}^2} \frac{\partial C_{\text{Pb}}}{\partial x}$$

On trouve finalement que les flux du plomb, du thorium et du néodyme sont gouvernés par le même coefficient de diffusion  $\tilde{D}$  :

$$\begin{cases} J_{\text{Pb}} = -\tilde{D} \frac{\partial C_{\text{Pb}}}{\partial x} \\ J_{\text{Th}} = -\tilde{D} \frac{\partial C_{\text{Th}}}{\partial x} \\ J_{\text{Nd}} = -\tilde{D} \frac{\partial C_{\text{Nd}}}{\partial x} \end{cases}$$

où  $\tilde{D}$  est le coefficient d'interdiffusion et est égal à :

$$\tilde{D} = \frac{2D_{\text{Pb}}D_{\text{Th}}D_{\text{Nd}}}{4X_{\text{Pb}}D_{\text{Pb}}D_{\text{Th}} + (1 - 2X_{\text{Pb}})D_{\text{Nd}}(D_{\text{Pb}} + D_{\text{Th}})} \quad \text{Eq. III.8}$$

avec  $X_{\text{Pb}}$  la fraction de plomb en site nonaédrique ( $X_{\text{Pb}} = C_{\text{Pb}}/C_T$ ). Si  $X_{\text{Pb}} \rightarrow 0.5$ , alors  $X_{\text{Th}} \rightarrow 0.5$  et  $X_{\text{Nd}} \rightarrow 0$  et :

$$\tilde{D} \rightarrow D_{\text{Nd}}$$

Le coefficient d'interdiffusion tend vers le coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie du néodyme dans la brabantite de plomb :  $\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$ . Ainsi dans notre expression du coefficient d'interdiffusion  $D_{\text{Nd}} = D_{\text{Nd}}^{\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4}$ . Maintenant si  $X_{\text{Nd}} \rightarrow 1$ , alors  $X_{\text{Pb}} \rightarrow 0$  et  $X_{\text{Th}} \rightarrow 0$  et :

$$\tilde{D} \rightarrow \frac{2D_{\text{Pb}}D_{\text{Th}}}{D_{\text{Pb}} + D_{\text{Th}}} \quad \text{Eq. III.9}$$

On retrouve la forme de la relation de Nernst-Hartley (e.g. Philibert, 1985). La diffusion des sels dissociés dans l'eau, par exemple  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , s'avère être modélisable ainsi (e.g. Lasaga, 1998). Ce coefficient traduit le couplage électrique régnant entre l'anion et le cation. Si un des deux est plus rapide que l'autre, un champ électrique apparaît qui contraint les deux ions à diffuser ensemble. Ainsi, dans notre cas, ce coefficient représente le coefficient de diffusion d'une paire  $\text{Pb}^{2+}$ - $\text{Th}^{4+}$  infiniment diluée dans  $\text{Nd}^{3+}\text{PO}_4$ . On voit alors que si le thorium est l'espèce la plus lente, c'est-à-dire si  $D_{\text{Th}} \ll D_{\text{Pb}}$  alors :

$$\tilde{D} \rightarrow 2D_{\text{Th}}$$

où  $D_{\text{Th}}$  représente le coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie du thorium dans  $\text{NdPO}_4$  :

$D_{\text{Th}} = D_{\text{Th}}^{\text{NdPO}_4}$ . Au contraire, si  $D_{\text{Pb}} \ll D_{\text{Th}}$  alors :

$$\tilde{D} \rightarrow 2D_{\text{Pb}}$$

et  $D_{\text{Pb}}$  représente le coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie du plomb dans  $\text{NdPO}_4$  :  $D_{\text{Pb}} = D_{\text{Pb}}^{\text{NdPO}_4}$ . Quelque soit le cas, on voit qu'à dilution infinie c'est l'espèce la plus lente qui contrôle la diffusion (à un facteur 2 près).

L'expression classique du coefficient d'interdiffusion binaire entre deux solides ioniques AX et BX (e.g. Philibert, 1985) est facilement redémontrable à partir de notre modèle :

$$\tilde{D} = \frac{D_A D_B}{X_A D_A + (1 - X_A) D_B}$$

On peut retrouver l'expression de notre coefficient d'interdiffusion (Eq. III.8) à partir du coefficient d'interdiffusion ionique binaire entre une paire Nd-Nd et une paire Pb-Th :

$$\tilde{D} = \frac{D_{\text{Pb-Th}} D_{\text{Nd}}}{2X_{\text{Pb-Th}} D_{\text{Pb-Th}} + (1 - 2X_{\text{Pb-Th}}) D_{\text{Nd}}}$$

dans lequel on injecte l'expression du coefficient de diffusion de la paire :

$$D_{\text{Pb-Th}} = \frac{2D_{\text{Pb}} D_{\text{Th}}}{D_{\text{Pb}} + D_{\text{Th}}}$$

coefficient que l'on détermine avec la relation de Nernst-Hartley en considérant que, par rapport au solvant  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Th}^{4+}$  sont efficacement chargés -1 et +1 respectivement. L'interdiffusion  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  pourrait donc se voir comme une interdiffusion ionique binaire entre une paire Pb-Th et une paire Nd-Nd.

Nos expériences n'ont pas été réalisées à dilution infinie. Les expériences effectuées par Seydoux (1997) montrent que l'interdiffusion  $\text{Sm} \Leftrightarrow \text{Nd}$  dans la monazite est plus rapide que notre échange : les profils sont beaucoup plus longs (quelques micromètres) pour des températures et durées de recuit similaires aux nôtres. Même si  $D_{\text{Nd}}^{\text{SmPO}_4}$  est a priori différent de  $D_{\text{Nd}}^{\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4}$ , on peut supposer qu'ils sont du même ordre de grandeur puisqu'ils représentent tous deux la diffusion du néodyme dans une monazite. La diffusion du néodyme est donc vraisemblablement plus rapide que la diffusion du plomb ou du thorium ou des deux.



Alors, l'Eq. III.8 montre que l'interdiffusion sera contrôlée soit par le thorium soit par le plomb. En effet, si  $D_{\text{Th}} \ll D_{\text{Pb}}$  et  $D_{\text{Nd}}$  alors :

$$\tilde{D} \rightarrow \frac{2D_{\text{Th}}}{(1 - 2X_{\text{Pb}})}$$

Et de même si  $D_{\text{Pb}} \ll D_{\text{Th}}$  et  $D_{\text{Nd}}$  :

$$\tilde{D} \rightarrow \frac{2D_{\text{Pb}}}{(1 - 2X_{\text{Pb}})}$$

Pour nos expériences, la concentration maximale en plomb, c'est-à-dire celle dans la couche mince avant diffusion, est  $X_{\text{Pb}} = 0.17$ , et la concentration minimale est évidemment  $X_{\text{Pb}} = 0$ , loin de la zone de diffusion. Or lorsque  $X_{\text{Pb}}$  varie de 0.17 à 0,  $2/(1 - 2X_{\text{Pb}})$  varie de  $\sim 3$  à 2. Ainsi la variation du coefficient d'interdiffusion le long du profil ne serait que de  $\sim 33\%$ . Une telle variation est très faible et non détectable sur nos profils puisqu'elle ne correspond qu'à une variation au maximum de 0.18 sur  $\log D$ . Le modèle exposé ici est donc en accord avec le fait que nous puissions modéliser nos profils avec l'Eq. I.10, qui est solution de l'équation de la diffusion lorsque  $D$  est constant, et par conséquent ne varie pas avec la concentration. L'emploi de cette solution apparaît donc justifié a posteriori. Ce modèle nous enseigne ainsi que l'espèce limitante est soit le plomb, soit le thorium et que le coefficient de diffusion que nous avons mesuré doit être du même ordre de grandeur que le coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie du plomb ou du thorium dans  $\text{NdPO}_4$ .

Reste maintenant à déterminer lequel des deux cations est le plus lent. Dowty (1980) traite de deux facteurs cristallo-chimiques susceptibles d'affecter les vitesses de diffusion : la porosité ionique et l'énergie électrostatique de site. La porosité ionique correspond à la fraction de cristal qui n'est pas occupée par des ions. On s'attend à ce qu'un ion donné diffuse plus vite dans les structures les plus « poreuses ». Dans la monazite, la porosité ionique est de 31% (Dahl, 1997), ce qui est assez faible comparé à d'autres minéraux, et joue donc peut être un rôle important. En coordinence 9, le rayon de  $\text{Pb}^{2+}$  est 1.35 Å et celui de  $\text{Th}^{4+}$  est 1.09 Å (Shannon, 1976). Selon ces considérations, la diffusion du plomb devrait donc être plus lente que celle du thorium. Toujours selon Dowty (1980), on suppose souvent qu'il existe une proportionnalité entre l'énergie d'activation de la diffusion d'un ion et l'énergie de site, c'est-à-dire le travail nécessaire pour porter l'ion du site à une distance infinie. Si l'énergie de site est essentiellement de nature électrostatique, alors pour un site donné, la diffusion sera d'autant plus lente que la charge de l'ion sera élevée. Ainsi, dans notre cas, la diffusion de

$\text{Th}^{4+}$  devrait être plus lente que celle de  $\text{Pb}^{2+}$ . Ces deux critères cristallographiques s'opposent : on ne peut donc pas se faire une opinion a priori sur les diffusivités relatives du plomb et du thorium. A ce point, on ne peut donc pas conclure sur l'espèce limitante. C'est pour cela que l'étude de l'interdiffusion  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  est intéressante, car elle fait intervenir à nouveau la diffusion du plomb mais découplée de celle du thorium.



#### **IV. L'ECHANGE $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$**

## IV.1. Protocole expérimental

### IV.1.1. Préparation des poudres

Les polycristaux sont fabriqués à partir d'une poudre de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ . La poudre est synthétisée par coprécipitation, selon la procédure décrite à la partie III.1.1.1, à part que du  $\text{CaCO}_3$  est substitué au  $\text{PbO}$ . La structure de la poudre est proche de celle des poudres de  $\text{NdPO}_4$  et de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  (Tab. IV.1). La composition reste proche de celle attendue théoriquement mais on observe un décalage vers le pôle  $\text{NdPO}_4$  (Tab. IV.2). On a donc un léger fractionnement en brabantite entre la solution et le précipité. Il est donc peut être préférable d'utiliser la méthode par voie sèche pour synthétiser les poudres de solutions solides brabantite – monazite quand on attend une composition précise. Même si la formule de la poudre est plus proche de  $\text{Nd}_{0.70}\text{Ca}_{0.15}\text{Th}_{0.15}\text{PO}_4$  que de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ , c'est par cette dernière formulation que nous la désignerons. La différence est faible et ne doit vraisemblablement pas jouer dans le cadre de nos expériences de diffusion.

	$\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$	$\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$	$\text{NdPO}_4$
$a$ (Å)	6.743	6.774	6.774
$b$ (Å)	6.960	7.002	6.996
$c$ (Å)	6.426	6.469	6.453
$\beta$ (°)	103.68	103.59	103.52

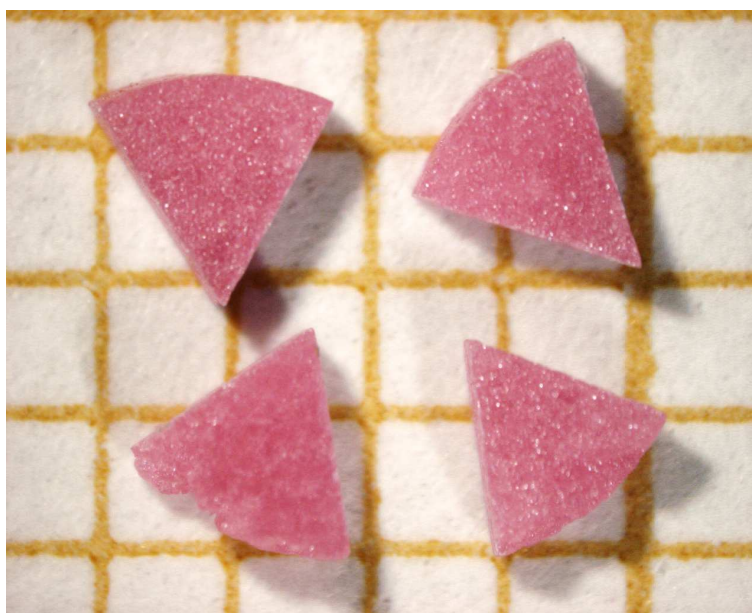
**Tab. IV.1.** Paramètres de maille de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  déterminés à partir du diffractogramme de poudre. Les données pour  $\text{NdPO}_4$  et  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  du Tab. III.2 sont reportées à titre de comparaison. Les erreurs sont inférieures à l'unité des derniers chiffres significatifs.

	Mesuré	Attendu
wt% P	12.8	13.1
wt% Nd	43.1	40.2
wt% Ca	2.44	2.88
wt% Th	14.7	16.7
wt% O	26.7	27.1
Total	99.7	100
P	0.99	1.00
Nd	0.72	0.66
Ca	0.15	0.17
Th	0.15	0.17

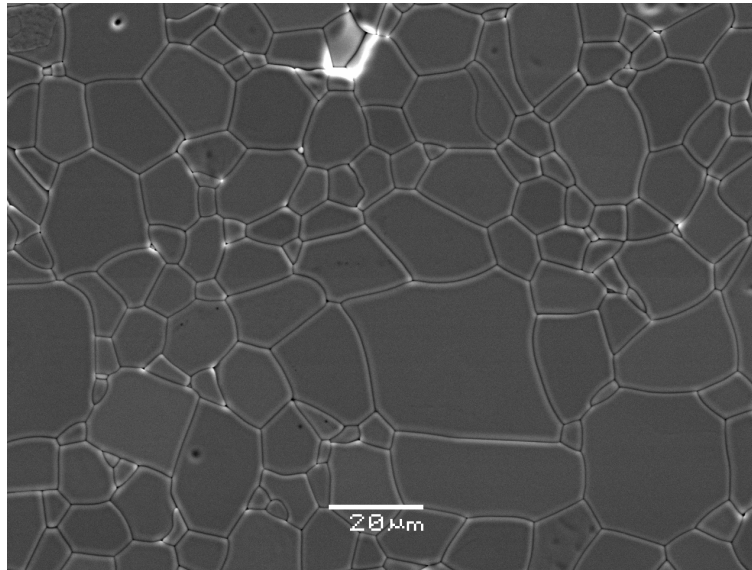
**Tab. IV.2.** Composition de la solution solide monazite de néodyme – brabantite de calcium après synthèse par coprécipitation (analyse à la microsonde électronique). Sont présentées en lignes supplémentaires les compositions structurales normalisées à 4 oxygènes ainsi qu'en dernière colonne les résultats attendus pour la poudre théorique.

#### IV.1.2. Préparation des polycristaux

La poudre est préalablement comprimée à froid sous  $\sim 10$  kbar dans une frette en alumine avec une presse hydraulique. Les pastilles obtenues font typiquement 4 mm de diamètre pour 1 mm de hauteur, mais elles sont parfois sciées après frittage car il ne nous est pas nécessaire d'avoir de si gros échantillons. Le frittage a été fait à environ  $1500$  °C pendant 10 jours. Une telle durée n'est sans doute pas nécessaire, car les principales étapes du frittage se produisent dans les premières heures (Montel et al., 2006). Après frittage, les pastilles sont roses et légèrement translucides (Fig. IV.1). Aucune pollution n'est remarquée et la composition des polycristaux est la même que celle de la poudre de départ. Nous n'avons pas fait une étude précise de la taille de grain, mais les plus gros peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres et on trouve facilement des grains de plus de  $10 \mu\text{m}$  (Fig. IV.2), comme pour les échantillons de Montel et al. (2006). Il faut préciser que le frittage des poudres de  $\text{NdPO}_4$  et de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  n'est pas aussi aisé, et la taille de grain n'excède jamais  $10 \mu\text{m}$ , même en suivant exactement la même procédure que le frittage de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ . Ainsi, il semble que le calcium favorise la croissance des grains, ce qui est peut être lié à une diffusion du calcium dans la monazite plus rapide que celles du plomb, du thorium et du néodyme.



**Fig. IV.1.** Polycristaux de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  après découpe. La grille est de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ .



**Fig. IV.2.** Surface polie d'un polycristal de  $Nd_{0.66}Ca_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  (image MEB en électrons secondaires). Le pré-recuit effectué juste après polissage fait ressortir les joints de grains en les dilatant.

La raison pour laquelle nous avons utilisé des polycristaux est que nous n'avons jamais réussi à synthétiser des monocristaux de composition  $Nd_{0.66}Ca_{0.17}Th_{0.17}PO_4$ , ou des monocristaux de solution solide monazite de néodyme – brabantite de calcium en général. Que ce soit avec le flux au tungstène ou le flux au molybdène, nous n'avons pas réussi à synthétiser les solutions solides monazite de néodyme – brabantite (de calcium ou de plomb). Dans le cas du flux au tungstène, nous n'avons pas obtenu de croissance et pour le flux au molybdène, les compositions sont très déviantes des compositions espérées à cause d'une trop grande incorporation de sodium contenu dans ce flux. Avec le flux au plomb, il n'est pas possible de synthétiser des cristaux de solution solide monazite de néodyme - brabantite de calcium car le plomb du flux se substitue en grande partie au calcium. Ainsi seule la synthèse de solution solide monazite de néodyme - brabantite de plomb avec le flux au plomb donne des cristaux avec une composition proche de la poudre de base (Tab. IV.3). Nous aurions pu essayer d'utiliser ces cristaux mais ils sont toujours petits, très fins et présentent de nombreuses fractures, ce qui rend leur manipulation périlleuse (Fig. IV.3). De plus nous aurions dû déposer une couche mince de  $Nd_{0.66}Ca_{0.17}Th_{0.17}PO_4$ , et non plus de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$ , ce qui aurait impliqué de nouveaux essais pour calibrer le pulvérisateur.

	Mesuré	Attendu
wt% P	11.4	11.7
wt% Nd	34.3	35.9
wt% Pb	15.0	13.3
wt% Th	15.8	14.9
wt% O	23.7	24.2
Total	100.2	100.0
P	0.99	1.00
Nd	0.60	0.66
Pb	0.21	0.17
Th	0.20	0.17

**Tab. IV.3.** Composition d'un cristal synthétisé à partir d'une poudre de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  dans un flux au plomb (analyses à la microsonde électronique). Les dernières lignes donnent la composition structurale normalisée à 4 oxygènes. On remarque un léger décalage de la composition du cristal vers le pôle brabantite.

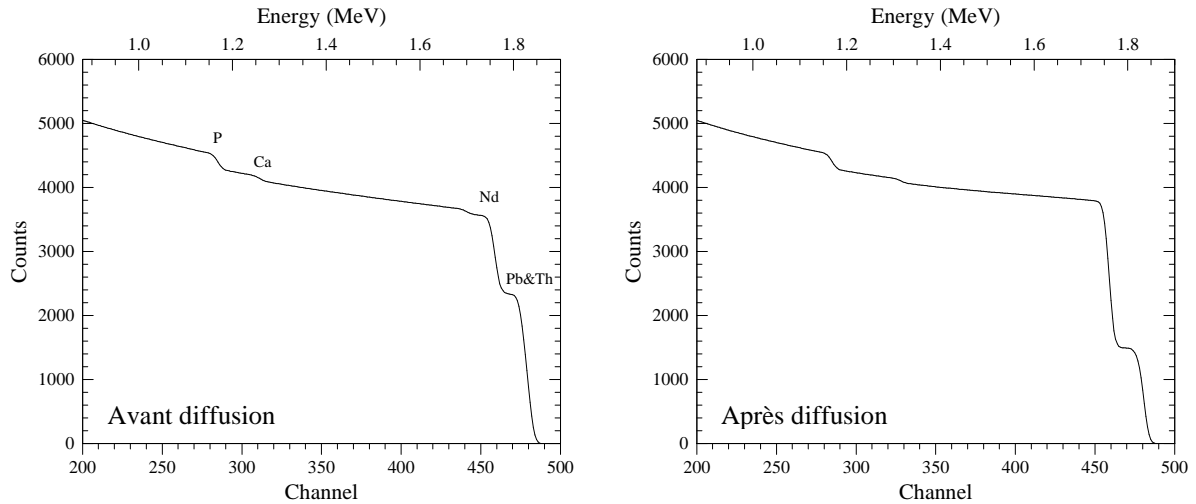


**Fig. IV.3.** Cristaux synthétisés à partir d'une poudre de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  dans un flux au plomb. Les plus gros cristaux sont représentés ici. La grille est de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ .

Mais il y a d'autres raisons qui nous ont poussées à utiliser des polycristaux. L'analyse des profils pour l'échange  $Pb^{2+} \Leftrightarrow Ca^{2+}$  ne peut pas se faire aisément en RBS à cause du thorium, présent à la fois dans le substrat et dans la couche mince, qui masquera le signal du plomb, et parce que le signal du calcium sera trop faible (Fig. IV.4). De plus, comme le recuit après polissage provoque une dilatation des joints de grains (gravure thermique), et de façon générale un léger réarrangement des grains entre eux, la rugosité des échantillons peut être problématique pour l'analyse RBS qui moyenne toute la surface. La seule technique capable



d'analyser correctement ces échantillons est le couplage FIB-MET-EDX. Or une feuille FIB peut être découpée à l'intérieur d'un grain d'une dizaine de micromètres et les traversées EDX réalisées suffisamment loin des joints de grain. Il n'est donc pas vraiment nécessaire de travailler sur des monocristaux.



**Fig. IV.4.** Simulations de spectres RBS avant et après diffusion ( $D = 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour une durée de 50000 s) d'une couche mince (70 nm) de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  dans  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ . Que ce soit avant ou après diffusion le signal du calcium est très faible et ne sera pas détectable à cause du bruit de mesure et le signal du plomb sera difficile à découpler de celui du thorium.

#### IV.1.3. Recuits de diffusion

Une fois les échantillons frittés, la procédure est la même que pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  (parties III.1.3 et III.1.4). Pour résumer : les échantillons sont polis et pré-recuits, puis la couche mince de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  est déposée par pulvérisation radiofréquence et les échantillons sont recuits dans des capsules de platine remplies de pastilles de poudre de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  frittée.

## IV.2. Résultats

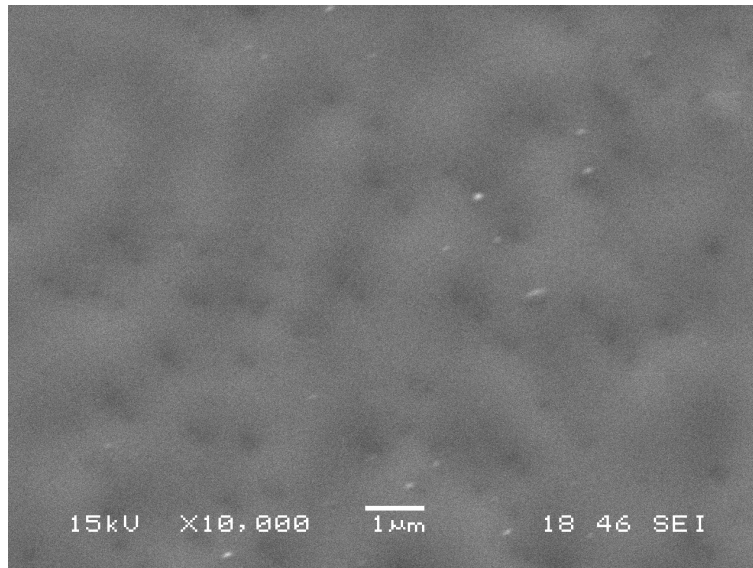
Nous n'avons pu analyser qu'un seul échantillon à ce jour : NdCaTh1F5-1A, qui a été recuit à 1400°C pendant  $7.20 \times 10^3$  s. Cet échantillon a été couvert au cours de la pulvérisation n°8 pour laquelle l'épaisseur de la couche mince est estimée à  $60 \pm 20$  nm (Tab. III.7). L'analyse à la microsonde électronique révèle un rapport Th/Pb dans la couche mince de  $\sim 1.67$  (Tab. IV.4). Comme pour certaines couches minces de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  sur cristaux de  $NdPO_4$ , le rapport Th/Pb est ici aussi supérieur à 1 (partie III.2.2.2). Cela ne doit a priori pas poser problème car nous avons montré que les diffusivités mesurées sont indépendantes des rapports Th/Pb des couches minces, au moins quand ils restent inférieurs à 2 (partie III.3.2).

% wt P	12.8
% wt Nd	43.8
% wt Pb	0.74
% wt Ca	2.24
% wt Th	14.4
% wt O	26.8
Total	100.8
P	0.99
Nd	0.73
Pb	0.01
Ca	0.13
Th	0.15
(Th-Ca)/Pb	1.67

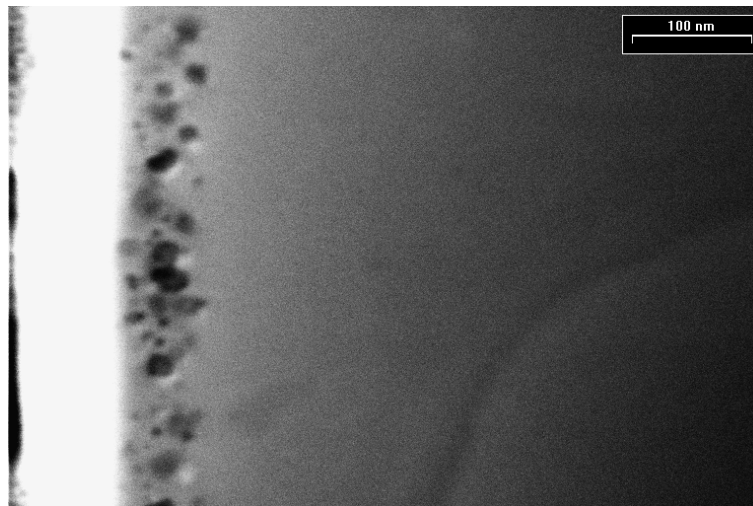
**Tab. IV.4.** Composition de l'échantillon NdCaTh1F5-1A après recuit (analyse à la microsonde électronique). La composition structurale est normalisée à 4 oxygènes. Le rapport (Th-Ca)/Pb correspond au rapport Th/Pb dans la couche mince (partie II.4).

La couche mince après recuit présente une faible rugosité (Fig. IV.5). Même si nous n'avons pas fait de mesures au profilomètre optique, elle semble limitée et tomber dans la catégorie des rugosités « négligeables » (partie III.2.3). L'image en champ clair de la feuille découpée dans l'échantillon confirme bien ce point (Fig. IV.6). La structure de la couche mince n'a pas été profondément étudiée. Nous ne savons en particulier pas si elle est cristallisée par épitaxie sur les échantillons. Toutefois, le plus probable est qu'elle le soit, comme pour la couche de  $Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4$  sur monocristaux de  $NdPO_4$ , car les paramètres de maille sont très proches. Il n'est cependant pas possible que la couche ait la même orientation sur toute la surface de l'échantillon puisqu'il est constitué de grains avec plusieurs orientations. La couche a donc dû s'adapter à l'orientation de chaque grain. Cette couche mince se différencie

des couches déposées sur monocristaux de  $NdPO_4$  par la présence d'une grande quantité de nodules (Fig. IV.6). Nous ne les avons pas caractérisés et nous ne savons pas comment ils se sont formés. Le plus probable est que la couche mince se soit déstabilisée au cours du recuit, précipitant peut être une nouvelle phase.



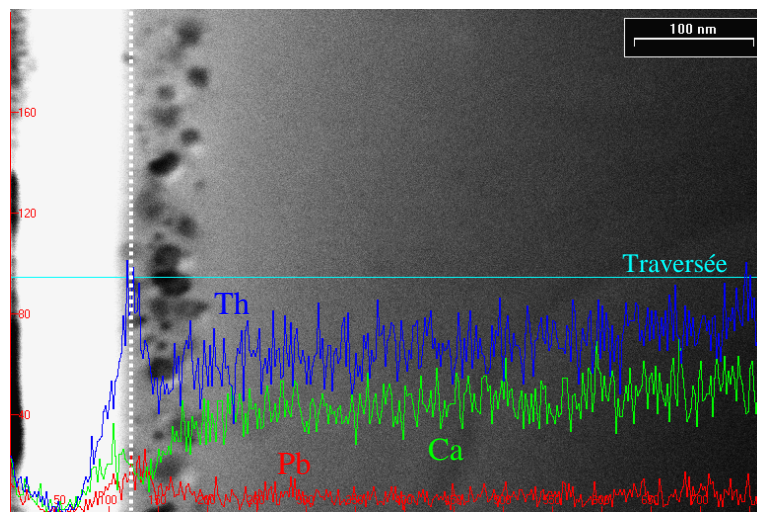
**Fig. IV.5.** Surface de l'échantillon  $NdCaTh1F5-1A$  après recuit (image MEB en électrons secondaires).



**Fig. IV.6.** Image en champ clair de la feuille découpée perpendiculairement à la surface de l'échantillon  $NdCaTh1F5-1A$  (recuit à  $1400^\circ C$  pendant  $7.20 \times 10^3$  s). La bande très claire correspond à la couche de carbone conductrice déposée sur la surface de l'échantillon. On remarque la présence de nodules de quelques dizaines de nanomètres de diamètre sur les  $\sim 70$  premiers nanomètres de l'échantillon.

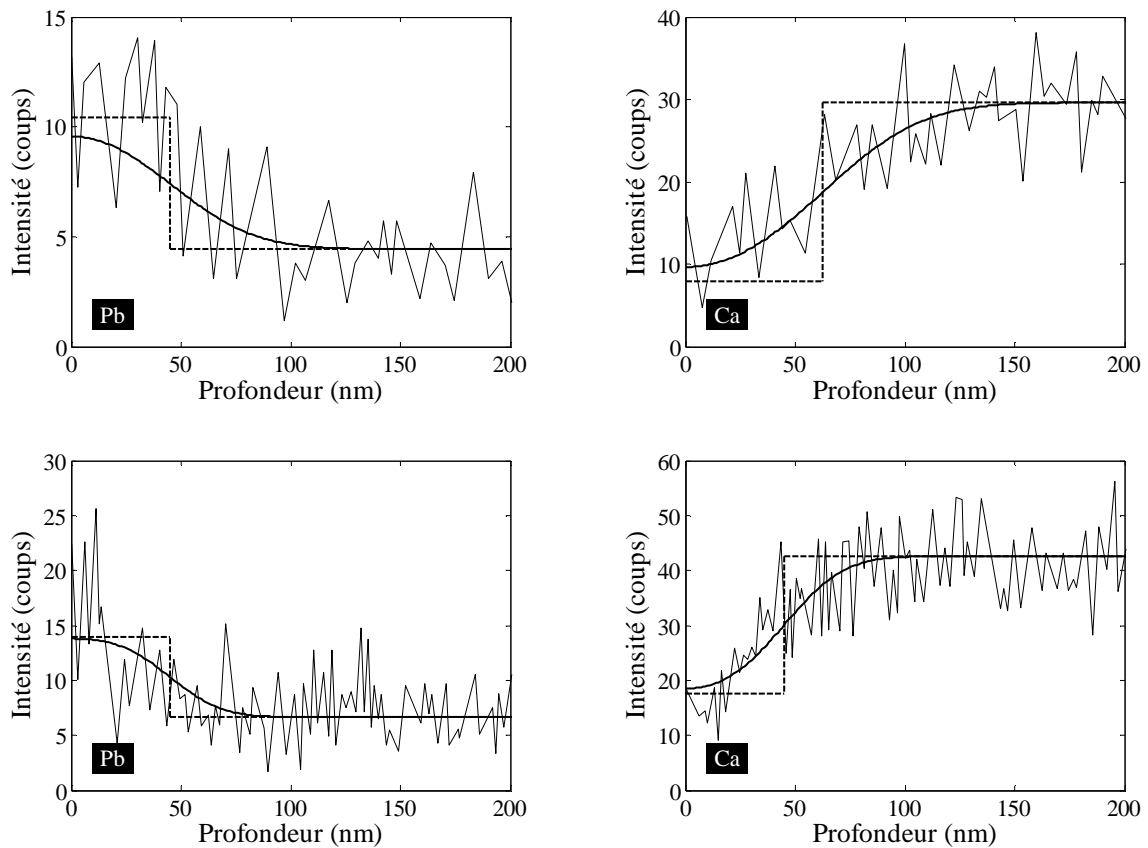
Deux traversées EDX ont été réalisées sur la feuille dont une est représentée à la Fig. IV.7. Bien qu'il soit faible, on voit que le signal du plomb diminue de la surface vers le cœur du grain et que, inversement, celui du calcium diminue du cœur du grain vers la surface. Le signal du thorium reste lui constant sur toute la zone, à part une légère augmentation vers le cœur, peut être signe d'une légère augmentation de l'épaisseur de la feuille vers la profondeur. Tout cela est en accord avec une interdiffusion  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ .

Nous n'avons pas scanné l'élément présent dans la couche juste en surface de l'échantillon, c'est-à-dire ici le carbone, donc nous avons repéré la surface à l'aide des seuls signaux du plomb, du thorium et du calcium (Fig. IV.7). Bien que les deux traversées recoupent des nodules, on ne trouve pas de corrélations nettes sur les signaux du plomb, du thorium et du calcium. Il semblerait donc que ces nodules n'aient pas influencé significativement la diffusion mais de plus amples investigations seraient nécessaires pour les caractériser.



**Fig. IV.7.** Analyse chimique de la feuille découpée perpendiculairement à la surface de l'échantillon  $\text{NdCaTh1F5-1A}$  (recuit à  $1400^\circ\text{C}$  pendant  $7.20 \times 10^3$  s). Les profils EDX du plomb, du calcium et du thorium le long de la traversée n°2 sont reportés. La ligne en tirets blancs repère la position de la surface sélectionnée.

Les profils ont été extraits et modélisés selon la même procédure que celle décrite à la partie III.2.5.1 (Fig. IV.8). Comme pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ , les profils sont bien modélisables avec la solution de l'équation de la diffusion (Eq. I.10, Eq. III.1). Les diffusivités extraites sont reportées dans le Tab. IV.5. Les diffusivités apparentes du plomb et du calcium sont similaires pour les deux traversées. Ainsi, quelque soit l'élément ou la traversée, le coefficient de diffusion mesuré est le même et représenterait l'interdiffusion  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ .



**Fig. IV.8.** Profils EDX acquis dans l'échantillon  $\text{NdCaTh1F5-1A}$  (recuit à  $1400^\circ\text{C}$  pendant  $7.20 \times 10^3$  s). La première ligne correspond aux profils extraits au cours de la traversée n°1 et la deuxième à ceux de la traversée n°2. Les courbes continues représentent les ajustements par l'Eq. III.1 et les courbes en tirets les profils avant diffusion.

Traversée	Pb	Ca	Les deux
1	$-19.19 \pm 0.62$	$-19.05 \pm 0.62$	
2	$-19.63 \pm 0.62$	$-19.49 \pm 0.62$	
Moyenne	$-19.41 \pm 0.44$	$-19.27 \pm 0.44$	$-19.34 \pm 0.31$

**Tab. IV.5.** Diffusivités extraites des profils EDX dans l'échantillon  $\text{NdCaTh1F5-1A}$ , recuit à  $1400^\circ\text{C}$  pendant  $7.20 \times 10^3$  s (données en  $\log D \pm 2\sigma$ , avec  $D$  en  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ). Sont reportées les diffusivités extraites de chaque traversée pour chaque élément. La colonne « Les deux » représente la moyenne pour le plomb et le calcium réunis.

### IV.3. Discussion

#### IV.3.1. Le coefficient d'interdiffusion

En se basant sur les mêmes hypothèses que celles faites pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  (partie III.3.3), on montre aisément que le plomb et le calcium doivent diffuser à la même vitesse :

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{\text{Pb}} = -\tilde{D} \frac{\partial C_{\text{Pb}}}{\partial x} \\ J_{\text{Ca}} = -\tilde{D} \frac{\partial C_{\text{Ca}}}{\partial x} \end{array} \right.$$

où  $\tilde{D}$  est le coefficient d'interdiffusion ionique binaire :

$$\tilde{D} = \frac{D_{\text{Pb}} D_{\text{Ca}}}{D_{\text{Pb}} X_{\text{Pb}} + D_{\text{Ca}} (1 - X_{\text{Pb}})}$$

avec

$$X_{\text{Pb}} = \frac{C_{\text{Pb}}}{C_{\text{Pb}} + C_{\text{Ca}}}$$

$D_{\text{Pb}}$  et  $D_{\text{Ca}}$  sont les coefficients d'hétérodifusion à dilution infinie du plomb dans  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  et du calcium dans  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  :  $D_{\text{Pb}} = D_{\text{Pb}}^{\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4}$  et  $D_{\text{Ca}} = D_{\text{Ca}}^{\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4}$ . Comme pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ , l'interdiffusion sera principalement contrôlée par l'espèce la plus lente. En coordinence 9, le rayon de  $\text{Ca}^{2+}$ , 1.18 Å, est plus petit que celui de  $\text{Pb}^{2+}$ , 1.35 Å (Shannon, 1976). Cette considération sur l'encombrement des cations joue en faveur d'une diffusivité du plomb plus lente que celle du calcium. Cela est cohérent avec la forte croissance de grain observée lors du frittage des poudres de monazite contenant du calcium. Selon toute vraisemblance la diffusion du calcium dans la monazite est donc plus rapide que celle du plomb. Si on admet que  $D_{\text{Pb}} \ll D_{\text{Ca}}$  alors :

$$\tilde{D} \rightarrow \frac{D_{\text{Pb}}}{1 - X_{\text{Pb}}}$$

Contrairement à l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  où la fraction de plomb variait peu, pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ ,  $X_{\text{Pb}}$  varie de 0 à 1, du substrat vers la couche mince, à l'instant initial. Quelque soit la valeur de  $X_{\text{Pb}}$ ,  $1/(1-X_{\text{Pb}})$  sera supérieur à 1. Ainsi, quand on modélise des profils gouvernés par un tel coefficient de diffusion par une solution où le coefficient de diffusion est constant, la valeur extraite sera supérieure au coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie de l'espèce la plus lente. Nos profils étant relativement bruités, l'essentiel de l'information est extraite au niveau des gradients de concentrations maximaux et les « queues » de profils ne sont pas accessibles. Pour  $X_{\text{Pb}} = 0.2$ ,  $\tilde{D} = 1.25D_{\text{Pb}}$  et pour  $X_{\text{Pb}} = 0.8$ ,  $\tilde{D} = 5D_{\text{Pb}}$ . Pour  $X_{\text{Pb}}$  allant de 0.2 à 0.8, c'est-à-dire sur la partie du profil d'où vient la plus grande partie de l'information, le coefficient de diffusion ne varie donc pas plus d'un ordre de grandeur. Ceci, avec le bruit qui affecte nos profils, est sans doute ce qui explique que nous puissions modéliser nos profils avec une solution supposant un coefficient de diffusion constant. La valeur moyenne de  $1/(1-X_{\text{Pb}})$  de 0.2 à 0.8 est  $\sim 2.3$ , ce qui correspond à  $\sim 0.36$  sur  $\log D$ , soit environ deux fois moins que l'incertitude sur les mesures. Les diffusivités mesurées pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  seraient donc relativement proches de  $D_{\text{Pb}}$ , c'est-à-dire le coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie du plomb dans  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ .

### IV.3.2. Perspectives

Il est évident qu'un seul échantillon ne suffit pas et que les expériences pourraient être poursuivies afin d'établir une loi d'Arrhenius. La présence des nodules dans l'échantillon NdCaTh1F5-1A traduit sûrement une instabilité de sa couche mince au cours du recuit. Le recuit de nouveaux échantillons nous apprendrait si ce phénomène est ponctuel ou général. Si les nodules s'avéraient se former systématiquement, il serait nécessaire des les caractériser afin de comprendre comment éviter leur formation. Toutefois, les nodules ne semblent pas avoir affecté les profils de diffusion de l'échantillon NdCaTh1F5-1A et leur présence n'est peut être pas « gênante ». La variation du coefficient d'interdiffusion avec la concentration sera peut-être révélée avec l'acquisition de profils moins bruités ou, indirectement, par une dépendance du coefficient de diffusion avec la durée de recuit (c'est-à-dire pour des concentrations moyennes différentes). Il sera peut-être alors nécessaire de coder un modèle numérique pour ajuster au mieux les profils expérimentaux avec ceux simulés avec un coefficient d'interdiffusion approprié. Encore une fois, seules de nouvelles expériences à

différentes températures et différentes durées permettraient d'en apprendre plus. C'est ce que nous sommes actuellement en train de mettre en œuvre.

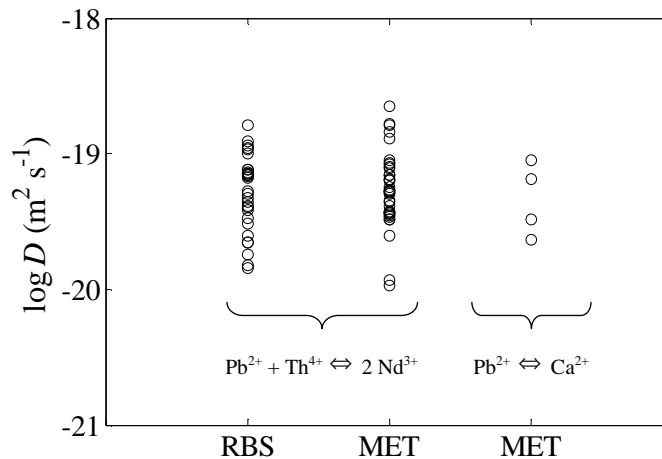




## **V. DISCUSSION**

### V.1. Comparaison des échanges $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ et $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$

Les diffusivités mesurées pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  sont similaires à celles de l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  (Fig. V.1).



**Fig. V.1.** Comparaison des diffusivités pour les échanges  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ . Sont reportées toutes les diffusivités extraites de tous les spectres RBS et profils MET-EDX dans les échantillons recuits à 1400°C.

Il est évident qu'une seule expérience pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  n'est pas suffisante pour conclure sur une similarité avec l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ . Sans aller jusqu'à analyser plusieurs dizaines d'échantillons pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ , plusieurs points à différentes températures seraient souhaitables et c'est ce que nous essayons de faire au moment de la rédaction de ce manuscrit.

Supposons maintenant, comme le suggère la seule expérience que nous avons réalisée, que les nouvelles données pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  soient en accord avec l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ . Soit le thorium et le calcium sont limitants pour les deux échanges, mais ils doivent alors avoir la même diffusivité dans la monazite pour expliquer la similarité des deux échanges. Soit, et c'est bien sûr l'hypothèse la plus raisonnable, c'est le plomb qui est l'espèce la plus lente et qui contrôle les deux échanges.

Les arguments en faveur d'une diffusion du plomb plus lente que celle du calcium viennent du rayon ionique du plomb, plus gros que celui du calcium, et de la plus grande facilité à fritter des poudres de monazites contenant du calcium. Concernant le thorium, rien ne permet d'affirmer a priori que sa diffusion est plus rapide que celle du plomb. Etant donné que cet élément est fortement concentré dans la monazite, il est peu probable qu'il diffuse rapidement,

sans que des profils dans les échantillons naturels aient été rapportés (une diffusion rapide du thorium à l'extérieur du grain conduirait à des âges Th-Pb facilement perturbables et trop vieux). Mais, pour respecter l'électroneutralité,  $\text{Th}^{4+}$  seul ne peut pas diffuser dans les sites nonaédriques de la monazite, composés de cations  $\text{TR}^{3+}$ . Il faut donc au moins une autre espèce chargée, et cela pourrait être la lenteur de cette espèce qui empêcherait le thorium, rapide, de migrer. On ne peut pas aussi négliger l'hypothèse que le thorium et le plomb aient des diffusivités relativement proches. Quoiqu'il en soit, nous n'avons pas d'arguments forts pour démontrer a priori que la diffusion du thorium est plus rapide que celle du plomb. Il serait peut être possible de répondre en expérimentant l'interdiffusion diluée  $\text{Ca}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  : comme la diffusion du calcium est a priori rapide, le coefficient mesuré serait celui du thorium.

Si, selon toute vraisemblance, c'est le plomb qui est l'espèce la plus lente de toutes les espèces mises en jeu dans nos expériences, alors, à un ordre de grandeur près, le coefficient mesuré pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  serait le coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie dans  $\text{NdPO}_4$  :  $D_{\text{Pb}}^{\text{NdPO}_4}$ , et celui pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  serait le coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie dans  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  :  $D_{\text{Pb}}^{\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4}$ . Comme le  $\text{NdPO}_4$  et le  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  sont proches chimiquement et cristallographiquement (prédominance du pôle  $\text{NdPO}_4$ ), on ne s'attend pas à ce que les deux coefficients soient très différents, ce qui n'est pas infirmé par les mesures en notre possession.

## V.2. Comparaison avec les expériences précédentes

### V.2.1. Diffusion du plomb dans la monazite

Smith et Giletti (1997) ont effectué des expériences sur des monazites naturelles. La source diffusante est une solution aqueuse enrichie en  $^{204}\text{Pb}$  évaporée à la surface des échantillons (la composition complète de ce sel n'est pas communiquée). Les recuits ont été effectués entre 1000 et 1200°C. L'analyse des profils a été réalisée par érosion avec une sonde ionique (SIMS). Les paramètres de leur loi d'Arrhenius sont  $E = 180 \pm 48 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\log D_0 (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -14.18 \pm 1.54$  (Fig. V.2). Leur énergie d'activation est donc pratiquement trois fois inférieure à celle de l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  ( $E = 509 \pm 24 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Pour la seule température que nous avons en commun avec leurs expériences, c'est-à-dire 1200°C, leur diffusivité est plus grande que la nôtre d'environ un ordre de grandeur ( $\log D (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -20.59$  contre  $\log D (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -21.61$ ). Cela reste raisonnable si on garde en tête que les coefficients de diffusion extraits de profils très courts sont mal contraints. Toutefois, l'extrapolation de notre loi d'Arrhenius à basse température dévie significativement de leurs mesures. A 1000°C, alors que leurs mesures donnent  $\log D (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -21.57$ , notre extrapolation est à  $\log D (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -24.30$ , soit 3 ordres de grandeurs de moins.

L'origine de cette différence pourrait résider dans la nature des échantillons utilisés. Alors que nous avons effectué nos expériences uniquement sur des échantillons synthétiques, Smith et Giletti (1997) ont uniquement utilisé des monazites naturelles. Cependant, Cherniak et al. (2004a) ont réalisé des expériences sur des monazites synthétiques et naturelles et n'ont pas observé de différences significatives. Smith et Giletti (1997) ont mesuré des diffusivités 2 à 5 fois plus faibles le long de l'axe  $c$ . Cette anisotropie est trop faible pour expliquer les 3 ordres de grandeurs de différences entre leurs données et les nôtres à 1000°C. Etant donné que Smith et Giletti (1997) ont effectué leurs expériences de 1000 à 1200°C alors que les nôtres ont été faites de 1200 à 1500°C, et que nos mesures ne diffèrent que d'un ordre de grandeur à 1200°C, on pourrait supposer qu'un changement de mécanisme avec une énergie d'activation plus faible intervient autour de cette température là. Cependant, les températures expérimentales de Cherniak et al. (2004a) recouvrent 1200°C (1100 à 1350°C) et aucune rupture de pente ne peut être observée dans leur diagramme d'Arrhenius. Bien que nous ne puissions pas expliquer la différence entre nos résultats et ceux de Smith et Giletti (1997) par ces considérations, nous émettons quelques réserves concernant leurs expériences.

Une réticence importante vient de leur couche diffusante : on ne sait pas si la couche reste solide ou fond aux températures de recuit. Nous ne pouvons pas conclure sur ce point car les auteurs ne l'aborde pas et ne communique pas la nature de la couche. Mais on peut se poser la question car les phases réfractaires contenant du plomb sont rares et que nous avons nous-mêmes expérimenté à nos dépens de gros problèmes de stabilité des sources diffusantes (partie III.1.3.3). Si la couche est, au moins partiellement, fondue au cours des recuits, alors la surface de l'échantillon va se dissoudre. En effet le PbO est souvent utilisé comme fondant et nous l'avons d'ailleurs utilisé dans un des flux pour synthétiser nos cristaux. On peut alors se demander si les profils observés sont bien dus à de la diffusion à l'état solide.

Smith et Giletti (1997) indiquent que la concentration en  $^{204}\text{Pb}$  de la couche est de  $0.1 \mu\text{g mm}^{-2}$  (son épaisseur n'est pas communiquée) et que la quantité qui est transportée dans le cristal est 1000 fois moindre. Même si de très faibles concentrations peuvent être détectées à la sonde ionique, cela pose problème. En effet au cours de l'abrasion une partie des éléments se trouvant sur les rebords du trou, c'est-à-dire dans la couche, peut être arrachée et par conséquent analysée comme venant du fond du trou, c'est-à-dire dans le cristal. Cet effet est toutefois limité mais comme la couche est beaucoup plus concentrée que le profil de diffusion, il est possible que des atomes de plomb arrachés à la couche aient contribué significativement au profil de diffusion dans le cristal. Les auteurs discutent de ce problème, mais ne quantifient pas le possible impact sur les profils.

Une autre réserve sur les expériences de Smith et Giletti (1997) découle de la longueur des profils de diffusion. Le front d'abrasion du faisceau ionique n'est pas parfaitement plat et le mélange des teneurs à diverses profondeurs dégrade la résolution. Bien que la résolution ne soit pas communiquée, Cherniak et al. (2004a) estiment que les profils doivent être supérieurs à 50 nm pour être exploitables. Or sur les 8 diffusivités utilisées par Smith et Giletti (1997) pour déterminer la loi d'Arrhenius, 4 ont été extraites de profils de diffusion d'environ 50 nm. Nous avons été amenés à rejeter 2 échantillons pour des raisons de profils de diffusion trop courts. Nous les avons détectés à l'aide des diffusivités extraites des autres échantillons : la loi d'Arrhenius prévoyait que les temps de recuits de ces échantillons étaient insuffisants et que les longueurs de diffusion étaient plus courtes que la résolution RBS. La modélisation de ces spectres était correcte mais donnait des diffusivités trop fortes. En effet, même sans diffusion, un artefact de profil est créé par la résolution machine. Smith et Giletti (1997) indiquent que l'échantillon qu'ils ont porté à haute température et immédiatement trempé ainsi que d'autres échantillons recuits longuement ont des signaux en  $^{204}\text{Pb}$  trop élevés. On peut alors se demander si une contribution significative du plomb des profils dans les cristaux ne provient

pas d'artefacts. Que ce soient des ions arrachés à la couche ou des profils trop courts par rapport à la résolution, la conséquence sera une augmentation artificielle des longueurs des profils de diffusion et donc des diffusivités. Cela va dans le sens de la différence avec nos données. Il est donc fortement probable qu'au moins des artefacts analytiques soient à l'origine de biais dans les mesures de Smith et Giletti (1997).

Les expériences réalisées par Cherniak et al. (2004a) sont de plusieurs types. D'une part des expériences de diffusion à partir d'une poudre enrichie en plomb, mise en contact avec des monazites synthétiques  $\text{CePO}_4$  et naturelles. Les recuits ont été effectués entre 1100 et 1350°C. L'analyse des profils s'est faite en RBS et en sonde ionique. La poudre utilisée est un mélange de zirconate de plomb ( $\text{PbZrO}_3$ ) et de  $\text{CePO}_4$  dans un rapport 1:3, recuit à 1250°C puis broyé. D'autre part ils ont effectué des expériences de recuit de monazites naturelles dans une poudre dépourvue de plomb afin de mesurer la diffusion du plomb lors de son extraction d'une monazite. C'est une poudre de zircon synthétique qui a joué le rôle de puits. Le résultat qu'ils mettent en avant (dans l'abstract et la conclusion) découle seulement des profils d'incorporation de plomb à partir de la poudre de  $\text{CePO}_4$  enrichie en  $\text{PbZrO}_3$  dans les échantillons synthétiques  $\text{CePO}_4$ , analysés en RBS. Ils obtiennent une loi d'Arrhenius avec les paramètres  $E = 594 \pm 39 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\log D_0 (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -0.03 \pm 1.35$  (Fig. V.2). Ce résultat est très proche du nôtre. Sur les températures expérimentales en commun, l'écart entre les diffusivités mesurées par Cherniak et al. (2004a) et celles que nous avons mesurées pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  est inférieur à un ordre de grandeur. De plus, les extrapolations restent similaires à un ordre de grandeur près sur l'intervalle 750-1500°C.

Mais cette très bonne concordance des résultats, pour des expériences de diffusion impliquant des profils de la centaine de nanomètres, reste surprenante. En effet, les expériences de Cherniak et al. (2004a) diffèrent des nôtres et restent floues sur de nombreux points. Nous avons en particulier des réserves quant à l'utilisation d'une source diffusante sous forme de poudre car les grains peuvent se fixer et recristalliser sur la surface de l'échantillon. C'est en tout cas ce que nous avons constaté quand nous avons essayé de réaliser des expériences à partir de la poudre de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  (Fig. III.8). L'analyse RBS d'un dépôt d'épaisseur hétérogène qui n'a pas diffusé dans le substrat, conduit à des spectres similaires à ceux d'une couche diffusante (e.g. Marin et al., 1996). On s'attend donc à ce que ces artefacts apparaissent sur des surfaces couvertes de cristallites et c'est pourquoi nous n'avons pas poursuivi les expériences avec des sources diffusantes sous forme de poudre. Cherniak et al. (2004a) ne discutent pas ces aspects là et font seulement référence à des travaux antérieurs où

une poudre avait aussi été utilisée comme source diffusante. Dans ces publications (e.g. Cherniak et Watson, 1994), il est spécifié que la source diffusante n'adhère généralement pas et est facilement supprimée de la surface dans des bains vibrants ultrasoniques. Pour chaque recuit que nous avons effectué, la poudre s'est fixée sur la surface et les zones dépourvues de cristallites sont aussi dépourvues en éléments diffusants. De plus les cristallites ne sont pas décollables aux ultrasons et on peine à les supprimer avec une pointe métallique. Or le recuit d'une poudre de  $\text{CePO}_4\text{-PbZrO}_3$  sur  $\text{CePO}_4$  est relativement proche du recuit d'une poudre de  $\text{NdPO}_4\text{-Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$  sur  $\text{NdPO}_4$  : on a dans les deux cas une source diffusante contenant une monazite déposée sur une monazite. Il est donc étonnant que Cherniak et al. (2004a) aient pu effectuer un échange diffusif sans que des grains de la poudre n'adhèrent et ne recristallisent sur la surface des échantillons. Les auteurs affirment que l'analyse d'un échantillon porté à  $1300^\circ\text{C}$  et immédiatement trempé n'indique aucune quantité significative de plomb, ce qui implique que la poudre n'adhère pas aux surfaces. Toutefois ils indiquent aussi que pour les expériences d'extraction du plomb des monazites naturelles, toutes les poudres « puits » testées réagissaient avec les monazites, à part la poudre de zircon finalement retenue. Or dans les poudres testées se trouvait le  $\text{CePO}_4$ , qui constitue le principal pôle de la source diffusante pour les expériences d'incorporation.

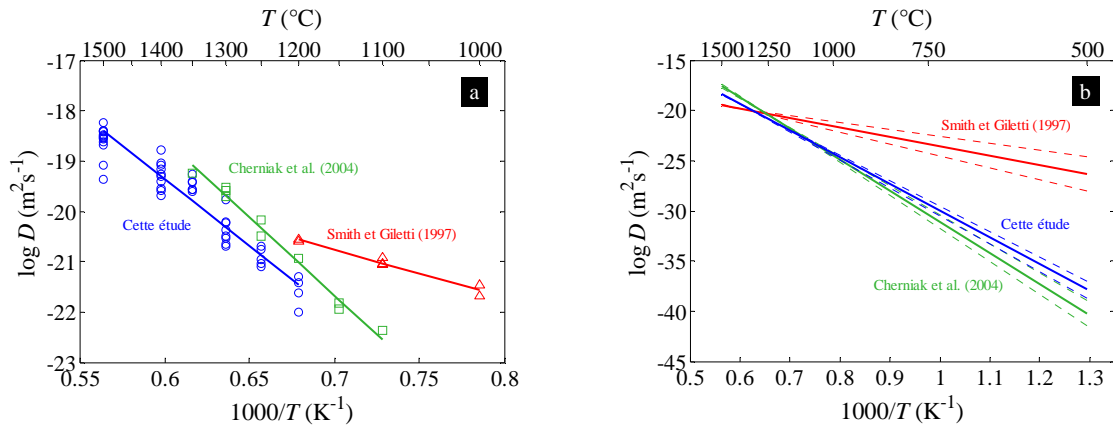
Les auteurs ont rencontré des problèmes pour les profilages SIMS : certaines analyses ne sortaient pas de plomb ou alors des profils anormalement longs, non conformes à la loi de Fick. Les auteurs justifient les cas d'absence de profil par l'analyse de zones où la poudre n'était pas en contact avec la surface. Et les profils trop longs seraient dus à de la diffusion rapide le long de petites fractures dans les échantillons. Ils ont alors sélectionné les profils présentant une allure correcte et rejeté les autres. La proportion de surface analysée présentant ces anomalies n'est pas spécifiée. Il est surprenant que les échantillons puissent être impropres à l'analyse SIMS et par ailleurs convenir à l'analyse RBS. Les auteurs rappellent que la surface analysée en SIMS est des milliers de fois plus petites que celle analysée par RBS, et que par conséquent la RBS moyenne une grande partie de la surface. Mais encore faut-il que les anomalies (absence de contact avec la poudre et diffusion le long de fractures) soient négligeables pour que la mesure RBS reflète bien la diffusion volumique. Ainsi il est regrettable que l'état des surfaces après recuit n'ait pas fait l'objet d'investigations (au moins en MEB) car des doutes subsistent sur sa qualité.

Lorsque Cherniak et al. (2004a) effectuent une régression de toutes leurs données, aussi bien RBS que SIMS, d'intégration et d'extraction, dans les échantillons naturels et synthétiques, la loi d'Arrhenius qu'ils obtiennent ( $E = 536 \pm 51 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\log D_0 (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) = -1.86 \pm 1.76$ )



devient compatible dans les barres d'erreur avec la nôtre ( $E = 509 \pm 24 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\log D_0 (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) = -3.41 \pm 0.77$ ). Quelques soient les réserves que nous pouvons avoir concernant leurs expériences, il semblerait que nous ayons mesuré la même chose.

Les expériences de diffusion du plomb dans la monazite doivent faire intervenir au moins une troisième espèce chargée pour maintenir l'électroneutralité lors de l'échange  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{TRL}^{3+}$ . En ce qui concerne les expériences de Cherniak et al. (2004a) de diffusion du plomb dans les échantillons de  $\text{CePO}_4$  synthétiques et naturels à partir de la poudre contenant du  $\text{PbZrO}_3$ , la compensation a peut-être été réalisée par le zirconium, selon l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Zr}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Ce}^{3+}$ . Mais ce mécanisme est peu probable étant donné que le zirconium n'est a priori pas favorable dans une monazite à cause de son faible rayon ionique et parce qu'il est absent des cristaux naturels. Pour les expériences de diffusion du plomb de monazites naturelles dans la poudre de zircon, le plomb a peut être migré avec le thorium selon l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Ce}^{3+}$  que nous avons étudié si ce n'est que la terre rare légère est dans notre cas le néodyme et non le cérium. Malheureusement, Cherniak et al. (2004a) ne reportent pas les profils des espèces pouvant être impliquées dans les échanges et ne discutent pas du couplage par lequel le plomb diffuse dans la monazite. Or cela est indispensable car c'est l'espèce la plus lente qui contrôle l'interdiffusion, et on ne peut pas supposer a priori que c'est le plomb. Il est cependant certain que le thorium est absent de leurs expériences dans les monazites synthétiques et que leur mécanisme est donc différent du nôtre. Alors le bon accord entre leurs données et les nôtres laisse penser que c'est la diffusion du plomb qui est la plus lente et qui contrôle les interdiffusions. Cela renforce l'hypothèse que la loi d'Arrhenius déduite de l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  représente le coefficient d'hétérodiffusion du plomb à grande dilution dans la monazite.



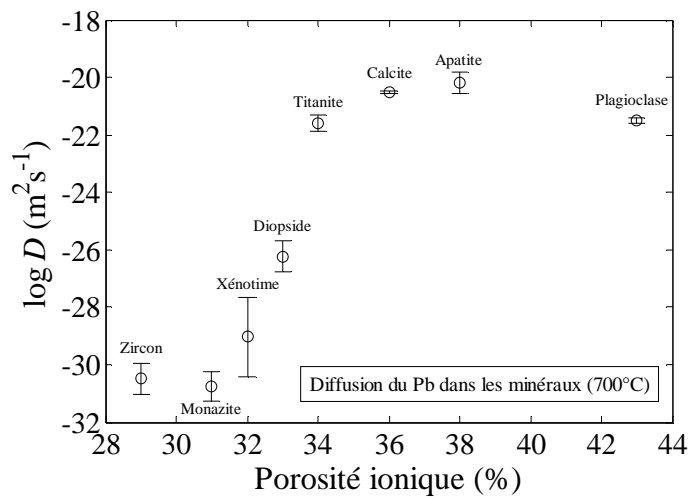
**Fig. V.2.** Comparaison des données expérimentales de diffusion du plomb dans la monazite. (a) Zoom sur les températures des expériences. Nous avons reporté pour chaque auteur les valeurs moyennes de chaque échantillon utilisées pour la détermination des lois d'Arrhenius (segments de droites). Les barres d'erreurs ont été omises pour conserver la clarté de la figure. (b) Extrapolations à basses températures des lois d'Arrhenius. Les asymptotes des intervalles de confiance sur les régressions sont reportées en trait fin.

### V.2.2. Diffusion du plomb dans les autres minéraux

Cherniak et Watson (2000) ont mesuré les diffusivités du plomb dans le zircon. Ils ont réalisé leurs expériences sur des zircons synthétiques et naturels en faisant diffuser le plomb vers l'intérieur (incorporation) ou l'extérieur (extraction) des cristaux. Pour les expériences d'incorporation, la diffusion dans les cristaux synthétiques et naturels a été faite avec une poudre mélange de  $\text{PbSO}_4$  et de zircon. Les expériences d'extraction ont été réalisées en enrobant les échantillons contenant du plomb avec une poudre de zircon synthétique dépourvu de plomb. Les échantillons utilisés pour ces expériences sont un cristal de zircon synthétique dans lequel a été introduit du plomb par les expériences d'incorporation, un cristal naturel contenant du plomb et un cristal synthétique dopé au plomb. La loi d'Arrhenius qu'ils obtiennent pour les expériences d'incorporation dans les cristaux synthétiques a pour paramètres  $E = 550 \pm 30 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\log D_0 (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) = -0.962 \pm 1.074$ . Les diffusivités mesurées pour les autres types d'expériences ne dévient pas significativement de cette loi. La compensation des charges pour les expériences d'incorporation dans les cristaux synthétiques ne se fait pas selon  $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{6+} \Leftrightarrow \text{Zr}^{4+} + \text{Si}^{4+}$ , même si cette substitution est possible, car le soufre n'est pas détecté dans les échantillons. Les auteurs supposent alors que la compensation se fait avec des lacunes d'oxygène. Même si les couplages électriques ne sont pas clairement identifiés, la similitude des résultats pour tous les types d'expériences, qui n'impliquent pas les mêmes espèces, favorise l'hypothèse que la diffusion du plomb contrôle les interdiffusions dans tous les cas.

Cherniak (2005) a étudié la diffusion du plomb dans le xénotime synthétique  $\text{YPO}_4$ . Les expériences ont été réalisées en enrobant les cristaux d'une poudre mélange de  $\text{PbTiO}_3$  et de xénotime. La loi d'Arrhenius obtenue a pour paramètres  $E = 382 \pm 64 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\log D_0 (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -8.529 \pm 2.064$ . Cherniak (2005) propose que la compensation des charges lors de l'échange  $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Y}^{3+}$  se fasse avec des lacunes d'oxygène, comme avancé pour la diffusion du plomb dans le zircon (Cherniak et Watson, 2000). Toutefois,  $\text{Ti}^{4+}$ , présent dans la source diffusante, n'a pas été profilé et sa possible participation au couplage électrique n'est pas discutée. Il n'est donc pas évident dans ce cas que ce soit la diffusion du plomb qui soit limitante.

Bien qu'à basse température les diffusivités du plomb dans le zircon soient plus lentes que celles dans le xénotime, elles restent relativement proches si on considère les incertitudes de mesures. Cet accord n'est pas surprenant car les structures de ces deux minéraux sont identiques. Nos données de diffusion du plomb dans la monazite sont très proches de celles dans le zircon et donc aussi similaires à celles dans le xénotime. Cela n'est encore pas vraiment surprenant car même si la structure de la monazite est différente, elle reste relativement proche et peut être vue comme un zircon (ou un xénotime) « légèrement cisailé ». Cela permet de supposer que dans les trois cas, c'est le plomb qui contrôle les interdiffusions et que les lois d'Arrhenius mesurées soient représentatives, à un ordre de grandeur près, des coefficients d'hétérodiffusion à grande dilution. De façon générale, les diffusivités du plomb dans la monazite, le zircon et le xénotime sont faibles. Cela est cohérent avec la grande taille du rayon de  $\text{Pb}^{2+}$  : 1.35 et 1.29 Å en coordinence 9 et 8 respectivement (Shannon, 1976) et la relativement basse porosité ionique de ces minéraux : 31, 29 et 32% pour la monazite, le zircon et le xénotime respectivement (Dahl, 1997). Lorsqu'on reporte les diffusivités du plomb en fonction de la porosité ionique de différents minéraux, la tendance qui se dessine est cohérente : plus la porosité ionique est grande, plus les diffusivités sont fortes (Fig. V.3).



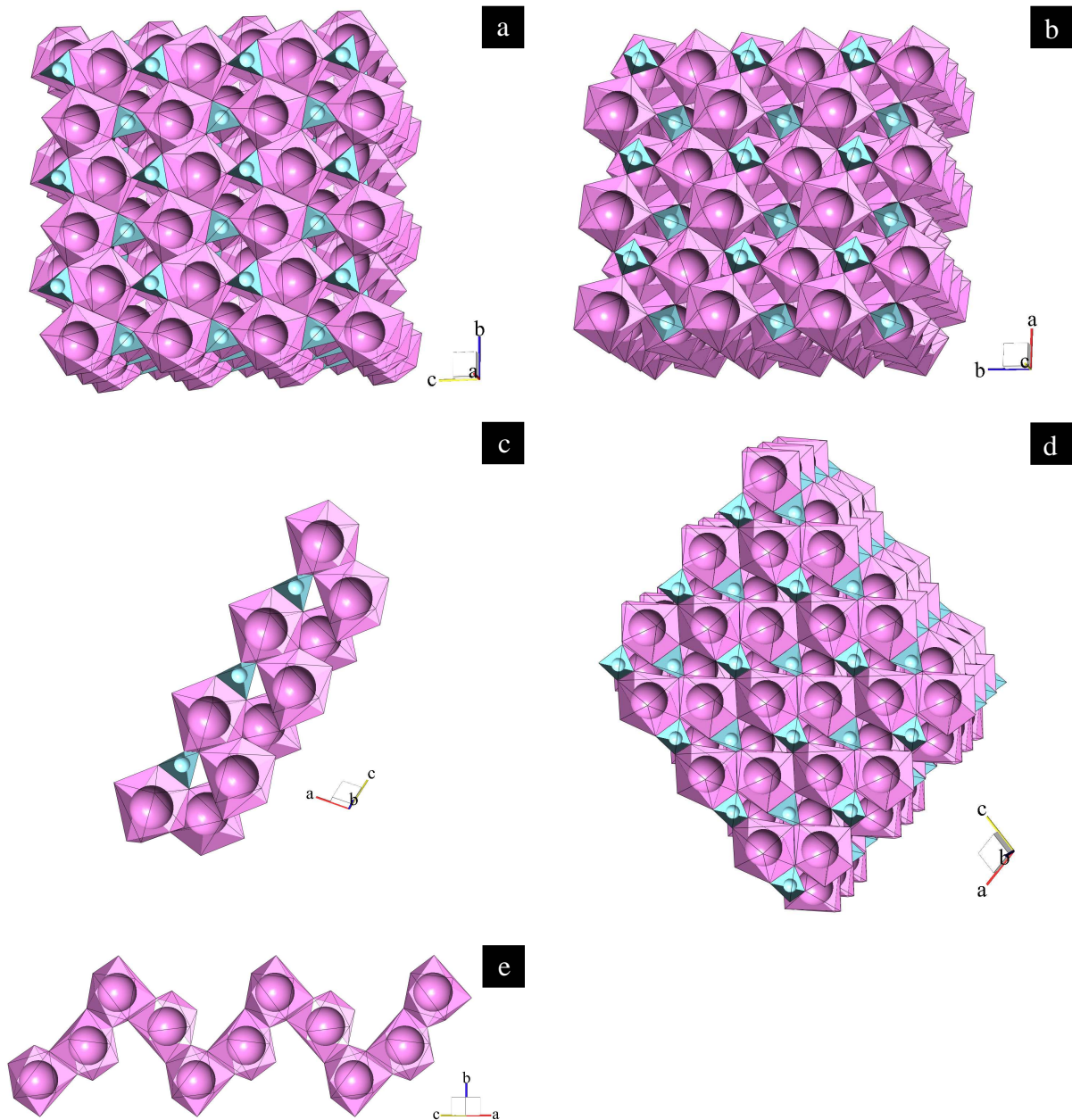
**Fig. V.3.** Diffusivités du plomb dans les minéraux à 700°C. Zircon : Cherniak et Watson (2000). Monazite : cette étude. Xénotime : Cherniak (2005). Diopside : Cherniak (1998). Titanite : Cherniak (1993). Calcite : Cherniak (1997). Apatite : Cherniak et al. (1991). Plagioclase : Cherniak (1995).

### V.3. Extrapolation aux conditions naturelles

Nos échantillons se différencient entre autres des monazites naturelles par leur composition chimique. Alors que les cristaux utilisés pour mesurer l'interdiffusion  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  ne contiennent que du néodyme, les monazites naturelles peuvent intégrer tout le spectre des terres rares légères. Cependant, comme le comportement chimique des terres rares légères est identique au premier ordre, nos mesures avec le néodyme doivent être représentatives du spectre des terres rares légères, ce qui semble être confirmé par la similarité de nos résultats et ceux de Cherniak et al. (2004a) où les expériences ont été réalisées dans des monazites de cérium. Le cation le plus concentré en site nonaédrique après le lanthane, le cérium et le néodyme est le thorium. La similarité entre les diffusivités mesurées pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ , où le contrôle se ferait par  $D_{\text{Pb}}^{\text{NdPO}_4}$ , et pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ , où le contrôle se ferait par  $D_{\text{Pb}}^{\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4}$ , montre que la concentration en thorium n'a pas d'influence majeure sur le coefficient de diffusion, en tout cas dans les gammes de concentrations naturelles. On ne s'attend donc pas à ce qu'il y ait de grandes différences pour la diffusivité du plomb dans les monazites naturelles à cause de la composition chimique.

Nous n'avons étudié qu'une seule direction de diffusion pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  :  $[-101]^*$ . Or, a priori, la diffusion est anisotrope. La structure de la monazite n'est pas fortement anisotrope (Fig. V.4). Le long des axes  $a$  et  $b$  les nonaèdres sont connectés en partageant une arête (Fig. V.4a, b). Cette connexion n'existe pas le long de l'axe  $c$  où les nonaèdres alternent avec les tétraèdres (Fig. V.4a). Il est possible d'éviter les tétraèdres avec les nonaèdres de deux chaînes adjacentes (Fig. V.4c). Cette voie hélicoïdale est plus sinueuse. Si on suppose que la diffusion se fera préférentiellement par sauts de sites nonaèdres connectés par une arête, les diffusivités selon  $a$  et  $b$  devraient être plus fortes que selon  $c$ . Dans la direction dans laquelle nous avons fait nos expériences de diffusion, c'est-à-dire perpendiculairement aux faces  $(-101)$ , il n'existe pas non plus de connexion directe (Fig. V.4d, e). Nous n'avons a priori pas étudié une des directions les plus rapides. Il existe d'autres axes où les nonaèdres sont connectés par une arête, par exemple  $[101]$  (Fig. V.4d), et on ne pourrait conclure sur l'anisotropie qu'en déterminant les directions principales du tenseur de diffusion. Mais Smith et Giletti (1997) n'ont trouvé qu'une diffusion 2 à 5 fois plus lente le long de l'axe  $c$  par rapport aux directions perpendiculaires, et Cherniak et al. (2004a) n'ont pas observé d'anisotropie. Bien qu'il n'ait pas été orienté, le grain dans lequel nous avons mesuré les profils d'échange  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  doit avoir une direction différente de  $[-101]^*$ , or

nous ne pouvons pas différencier les diffusivités que nous en avons extrait de celles déterminées pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ , le long de  $[-101]^*$ .



**Fig. V.4.** Structure de la monazite. Les atomes en sites nonaédriques sont roses et les atomes en sites tétraédriques sont bleus. Les oxygènes, sur les sommets des polyèdres, sont omis pour plus de clarté. (a) Plan (100). Cette figure est orientée similairement à la Fig. I.2. « Verticalement » se trouve l'axe  $b$  le long duquel les nonaèdres sont connectés par une arête. « Horizontalement », on retrouve les chaînes de l'axe  $c$  où alternent nonaèdres et tétraèdres. (b) Plan (001). Les nonaèdres sont connectés par une arête le long de l'axe  $a$ , « vertical ». (c) Chaîne de l'axe  $c$ . Pour éviter les tétraèdres, il faut passer par les nonaèdres de deux chaînes adjacentes, selon une trajectoire hélicoïdale. (d) Plan (010). Le plan « horizontal » est  $(-101)$ , c'est-à-dire les faces des cristaux que nous avons étudiée. La direction « verticale » correspond à  $[-101]$ , qui est à peu de chose près confondue avec  $[-101]^*$ . La direction « horizontale » est  $[101]$ , où les nonaèdres sont connectés par une arête. (e) Connexion des nonaèdres dans la direction  $[-101]$ . Ce zigzag est compris dans le plan  $([-101], [010])$ .

Il est peu probable que la diffusion du plomb dans la monazite soit fortement anisotrope. L'anisotropie doit être inférieure aux incertitudes de mesure et on doit pouvoir considérer la diffusion isotrope à un ordre de grandeur de près.

Il est donc raisonnable de supposer que la loi d'Arrhenius déterminée par les expériences d'interdiffusion  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  soit représentative de l'hétérodiffusion à grande dilution du plomb dans une grande variété de monazites. Et c'est bien ce coefficient qui nous intéresse dans le cas naturel car le plomb est toujours faiblement concentré dans les monazites. Les échanges  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+} \Leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  ont été en partie choisis parce qu'ils sont probables pour la diffusion du plomb dans les monazites naturelles. Mais même s'ils ne jouent pas dans le cas naturel, ils permettent d'estimer l'hétérodiffusion à grande dilution du plomb, qui sera, quelque soit le couplage et à un ordre de grandeur près, la vitesse maximale que pourra atteindre le plomb dans une monazite.

Cela dit, nous avons réalisé nos expériences dans des conditions restreintes et différentes des conditions naturelles. Tout d'abord, nous avons fait nos expériences entre 1200 et 1500°C, gamme bien plus haute que les températures crustales communes. Ainsi, pour appliquer notre loi au cas naturel, il faut déjà l'extrapoler à basse température. Cela soulève le problème de la validité de la loi à plus basse température. En effet, rien ne nous permet d'affirmer que les paramètres d'Arrhenius déterminés entre 1200 et 1500°C sont identiques à plus basse température, et qu'en particulier qu'aucun changement dans l'énergie d'activation n'intervient à plus basse température à cause d'un changement dans la population des défauts ponctuels impliqués dans la diffusion du plomb. Nous ne connaissons pas d'étude reportant la population de défauts ponctuels dans les monazites. Il est fort probable que la diffusion du plomb que nous avons observée soit de type intrinsèque, c'est-à-dire ce faisant à l'aide de défauts ponctuels natifs (dont l'existence est seulement liée à l'agitation thermique et non pas aux conditions environnantes). Le régime intrinsèque survient aux hautes températures et se caractérise par de plus fortes énergies d'activation. Bien que notre énergie d'activation ne soit pas particulièrement très forte, la gamme de températures dans laquelle nous avons fonctionné (jusqu'à 1500°C) laisse penser que nous nous trouvons en régime intrinsèque. Cela est renforcé par la concordance de nos résultats avec ceux de Cherniak et al. (2004a) qui n'ont pas vu de différence forte entre échantillons naturels et synthétiques : la population de défauts présents initialement dans les deux matériaux, a priori différents, ne semble pas avoir joué mais seulement les défauts natifs qui apparaissent à haute température, a priori identiques. Maintenant, un changement du régime intrinsèque vers le régime extrinsèque, c'est-à-dire par lequel la diffusion se fait principalement par des défauts ponctuels équilibrés par les

conditions environnantes, est tout à fait possible à plus basse température, c'est à dire aux températures crustales. En régime extrinsèque, les énergies d'activation sont en général plus faibles car à cette énergie ne contribue plus l'énergie de formation des défauts ponctuels mais seulement l'énergie de migration. Si un changement de mécanisme intervient à plus basse température, il sera accompagné par une diminution de l'énergie d'activation. L'extrapolation de notre loi sous-estimerait alors les diffusivités. Mais nous ne pouvons pas vérifier cela expérimentalement, car les diffusivités seront toujours trop faibles à plus basses températures pour obtenir des profils de diffusion mesurables. A ce stade, des simulations numériques seraient sans doute nécessaires. Nous devons donc nous contenter de la loi établie ici, tout en gardant à l'esprit qu'elle n'est peut être plus valable à basse température.



#### V.4. Quantification de la remise à zéro

Nous baserons les calculs de cette partie sur l'extrapolation à basse température de la loi d'Arrhenius pour l'interdiffusion  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  ( $E = 509 \pm 24 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $\log D_0 (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) = -3.41 \pm 0.77$ ).

##### V.4.1. Perte de plomb

La motivation principale de cette thèse est bien sûr de pouvoir quantifier la perte de plomb par diffusion des monazites lors d'évènements thermiques. Pour cela nous allons utiliser un modèle simplifié, mais tel qu'il tende à maximiser la perte. Nous faisons les hypothèses que :

- *La température est constante.* Cela correspond au cas où le réchauffement et le refroidissement sont très rapides devant un plateau de température peu variable. On ne peut évidemment pas considérer ce cas réaliste. Mais, de la même façon que nous avons calculé le temps effectif de diffusion ramené à la température de plateau de nos recuits (partie III.1.4), on peut utiliser le temps compressé de Lasaga (1983) pour ramener une histoire thermique quelconque au cas isothermale. Par exemple, on calculera le temps effectif  $t'$  de diffusion à la température du pic du métamorphisme  $T_0$  et, muni du couple  $(t', T_0)$ , on pourra utiliser les résultats des calculs de cette partie.

- *La concentration à la surface du grain est maintenue à zéro.* Cette condition aux limites est satisfaite quand la phase environnante est volumineuse et possède une forte diffusivité du plomb. Cette condition pourrait être satisfaite dans les joints de grains ou au contact d'un fluide, mais ne peut pas être a priori considérée remplie. Toutefois, c'est la condition aux limites pour laquelle la perte sera la plus forte, étant donné qu'elle maintient le gradient de concentration le plus fort.

- *Le plomb est uniformément distribué dans le grain avant diffusion.* Cette condition est remplie si le grain n'était pas zoné en éléments radioactifs lors de sa cristallisation et si la distribution en éléments radioactifs et radiogéniques n'a pas été modifiée au cours de son histoire. Mais ce n'est généralement pas le cas. Toutefois, si on ne connaît pas la distribution initiale, c'est l'hypothèse la plus raisonnable et qui conduit à la solution la plus simple. On trouvera les réponses à des profils initiaux quelconques dans Crank (1975).

- *La production radioactive durant la perte est nulle.* Cela est raisonnable puisqu'on s'attend à des perturbations thermiques plus courtes que les demi-vies de  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  et  $^{235}\text{U}$  qui sont d'environ 14, 4.5 et 0.7 Ga respectivement. Dans le cas d'une perte sur une durée très longue, notre calcul maximisera la perte puisque la production radiogénique viendra s'opposer à la fuite par diffusion.

- *La diffusion est isotrope.* Nous avons vu que l'anisotropie ne doit pas être importante.

- *Le grain est sphérique.* Quand elles sont automorphes, les monazites ont plutôt une forme de plaquette, à l'instar des cristaux que nous avons synthétisés. Mais on les trouve aussi ovoïdales, par exemple quand elles sont d'origine détritique. Pour un même volume, une plaque aura un rapport surface à volume supérieur à celui d'une sphère. Dans ce cas, la perte par diffusion au travers de la plaque sera donc plus importante. Toutefois, pour une même longueur caractéristique, c'est-à-dire pour une demi-hauteur de la plaque et un rayon de la sphère égaux, ce sera la sphère qui perdra le plus. Nous avons donc fait nos calculs avec une géométrie sphérique pour maximiser la perte : par exemple, la perte dans un grain de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre sera plus grande que dans une plaquette de 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (les solutions pour la plaque, mais aussi le cylindre, peuvent être trouvées dans Crank (1975)). Bien que la longueur caractéristique pour les calculs soit le rayon  $a$ , nous désignerons par taille de grain le diamètre du grain.

#### V.4.1.1. Perte totale

La perte totale de plomb, c'est-à-dire la quantité totale de plomb qui a quitté le grain au bout de la durée  $t$ ,  $M_t$ , est donnée par Crank (1975, p. 91, Eq. 6.20) :

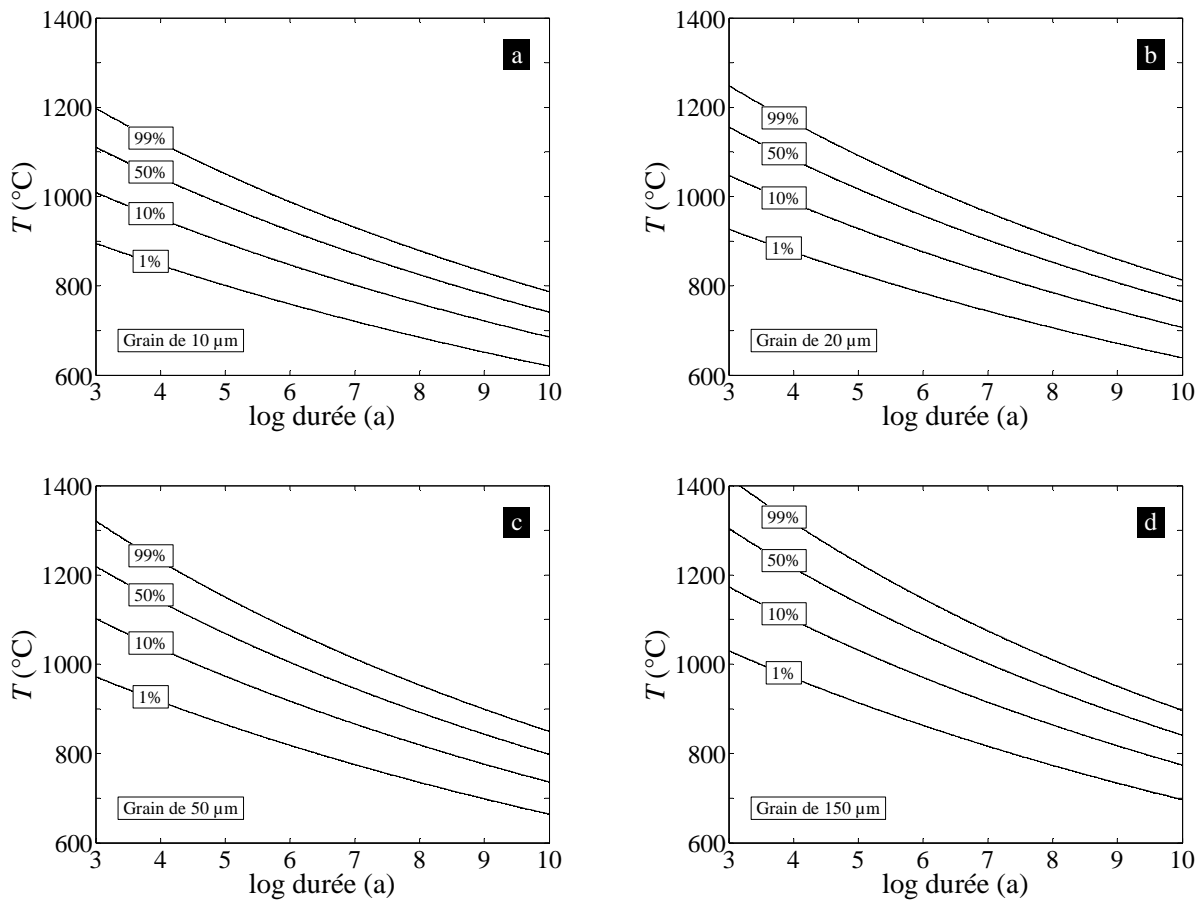
$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(- (n\pi)^2 \frac{Dt}{a^2}\right)$$

où  $M_\infty$  est la quantité initiale de plomb contenue dans le grain (qui peut aussi être vue comme la quantité qui aura quitté le grain après un temps infini) et  $a$  son rayon. La perte de plomb ne dépend que de  $D$ ,  $t$  et  $a$  de telle sorte que la perte est identique lorsque  $Dt/a^2$  est inchangé. Le Tab. V.1 regroupe les différentes valeurs de  $Dt/a^2$  pour différents niveaux de perte. La Fig.

V.5 reporte les pertes de plomb pour des grains de 10, 20, 50 et 150  $\mu\text{m}$  (de diamètre) en fonction de la durée et de la température.

Perte totale (%)	$Dt/a^2$
0.01	$7.30 \times 10^{-10}$
0.1	$8.73 \times 10^{-8}$
1	$8.77 \times 10^{-6}$
5	$2.24 \times 10^{-4}$
10	$9.22 \times 10^{-4}$
25	$6.31 \times 10^{-3}$
50	$3.05 \times 10^{-2}$
75	$9.17 \times 10^{-2}$
90	$1.83 \times 10^{-1}$
95	$2.53 \times 10^{-1}$
99	$4.16 \times 10^{-1}$
99.9	$6.49 \times 10^{-1}$
99.99	$8.83 \times 10^{-1}$

**Tab. V.1.** Correspondance entre la perte totale et le paramètre  $Dt/a^2$ .



**Fig. V.5.** Cartes de perte totale de plomb (aux niveaux de 1, 10, 50 et 99%) pour des grains de monazite de (a) 10, (b) 20, (c) 50 et (d) 150  $\mu\text{m}$  de diamètre en fonction de la durée et de la température de l'évènement thermique.

A la lumière de ces calculs, il est évident que la remise à zéro complète des chronomètres U-Th-Pb d'une monazite ne peut se produire que pour des événements de très hautes températures et/ou de très longues durées. Par exemple, un grain de 50  $\mu\text{m}$  porté à 900°C ne perd 99% de son plomb qu'au bout d'environ 1 Ga. Afin de fixer les idées sur une température limite en dessous de laquelle la remise à zéro n'est plus possible, nous devons faire quelques hypothèses. Théoriquement, 100% du plomb n'est perdu qu'au bout d'un temps infini. Aussi nous choisissons le seuil de 99% car il nous paraît raisonnable compte tenu des techniques d'analyses actuelles. Même si des précisions bien inférieures à 1% sur les rapports Pb/U peuvent être atteintes, il faut garder en tête que les 1% restant après une perte de 99% seront dilués dans le plomb qui sera produit entre l'instant de la perte et l'instant de la mesure. Pour être le plus large possible, nous fixons l'âge de la Terre comme durée maximale d'un événement thermique. La taille de grain est un paramètre très important. Pour une température donnée (c'est-à-dire une diffusivité donnée) et une perte donnée, la durée est proportionnelle au carré de la taille de grain. Par exemple, à 900°C, la durée nécessaire pour atteindre une perte de 99% est de ~40 Ma pour un grain de 10  $\mu\text{m}$  et supérieure à l'âge de la Terre pour un grain de 150  $\mu\text{m}$ . Nous estimons que 10  $\mu\text{m}$  est une limite inférieure raisonnable des grains que l'on peut analyser. Ainsi, comme la durée nécessaire pour remettre à zéro un grain de 10  $\mu\text{m}$  à 800°C est plus grande que l'âge de la Terre, nous concluons que 800°C est la température minimale requise pour remettre à zéro les chronomètre U-Th-Pb dans les monazites.

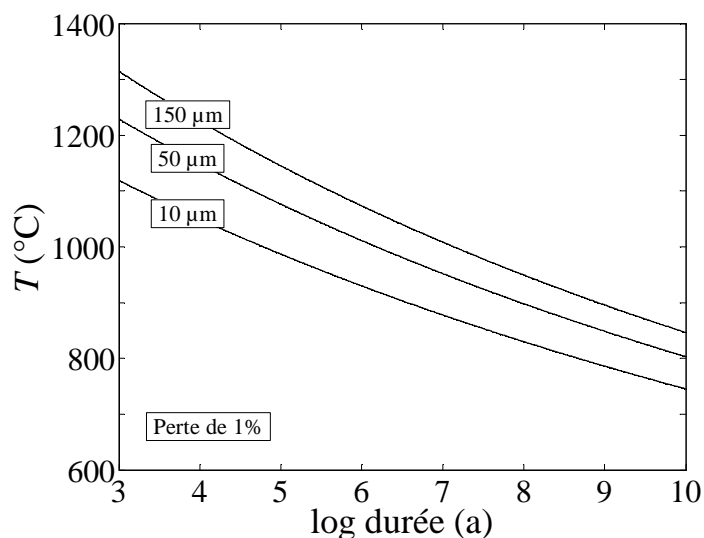
Les remises à zéro partielles requièrent aussi de hautes températures et/ou de longs événements. Par exemple un grain de 50  $\mu\text{m}$  porté à 700°C ne perd 1% de plomb qu'en ~900 Ma. Comme le temps nécessaire à un grain de 10  $\mu\text{m}$  pour perdre 1% de plomb à 600°C est plus long que l'âge de la Terre, suivant les considérations exposées plus haut, un grain de monazite ne peut pas avoir perdu de plomb s'il n'a pas vécu des températures supérieures à 600°C. Il faut noter que pour une température donnée, le temps nécessaire pour commencer la remise à zéro est bien plus faible que celui pour l'achever. Par exemple, un grain de 50  $\mu\text{m}$  porté à 800°C perd 1% de plomb en ~3 Ma mais n'atteindrait pas la remise à zéro pour une durée égale à l'âge de la Terre.

V.4.1.2. Perte au centre du grain

Avec les progrès des analyses in situ (microsonde électronique, sonde ionique, ablation laser couplée au spectromètre de masse, etc.), on investigue de plus en plus les distributions élémentaires intra-cristallines. La détermination de la perte peut alors se faire par l'analyse des profils de concentration qui a l'avantage, entre autres, par rapport à la l'analyse totale du grain, de pouvoir vérifier que les profils sont bien dus à la diffusion. Toutefois l'analyse de profils courts nécessite l'utilisation d'une technique avec une bonne résolution spatiale. Typiquement avec une microsonde électronique « classique », il n'est pas possible de mesurer des profils de moins de 2 µm. On peut vouloir, si par exemple on soupçonne des gradients de concentrations sur les bords du grains mais qu'on ne peut pas les mesurer aisément, déterminer si l'âge au cœur du grain est préservé. L'expression de la concentration au centre du grain après le temps  $t$ ,  $C_t$ , est donnée par Crank (1975, p. 91, Eq. 6.19) :

$$\frac{C_0 - C_t}{C_0} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{a^2}\right)$$

où  $C_0$  est la concentration initiale au centre du grain. Il est évident que si la perte moyennée sur le volume du grain n'est pas facile, la perte au centre le sera encore moins. En effet, on ne peut atteindre une perte de 1% au cœur d'un grain de 10 µm porté à 750°C que pour une durée supérieure à l'âge de la Terre (Fig. V.6). Suivant les considérations exposées à la partie précédente, on conclue que l'âge au cœur d'un grain qui n'a pas vécu des températures supérieures à 750°C est toujours conservé.



**Fig. V.6.** Carte de perte de 1% de plomb au centre de grains de monazite de 10, 50 et 150 µm de diamètre en fonction de la durée et de la température de l'évènement thermique.

#### V.4.2. Températures de fermeture

Le concept de température de fermeture est né de l'observation que des systèmes géochronologiques a priori co-génétiques n'affichent pas toujours le même âge. Par exemple, les âges peuvent différer d'un minéral à l'autre ou d'une taille de grain à l'autre. La perte des produits radiogéniques par diffusion est un des phénomènes qui peut expliquer ces perturbations. Au cours d'un évènement thermique important, le chronomètre peut être remis à zéro, et continuer de perdre les produits radiogéniques durant le refroidissement subséquent. Dodson (1973; 1986) a défini la température de fermeture d'un système géochronologique comme la température à l'instant correspondant à son âge apparent. Ainsi un minéral dans lequel l'élément radiogénique diffuse rapidement restera ouvert longtemps après le début du refroidissement et aura une température de fermeture plus basse qu'un minéral dans lequel la diffusion est lente et cesse d'être efficace à plus haute température. Aussi, pour un même minéral, un grain de grande taille possèdera une température de fermeture plus haute qu'un grain de petite taille, car il sera moins affecté par la diffusion. Dodson (1973; 1986) a trouvé que la température de fermeture  $T_c$ , sous certaines conditions précises, est donnée par :

$$T_c = \frac{E}{R \ln(A \tau D_0 / a^2)}$$

où

$$\tau = -\frac{RT_c^2}{E(dT/dt)_{T_c}}$$

avec  $R$  la constante des gaz parfaits,  $E$  l'énergie d'activation et  $D_0$  le coefficient pré-exponentiel de la diffusion de l'élément radiogénique,  $A$  une constante dépendante de la géométrie ( $A = 55$  pour une sphère) et  $a$  une dimension caractéristique ( $a$  est le rayon pour une sphère).

Cette formulation explicite qu'il n'existe pas une seule température de fermeture pour un minéral donné puisqu'elle dépend de la taille de grain mais aussi de l'histoire thermique. Des auteurs font parfois référence à une température de fermeture unique. Cette température est déterminée empiriquement avec les données de terrain, avec une limite basse correspondant aux températures maximales pour lesquelles les systèmes restent fermés et une limite haute correspondant aux températures minimales pour lesquelles les systèmes s'ouvrent. Dans le cas

des chronomètres U-Th-Pb dans la monazite, on peut citer par exemple Parrish (1990) qui estime  $T_c$  à  $725 \pm 25^\circ\text{C}$ . Au regard de la formulation de Dodson (1973; 1986), il est évident que cette vision de température de fermeture unique et relativement bien contraignable est incorrecte. Mais les températures de fermeture empiriques ne sont pas dépourvues de sens. Comme la diffusion est thermo-activée, il est évident qu'il y aura des températures pour lesquelles la diffusion sera inexistante, sur des plages relativement larges de taille de grain et de durée. C'est en ce sens que nous avons calculé les températures limites pour les chronomètres U-Th-Pb dans la monazite à la partie précédente : au moins  $600^\circ\text{C}$  pour commencer la remise à zéro et au moins  $800^\circ\text{C}$  pour l'achever (mais là aussi, les températures exactes dépendent fortement de l'histoire thermique et de la taille de grain, et ces valeurs ne constituent que des limites inférieures). Toutefois, si le mécanisme à l'origine de la perte n'est pas diffusif mais de type dissolution-précipitation, le paramètre essentiel conditionnant la perte n'est plus la température mais la présence ou non de fluides, de leur composition, etc. La température de fermeture perd alors une bonne partie de son sens.

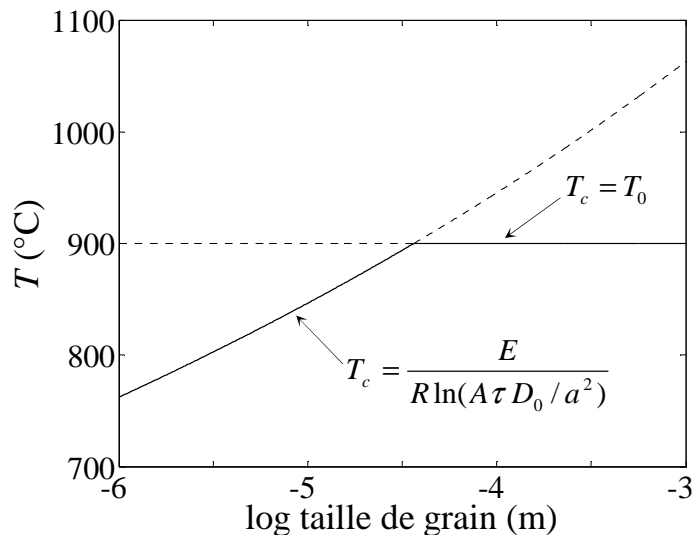
La condition primordiale à l'utilisation de la formulation de Dodson (1973; 1986) est que le système géochronologique soit complètement remis à zéro au début du refroidissement, c'est-à-dire que tous les produits radiogéniques aient été évacués par diffusion au cours du réchauffement et du séjour à la température maximale. En effet, si ce n'est pas le cas, les éléments fils apparents à l'instant de la mesure proviendront de la production radiogénique postérieure mais aussi antérieure au refroidissement. Cet excès conduira à des températures de fermeture trop hautes (ou des instants de fermeture trop jeunes), et s'il est vraiment important à l'aberration d'une température de fermeture plus haute que la température du pic (ou à une fermeture du système antérieure au pic de température). Or comme nous avons calculé que la température minimale pour obtenir une remise à zéro complète d'un grain de plus de  $10\ \mu\text{m}$  est de  $800^\circ\text{C}$ , la température de fermeture ne sera qu'exceptionnellement utilisable pour les chronomètres U-Th-Pb dans la monazite (rappelons qu'il faut une durée d'environ 1 Ga à  $900^\circ\text{C}$  pour remettre à zéro un grain de  $50\ \mu\text{m}$ ).

Une autre condition importante pour utiliser la formulation de Dodson (1973; 1986) est  $M \gg 1$ , où :

$$M = \frac{\tau D(T_0)}{a^2}$$

avec  $D(T_0)$  le coefficient de diffusion à la température de pic  $T_0$ . Lorsque  $M \gg 1$ , la diffusion est suffisamment forte, et/ou la taille de grain est suffisamment faible, et/ou le refroidissement

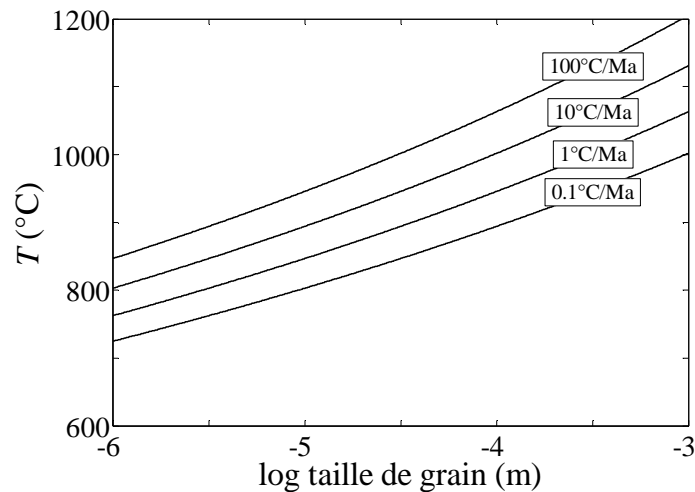
est suffisamment lent pour que le grain continue de perdre tout son plomb au début du refroidissement. Ganguly et Tirone (1999) ont généralisé la formulation de Dodson (1973; 1986) pour tout  $M$ . Les cas où  $M \ll 1$  représentent des fermetures très rapides. Si un grain se ferme très rapidement au début du refroidissement, il est évident que la température de fermeture sera à peu près égale à la température du pic :  $T_c \sim T_0$  quand  $M \ll 1$ . Quand  $M \ll 1$  les calculs selon la formulation de Dodson (1973; 1986) donnent des températures de fermeture supérieures à la température du pic. Comme pour une histoire thermique donnée,  $M$  ne dépendra que de  $a$ , il y aura une taille de grain limite au delà de laquelle la température de fermeture selon la formulation de Dodson (1973; 1986) sera supérieure à la température du pic. Au-delà de cette taille, il faut alors prendre la température du pic comme température de fermeture (Fig. V.7).



**Fig. V.7.** Températures de fermeture des chronomètres U-Th-Pb dans la monazite pour un refroidissement de  $1^\circ\text{C}/\text{Ma}$  à partir de  $T_0 = 900^\circ\text{C}$ . À partir d'une taille de grain d'environ  $40 \mu\text{m}$ , la température de fermeture calculée selon la formule de Dodson (1973; 1986) devient supérieure à la température du pic. On prend alors  $T_c = T_0$ .

Le modèle de Dodson (1973; 1986) est asymptotique à celui de Ganguly et Tirone (1999). Cela est illustré à la Fig. 3 de Ganguly et Tirone (1999). Sur cet exemple, la différence maximale entre les deux modèles, qui se situe évidemment au voisinage de  $M = 1$ , n'excède pas  $\sim 30^\circ\text{C}$ . Il faut donc avoir une très bonne précision sur la température du pic pour que l'utilisation du modèle de Ganguly et Tirone (1999) soit justifiée, car il nécessite des calculs bien plus lourds que celui de Dodson (1973; 1986). C'est pour cette raison que nous avons adopté la formulation de Dodson (1973; 1986) pour faire les calculs, et non celle de Ganguly et Tirone (1999) (Fig V.8).





**Fig. V.8.** *Températures de fermeture des chronomètres U-Th-Pb dans la monazite pour des refroidissements de 0.1, 1, 10 et 100°C/Ma.*

Comme on pouvait l'attendre avec nos données de diffusion, les températures de fermetures sont très hautes et toutes supérieures à 800°C pour des refroidissements de plus de 0.1°C/Ma et des grains de plus de 10  $\mu\text{m}$ . La lenteur de la diffusion du plomb dans la monazite rend le concept de température de fermeture inadapté pour les chronomètres U-Th-Pb. Sauf dans le cas d'évènements de très hautes températures, il ne doit pas être utilisé, en tout cas tel qu'il a été formalisé dans le cadre d'un mécanisme de perte par diffusion.

## V.5. Confrontation au cas naturel

### V.5.1. Les profils de diffusion

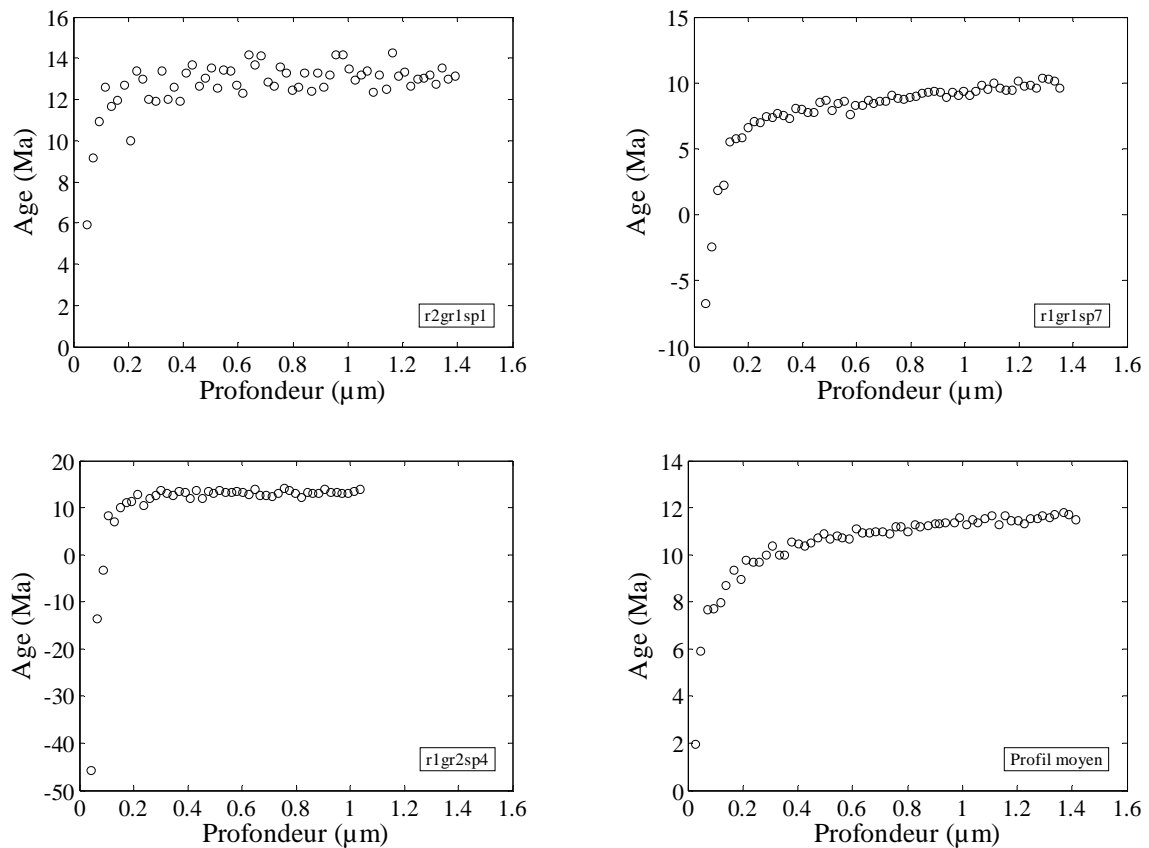
Au regard de nos données, on ne s'attend pas à ce que la littérature regorge d'exemples de profils de diffusion de plomb conséquents, c'est-à-dire détectables, dans les monazites naturelles. En effet, la longueur caractéristique de diffusion  $2\sqrt{Dt}$  à 700°C pour une durée de 100 Ma est seulement de  $\sim 0.05 \mu\text{m}$ . Il est donc impossible de mesurer de tels profils avec les techniques d'analyses in-situ classiques comme la microsonde électronique. De plus, les faibles concentrations en plomb, typiquement 1 wt%, rendent l'utilisation de la RBS ou du couplage FIB-MET-EDX impossible pour l'extraction des profils. La seule technique à notre connaissance appropriée pour mesurer des profils de plomb sub-micrométriques dans des monazites naturelles est la sonde ionique, car elle possède une bonne résolution spatiale et chimique.

C'est ce que Grove et Harrison (1999) ont réalisé sur des monazites métamorphiques tertiaires himalayennes. A l'aide de la sonde ionique, ils ont détecté des variations d'âges  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  à la périphérie de grains datés d'environ 12 Ma. Ces grains auraient enregistré le refroidissement pendant l'exhumation jusqu'à  $\sim 3$  Ma. Se basant sur les données de diffusion du plomb dans la monazite de Smith et Giletti (1997), Grove et Harrison (1999) retrouvent un refroidissement de 750°C à 300 °C de 12 à 3 Ma en accord raisonnable avec les études thermo-chronométriques précédentes (e.g. Harrison et al., 1997). Cette étude reste cependant problématique. Seul un profil moyen est illustré dans la publication et les 8 profils SIMS extraits des 8 grains analysés sont reportés dans un tableau disponible sur le site Internet de l'éditeur.

On voit tout d'abord que sur les 8 profils, 5 donnent des âges négatifs en périphérie de l'échantillon. On a par exemple pour le profil r1gr1sp6 un âge apparent de -48.81 Ma pour les premiers  $\sim 50$  nm sous la surface du grain. Les auteurs expliquent cela par une sur-correction en  $^{208}\text{Pb}$  commun (la quantité de  $^{208}\text{Pb}$  mesurée, commun et radiogénique, est plus petite que la quantité de  $^{208}\text{Pb}$  commun supposée) mais n'ont pas cherché à résoudre le problème ou à justifier leur démarche. Or il est tout de même problématique, lorsqu'on veut retrouver le déroulement d'une histoire démarrée à 12 Ma, d'obtenir des âges les plus jeunes négatifs, allant même jusqu'à -49 Ma. En effet, avant même de rentrer dans la modélisation des profils,

l'âge le plus jeune mesuré devrait être cohérent avec l'histoire thermique étudiée, ici ~3 Ma. On peut cependant supposer que cette mauvaise correction du plomb commun, qui amplifie les profils en augmentant les différences d'âge, ne modifie pas leur forme. C'est peut être cette considération, non exposée dans la publication, qui a poussé Grove et Harrison (1999) à poursuivre l'analyse des profils. Le profil qu'ils ont utilisé pour leur modélisation est une moyenne pondérée des 8 profils (Grove et Harrison, 1999, Fig. 4A). La construction de ce profil est énigmatique. En effet, sur ce profil le premier âge apparent en périphérie du grain est de 2 Ma (Fig. V.9). Classés dans un ordre croissant les premiers âges apparents des 8 profils SIMS sont : -48.81, -45.72, -6.73, -6.31, -2.86, 1.02, 5.89 et 7.21 Ma. Avec 5 âges négatifs et seulement 2 âges supérieurs à 2 Ma, on peut se demander comment la pondération a été réalisée.

Un autre problème vient de la normalisation des profondeurs mesurées sur les 8 profils à un rayon de grain de 50  $\mu\text{m}$  avant de calculer la moyenne pondérée. Si cette normalisation a bien consisté à ramener toutes les longueurs de diffusion à une taille de grain unique, alors cela veut dire que les profils des plus petits grains ont été rallongés et ceux des plus gros ont été raccourcis. Cette procédure est incorrecte et biaise les résultats. Les auteurs précisent que les profils courts sont indépendants de la géométrie, ce qui est vrai : un profil de 10 nm sera pratiquement identique à la surface de sphères de 10  $\mu\text{m}$  ou de 10 mm. Mais on ne peut pas pour autant ramener le profil à une taille de grain différente : une simple règle de trois montre qu'un profil de 10 nm, si on ramène le rayon de la sphère de 10  $\mu\text{m}$  à 10 mm, passera à 10  $\mu\text{m}$ , ce qui revient à augmenter artificiellement le coefficient de diffusion de 6 ordres de grandeurs. Grove et Harrison (1999) indiquent que le rayon moyen représentatif des grains examinés est de 50  $\mu\text{m}$ . Mais comme la taille de chaque grain n'est pas donnée, ni l'écart type autour de cette moyenne, on ne peut pas connaître l'impact de cette normalisation. Quand on examine les profils uns à uns, on voit qu'ils ne présentent pas les mêmes profondeurs de diffusion (de ~100 à 300 nm), mais aussi qu'ils n'ont pas tous la même forme (Fig. V.9). Par exemple, alors que tous les âges augmentent quasi linéairement de la périphérie vers le cœur du grain où ils sont constants (similairement à une fonction erreur), l'âge augmente tout le long du profil r1gr1sp7, c'est-à-dire sur plus de 1  $\mu\text{m}$  (Fig. V.9). On retrouve cette caractéristique sur le profil moyen que Grove et Harrison (1999) ont modélisé (Fig. V.9). Il semblerait donc que le profil r1gr1sp7 contribue fortement au profil moyen. Ainsi le profil moyen est plus long que la plupart des profils mesurés. De plus, le profil r1gr1sp7 à un âge de -6.73 Ma en périphérie : s'il a fortement contribué au profil moyen, alors il est étonnant que le profil moyen ait un âge de 2 Ma en périphérie.



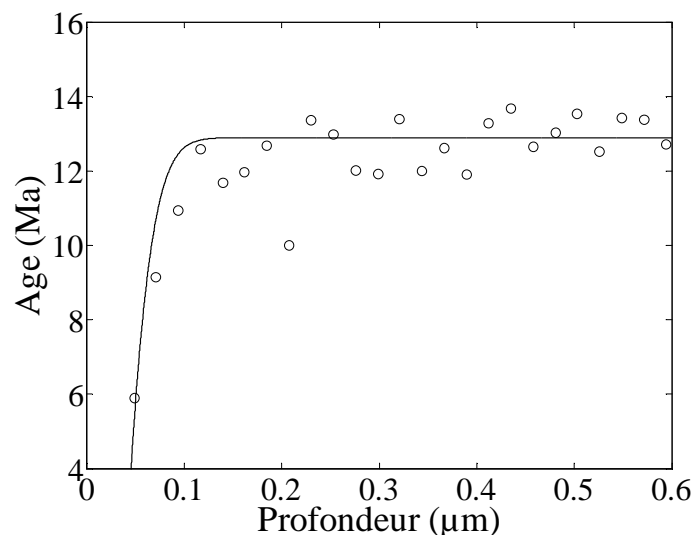
**Fig. V.9.** Profils SIMS d'âges  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  dans des monazites naturelles réalisés par Grove et Harrison (1999). Seulement 3 des 8 profils sont reportés ici : r2gr1sp1, r1gr1sp7 et r1gr2sp4. Le profil moyen, qui est une pondération des 8 profils, présente une forte similitude avec le profil r1gr1sp7. Contrairement aux autres profils dont les âges deviennent rapidement constants, ce profil présente une augmentation des âges sur toute sa longueur.

Les zones d'ombre et les incohérences du traitement des données, mais plus généralement le manque d'informations précises, sèment le doute sur les résultats de Grove et Harrison (1999). Alors que la modélisation de leur profil moyen avec les données de diffusion de Smith et Giletti (1997) est en accord raisonnable avec les précédentes études thermo-chronométriques (e.g. Harrison et al., 1997), ce n'est plus du tout le cas quand ils reviennent sur leur profil dans Cherniak et al. (2004a) avec les nouvelles données expérimentales (un pic de température de  $\sim 1000^\circ\text{C}$  est alors nécessaire au lieu de  $\sim 750^\circ\text{C}$ , ce qui est incompatible avec les contraintes thermométriques). Il est donc probable, comme l'envisagent Grove et Harrison (1999), que les profils observés ne soient pas dus à de la diffusion. Une carte de la composition chimique des échantillons aurait été bienvenue afin d'avoir une idée globale de la distribution en plomb et en thorium des grains et de vérifier que les grains sont bien appauvris en plomb uniformément au niveau d'une couronne à leurs périphéries. Là aussi, il

est surprenant que Grove et Harrison (1999) signalent que des investigations au MEB pourraient apporter d'importantes informations, mais qu'ils ne les aient pas réalisées, alors qu'elles sont bien plus aisées que les analyses SIMS.

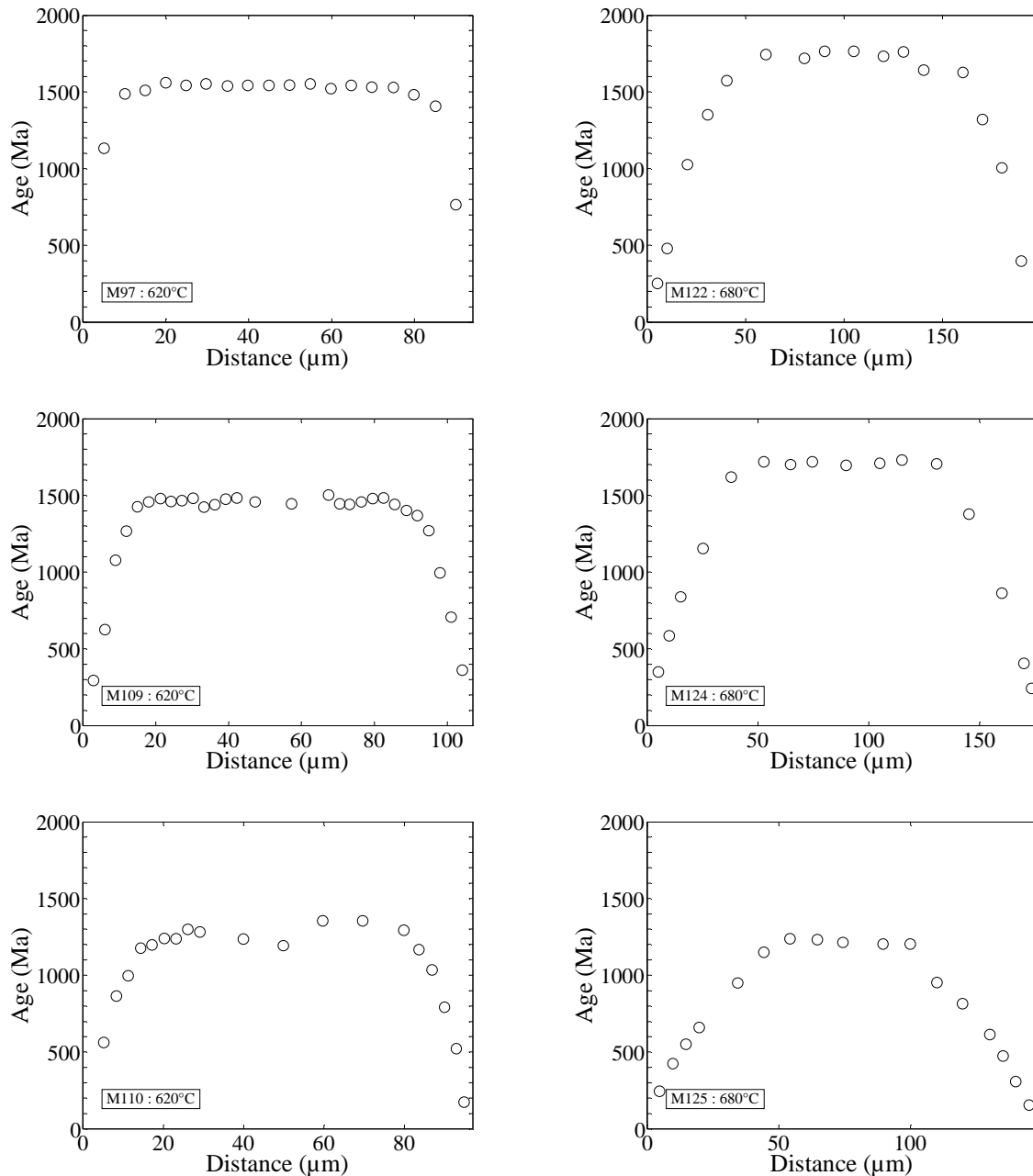
Les profils observés par Grove et Harrison (1999) sont peut-être la conséquence du recul des noyaux lors des désintégrations  $\alpha$  de la chaîne de  $^{232}\text{Th}$ . Comme le recul se fait dans une direction aléatoire, les profils de plomb seront alors similaires à des profils de diffusion. Nous avons calculé les distances de recul des noyaux pour chacune des 6 désintégrations  $\alpha$  de la chaîne de  $^{232}\text{Th}$  à l'aide de SRIM (the Stopping and Range of Ions in Matter), version 2003 (voir Nasdala et al. (2001) pour une étude dans le zircon). Une simulation Monte Carlo du recul successifs des noyaux avec ces données montre que le profil de plomb qui en découle est identique à un profil de diffusion de longueur caractéristique  $2\sqrt{Dt}$  de  $\sim 50$  nm. Ce profil s'ajuste raisonnablement sur les profils de Grove et Harrison (1999) les plus courts (Fig. V.10) mais pas sur les plus longs. Toutefois certains des longs profils n'ont pas une forme de profil de diffusion car les âges continuent d'augmenter légèrement alors qu'ils devraient atteindre un plateau (c'est le cas du profil r1gr1sp7, Fig. V.9). Ces profils sont peut-être affectés par des artefacts analytiques.

Tout cela montre que le profilage d'âge sur quelques dizaines de nanomètres n'est pas aisé et il est nécessaire de tenir compte de la contribution du recul des noyaux radiogéniques. Les profils de Grove et Harrison (1999) ne peuvent pas être considérés comme découlant seulement de diffusion.



**Fig. V.10.** Profil r2gr1sp1 de Grove et Harrison (1999). La courbe continue représente le profil modélisé par recul des noyaux radiogéniques seulement.

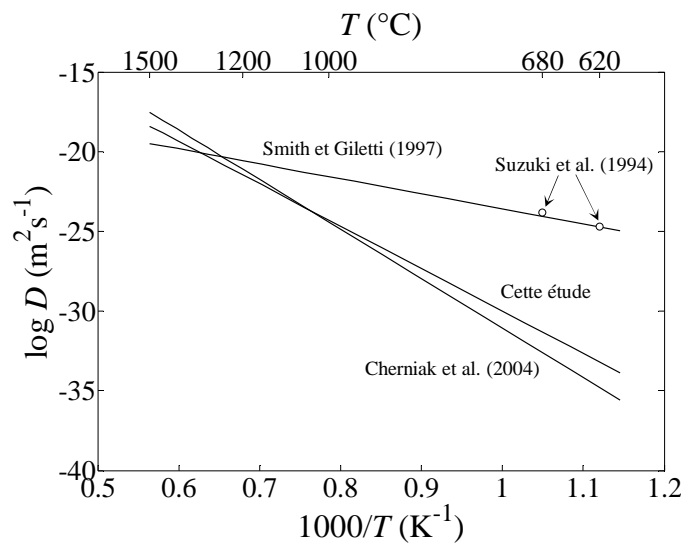
A notre connaissance, la seule autre étude qui reporte des profils de diffusion du plomb dans des monazites naturelles est celle de Suzuki et al. (1994). Cette étude est remarquable car les profils observés sont très longs : environ 20 et 50  $\mu\text{m}$  (Fig. V.11).



**Fig. V.11.** Profils d'âges mesurés par Suzuki et al. (1994) dans des monazites naturelles. Les deux populations de monazites ici représentées auraient perdu du plomb par diffusion à 620 et 680°C pendant 5 Ma. Ces longs profils sont incompatibles avec nos données de diffusion.

Ils ont été mesurés dans deux groupes de monazites provenant de la ceinture métamorphique de Ryoke ayant expérimenté des températures estimées à 620 et 680 °C. Le plomb, le thorium

et l'uranium ont été analysés à la microsonde électronique afin de déterminer les profils de plomb et d'âges. La modélisation de ces profils a permis à Suzuki et al. (1994) de déterminer des diffusivités de  $1.9 \pm 0.3 \times 10^{-25}$  et  $1.5 \pm 0.3 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à 620 et 680 °C respectivement. Ces données sont en parfait accord avec celles de Smith et Giletti (1997) mais sont incompatibles avec les nôtres ainsi qu'avec celles de Cherniak et al. (2004a) (Fig. V.12). En effet, entre 600 et 700°C, nos diffusivités sont environ 7 à 9 ordres de grandeurs inférieures ( $6.5 \times 10^{-34}$  et  $4.9 \times 10^{-32} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à 620 et 680°C respectivement).



**Fig. V.12.** Diffusivités du plomb mesurées par Suzuki et al. (1994) dans des monazites naturelles, comparées aux données expérimentales.

De ces deux diffusivités, Suzuki et al. (1994) ont estimé une loi d'Arrhenius de paramètres  $E = 244$  (118 à 529)  $\text{kJ mol}^{-1}$  et  $D_0 = 3.4 \times 10^{-11}$  ( $8.5 \times 10^{-16}$  à  $2.2 \times 10^3$ )  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Même si les barres d'erreurs sont importantes et que nos valeurs sont comprises dans les intervalles de confiance, on ne peut pas pour autant considérer que notre loi d'Arrhenius soit compatible avec celle de Suzuki et al. (1994), car on ne peut pas choisir n'importe quel coefficient pré-exponentiel de l'intervalle de confiance une fois retenue une énergie d'activation. La différence est significative et ne peut pas être comblée en « jouant » sur les barres d'erreurs. Suzuki et al. (1994) ont considéré que la durée de diffusion effective est de 5 Ma. Bien que cette durée ne soit qu'une estimation, si on la considère pour calculer les longueurs de diffusion  $2\sqrt{Dt}$  avec nos données à 620 et 680°C, on trouve 0.6 et 6 nm respectivement. Nos données indiquent qu'aucune diffusion n'aurait dû être détectée à la microsonde électronique : l'incompatibilité est donc majeure.

Revenons sur nos données. Si on considère que notre extrapolation à basse température n'est pas valable et qu'une rupture de pente apparaît à 1200°C, il faudrait une énergie d'activation d'environ 130 kJ mol<sup>-1</sup> de 600 à 1200°C pour être en accord avec les diffusivités de Suzuki et al. (1994), soit 4 fois moins que celle mesurée entre 1200 et 1500°C. Une telle baisse de l'énergie d'activation ne semble pas raisonnable. Bien qu'on ne puisse pas garantir que l'énergie d'activation reste constante jusqu'à 600°C, il est fort peu probable qu'un changement de mécanisme soit à l'origine du désaccord entre nos données et celles de Suzuki et al. (1994).

Qu'en est-il des détails de l'étude de Suzuki et al. (1994) ? Les températures ont été estimées avec les géothermomètres grenat-biotite de Indares et Martignole (1985) et Dasgupta et al. (1991). Suzuki et al. (1994) rappellent que l'incertitude sur ces thermomètres est de ±50°C mais qu'ils ont pris ±15°C pour simplifier. Ils ont probablement fait ce choix pour ne pas que les deux températures (620 et 680°C) soient compatibles dans les barres d'erreur (et donc indifférenciables) car ils considèrent qu'une zone a connu des températures plus fortes que l'autre. Ceci a une lourde conséquence sur l'estimation des paramètres d'Arrhenius car si les deux mesures sont plus proches l'une de l'autre dans le diagramme d'Arrhenius alors l'énergie d'activation estimée sera plus grande et inversement. Toutefois, cela n'est pas vraiment problématique car leur estimation de la loi d'Arrhenius est de toute façon trop mal contrainte pour être utilisée. Sur les points eux-mêmes, on voit que l'on peut avoir un décalage d'environ 50°C, mais, peu importe si les deux températures sont égales ou pas, cela ne changera rien vis-à-vis de nos données : même si leurs diffusivités s'avéraient égales à ~10<sup>-24</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> à une température maximisée à 750°C, elles resteraient bien plus fortes que les nôtres. Suzuki et al. (1994) ont trouvé plusieurs types de monazites. Les monazites dans les gneiss pélitiques sont bien facettées et n'ont qu'un seul âge apparent, 98 Ma, qui correspond à leur formation durant le stage progressif du métamorphisme de Ryoke. Dans les gneiss psammitiques, on trouve des monazites facettées et arrondies. Ces deux familles exhibent des âges entre 100 Ma et 1.7 Ga. Selon Suzuki et al. (1994), cet âge ancien prouverait l'origine détritique de ces monazites. Les monazites facettées se trouvent dans les bancs micaceux et présentent des domaines d'âges avec des limites très nettes (zonations en secteur). Au contraire, les monazites arrondies se trouvent dans les bancs quartzeux et présentent des profils de plomb continus du cœur vers la périphérie des grains. L'interprétation de Suzuki et al. (1994) est que la première famille de monazite est le résultat de recristallisations de fluides sur les cœurs détritiques anciens. La seconde famille aurait été préservée des fluides dans les bancs quartzeux et aurait conservé une morphologie de grain roulé. Toutefois, la température



étant suffisante, le plomb aurait diffusé à l'extérieur des grains. Ce raisonnement se tient, d'autant plus que les profils observés sont bien modélisés par les solutions de l'équation de la diffusion. Toutefois, on ne peut pas exclure que les profils observés découlent d'évènements thermiques plus intenses et plus anciens que le métamorphisme de Ryoke, qui, au regard de nos données, est de bien trop faible intensité pour provoquer des profils de diffusion de plusieurs dizaines de micromètres. Cette hypothèse est soutenue par le fait que la plupart des âges mesurés en périphérie des grains n'est pas de 100 Ma, mais plus anciens et s'étalent d'environ 200 à 500 Ma (Fig. V.11). Aussi les âges au centre des grains, censés rester fermés à la diffusion, ne sont pas tous identiques et s'étalent d'environ 1.2 à 1.7 Ga.

Mais nous ne faisons ici que spéculer et le reproche le plus fort que nous pouvons faire à l'observation de Suzuki et al. (1994) est son caractère unique. En effet, si la diffusion du plomb dans la monazite est si rapide à des températures si communes, elle aurait dû et devrait être observée bien plus souvent. On peut alors se demander si les profils observés par Suzuki et al. (1994) sont bien dus à de la diffusion.

### *V.5.2. Le cas général*

Les monazites sont généralement homogènes en âge. Toutefois, la présence de plusieurs âges dans un même grain, signature d'une histoire multi-épisode, peut s'observer. Un exemple simple est un cœur ancien, ou cœur hérité, issu de la cristallisation originelle, entouré d'une couronne plus jeune, cristallisée au cours d'un évènement métamorphique postérieur. Parrish (1990), dans sa revue de l'utilisation des monazites comme chronomètres U-Pb, supposait que la température de fermeture des monazites était inférieure à la plupart des températures des magmas (la température de fermeture est à prendre ici comme température de fermeture empirique). Ainsi les monazites seraient la plupart du temps entièrement remises à zéro, ce qui expliquerait pourquoi elles sont si fréquemment concordantes. Ce serait dans les magmas de plus basses températures, moins communs, que les monazites ne seraient que partiellement remises à zéro, ce qui expliquerait la rareté des cœurs hérités. Parrish (1990) considérait là que le mécanisme à l'origine des discordances devait être la diffusion atomique. Ce qui était compréhensible puisque la diffusion était connue pour affecter d'autres géochronomètres, et que les diffusivités du plomb dans la monazite n'étaient pas connues. Toutefois la preuve de la diffusion n'était pas apportée car les profils n'avaient pas été observés. Il faut rappeler que cette non observation des profils de diffusion était due au fait que les monazites sont

généralement concordantes et que la recherche des causes de discordance sur ce minéral, à l'époque bien moins utilisé que le zircon, n'était pas essentielle.

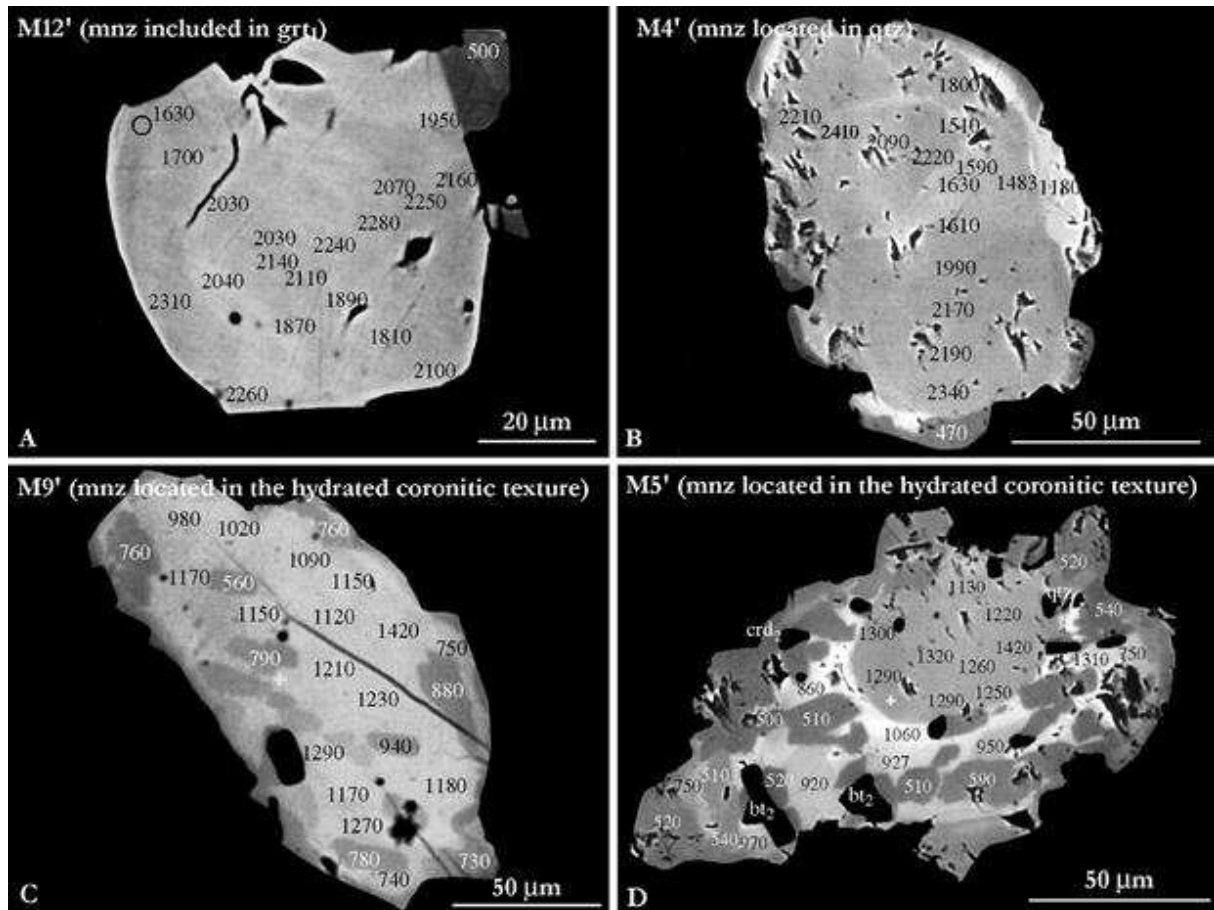
C'est avec les progrès et la diffusion des techniques d'analyses in situ (MEB, microsonde électronique, SIMS, etc.) que les distributions chimiques et chronométriques dans les grains de monazites ont commencé à être étudiées. Et c'est à partir de ce moment là que l'on a observé qu'il n'y avait pas de profils de diffusion conséquents dans les monazites discordantes, hormis l'exception que constitue l'étude de Suzuki et al. (1994), et que par conséquent la diffusion ne pouvait pas être considérée comme le mécanisme principal par lequel les remises à zéros se réalisent. Nous ne ferons pas une liste exhaustive de ces études in situ mais nous citerons par exemples DeWolf et al. (1993), Kingsbury et al. (1993), Zhu et al. (1997), Braun et al. (1998), Bingen et Breemen (1998), Cocherie et al. (1998), Crowley et Ghent (1999), Zhu et O'Nions (1999), Seydoux-Guillaume et al. (2003) et Paquette et al. (2004). Toutes ces études relatent des épisodes thermiques de plus de 600°C au cours desquels la diffusion n'a apparemment pas joué de rôle majeur, n'étant pas détectable. En particulier DeWolf et al. (1993) ont observé que de forts gradients de concentrations de plomb ont été conservés après un événement thermique de  $800 \pm 50^\circ\text{C}$ . Aussi, Paquette et al. (2004) ont observé des monazites polymétamorphiques ayant conservé des âges anciens après avoir été exposées à des températures, pour les plus hautes, de  $1050 \pm 50^\circ\text{C}$  puis de  $\sim 900^\circ\text{C}$ . Toutes ces observations sont en complète contradiction avec les données de diffusion du plomb dans la monazite de Suzuki et al. (1994) et de Smith et Giletti (1997), mais en accord avec les nôtres et celles de Cherniak et al. (2004a).

On peut cependant opposer un argument à cela. En effet, pour que le plomb quitte un grain de monazite par diffusion, il faut que le coefficient de diffusion soit suffisamment grand dans la monazite mais aussi qu'il y ait un gradient de potentiel chimique favorable avec les phases environnantes, de sorte qu'elles soient accepteuses de plomb. En effet, si un grain est entouré par une phase dans laquelle la solubilité du plomb est très faible, il est évident que le plomb ne quittera pas le réseau de la monazite même si sa diffusivité y est grande. La préservation d'une phase incluse dans une phase hôte, que l'on appelle « effet bouclier », a été observée pour des monazites incluses dans des grenats (e.g. DeWolf et al., 1993; Montel et al., 2000). Néanmoins, les monazites ne sont généralement pas parfaitement isolées et il existe des phases qui peuvent accepter du plomb, comme le feldspath, qui est un minéral majeur de la croûte. Les monazites ne peuvent donc pas être généralement considérées « prisonnières » des phases environnantes du point de vue de la diffusion du plomb.

Nous avons vu à la partie V.3 que si le coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie du plomb dans la monazite est lent, indépendamment des couplages électriques se produisant dans la nature, il limitera la migration du plomb dans la monazite, qui sera donc lente. Etant donné que les profils de diffusion du plomb significatifs ne sont jamais observés dans la nature (à part peut-être dans le cas de Suzuki et al. (1994)), cela renforce notre conviction que nous avons bien mesuré le coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie du plomb dans la monazite, et notre loi semble extrapolable à plus basse température. Comme ce coefficient est très lent, nous concluons que la diffusion du plomb dans la monazite ne peut pas perturber les âges U-Th-Pb, sauf dans le cas d'événements thermiques particulièrement intenses.

Alors comment se produisent les remises à zéros ? L'étude des monazites discordantes avec les techniques *in situ* révèle souvent des domaines de compositions chimiques et d'âges différents séparés les uns des autres par des limites nettes. Ces structures de zonations en secteurs peuvent parfois être impressionnantes (Fig. V.13). Il est évident que de telles structures ne peuvent pas être causées par la diffusion, qui tendra à effacer les gradients d'âges. L'hypothèse avancée par les auteurs est qu'elles sont dues à des surcroissances ou des recristallisations en phase fluide au cours du métamorphisme. Comme les monazites intègrent naturellement peu de plomb, les nouvelles cristallisations en sont dépourvues. Ainsi, les monazites affichent des âges plus ou moins discordants, issus du mélange de plusieurs pôles. Même si on ne peut pas à proprement parler de remise à zéro dans le sens où le plomb migre à l'extérieur du réseau, le résultat est le même.

Des études expérimentales de dissolution-reprécipitation sous fluides hydrothermaux ont été réalisées par Teufel et Heinrich (1997) et Seydoux-Guillaume et al. (2002). Bien que ces études ne reproduisent pas exactement les structures observées dans les monazites naturelles, elles apportent la preuve expérimentale que les interactions avec les fluides sont efficaces pour perturber les chronomètres U-Th-Pb des monazites. Les structures observées dans les monazites discordantes sont donc principalement dues à des mécanismes impliquant des fluides. Ainsi, la remise à zéro des monazites ne se fait pas à l'état solide par diffusion atomique mais par recristallisation en phase fluide.



**Fig. V.13.** Fig. 6 de Paquette et al. (2004). Monazites polymétamorphiques, Madagascar (Images MEB en électrons rétrodiffusés). Le contraste intra-grain correspond à des différences de composition chimique, essentiellement dues au thorium. Les valeurs numériques correspondent aux âges apparents.



## **VI. CONCLUSION**

## VI. CONCLUSION

---

La mise au point de nos expériences de diffusion a été difficile à cause de la volatilité du plomb à haute température. Nous avons toutefois réussi à déposer sur nos échantillons des couches minces de compositions proche de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  et à les stabiliser à haute température. Pendant les recuits de diffusion, les échantillons ont été confinés dans des capsules de platine remplies de pastilles de poudre de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  frittée dont le rôle est capital car elles saturent l'atmosphère en plomb et par la même contiennent la sublimation du plomb de la couche mince. Ce type de montage doit pouvoir être utile dans d'autres cas où la couche mince contient un élément volatil.

Pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ , étudié entre 1200 et 1500°C, les diffusivités extraites des profils de diffusion entre les couches minces de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  et les monocristaux de  $\text{NdPO}_4$ , perpendiculairement aux faces (-101), suivent une loi d'Arrhenius de paramètres :

$$E = 509 \pm 24 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\log D_0 (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = - 3.41 \pm 0.77$$

Ce résultat, publié dans la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta* (Gardés et al., 2006; annexe), est recoupé par les données préliminaires pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  à 1400°C, pour lequel la diffusion se fait entre les couches minces de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  et les polycristaux de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ . Nous ne pourrions conclure sur la similarité des diffusivités pour les deux échanges qu'après avoir fait de nouvelles expériences à d'autres températures et temps de recuit, ce que nous réalisons au moment de la rédaction de ce manuscrit.

La loi d'Arrhenius découle de la régression des diffusivités extraites par RBS. Nous n'avons pas utilisé la méthode la plus adaptée pour effectuer des profils chimiques avec cette technique. Au lieu de cartographier les zones de canalisation des cristaux et de faire les analyses en dehors de ces zones, nous avons acquis les spectres RBS en orientant le faisceau dans des directions aléatoires proches de la normale de la surface des échantillons. Cette méthode introduit du bruit sur les diffusivités extraites car les spectres peuvent être plus ou moins canalisés. Mais seulement environ 25% d'entre eux le sont fortement et cette méthode est rapide et s'avère donner des résultats robustes. Nous avons utilisé le couplage FIB-MET-EDX pour lever certaines ambiguïtés de l'analyse RBS, comme le recouvrement des signaux du plomb et du thorium, et pour valider les résultats. Le recouplement est très satisfaisant. Le

couplage FIB-MET-EDX, encore peu répandu en sciences de la Terre, donne des résultats similaires à la RBS, technique classique et particulièrement utilisée dans notre laboratoire. Cette nouvelle technique peut donc être utilisée pour l'extraction de profils de diffusion inférieurs au micromètre. Ses deux principales limitations sont qu'on ne peut pas analyser les isotopes et que les éléments à profiler doivent être suffisamment concentrés dans l'échantillon pour que les signaux EDX ne soient pas trop bruités. Cela mis à part, le couplage FIB-MET-EDX ouvre la porte à de nouveaux types d'expériences car il permet d'analyser des profils de diffusion sous des zones de la surface restreintes à quelques micromètres. Par exemple, et c'est ce que nous avons fait pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ , il est possible de mesurer des profils de diffusion volumique dans un polycristal en découpant une feuille FIB au centre d'un gros grain. Mieux encore, en faisant la découpe à cheval sur un joint de grain, on peut sur la même feuille étudier séparément la diffusion en volume et la diffusion en joint de grain, là où les autres techniques, comme la RBS ou la sonde ionique, ne donnaient qu'une moyenne des deux phénomènes à cause d'un trop large faisceau. Ainsi, les applications possibles du couplage FIB-MET-EDX sont vastes.

Dans les expériences d'interdiffusion, le coefficient de diffusion dépend a priori de la concentration. Cette dépendance n'apparaît pas pour les diffusivités extraites pour l'échange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$ , car nous pouvons modéliser nos profils avec une solution de l'équation de la diffusion où le coefficient de diffusion est constant et parce que nous ne voyons pas de dépendance entre les diffusivités et la durée de recuit, c'est-à-dire pour des concentrations moyennes différentes. Nous avons élaboré un modèle thermodynamique simplifié qui prévoit que le coefficient d'interdiffusion doit peu varier pour ces expériences et doit être de l'ordre de grandeur du coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie de l'espèce la plus lente. La généralisation de ce modèle à  $n$  espèces ioniques de charges quelconques devrait faire l'objet d'une publication (Lasaga (1979) a publié un modèle très proche du nôtre, mais légèrement plus simplifié, qui n'est pas adapté quand les espèces diffusantes ne portent pas toutes la même charge).

La similarité des diffusivités mesurées pour les échanges  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  suggère que l'espèce limitante est le plomb. Nos diffusivités sont en désaccord avec celles, plus fortes, mesurées par Smith et Giletti (1997). Il est très probable qu'au moins des artefacts analytiques soient à l'origine de biais dans leurs mesures. Nos données concordent par contre avec celles de Cherniak et al. (2004). Ces auteurs ne discutent pas du nécessaire



couplage qui permet de compenser les charges lors de l'échange de  $\text{Pb}^{2+}$  de la source diffusante avec  $\text{TRL}^{3+}$  du substrat. Mais comme le thorium est absent de leurs échantillons, leur couplage est forcément différent du nôtre. Ainsi, l'accord de leurs données avec les nôtres suggère que dans les deux cas c'est la diffusion du plomb, limitante, qui a été mesurée. Il est donc fortement probable que la loi d'Arrhenius que nous avons déterminée représente, à un ordre de grandeur près, le coefficient d'hétérodiffusion à dilution infinie du plomb dans la monazite. Cela implique que le plomb ne pourra pas diffuser plus vite que le prévoit cette loi, quelques soient les couplages électriques survenant dans la nature.

Les calculs basés sur l'extrapolation de notre loi aux températures crustales montrent que la diffusion du plomb dans la monazite sera très lente. Par exemple, la longueur caractéristique de diffusion  $2\sqrt{Dt}$  après 100 Ma à 700°C est seulement de 0.05  $\mu\text{m}$ . Il faut atteindre, au minimum, 600°C pour commencer à perturber les âges U-Th-Pb d'une monazite de plus de 10  $\mu\text{m}$  et 800°C pour les remettre à zéro. Aussi, la lenteur de la diffusion du plomb proscrit l'utilisation d'une température de fermeture pour les chronomètres U-Th-Pb dans la monazite, en tout cas telle qu'elle a été conceptualisée par Dodson (1973; 1986).

Ces résultats sont en accord avec les observations naturelles : on ne détecte pas de profils de diffusion conséquents dans les monazites (e.g. Crowley et Ghent, 1999). L'extrapolation de notre loi d'Arrhenius à basse température n'est pas mise en défaut par les données de terrain, et ce malgré les différences entre les conditions de nos expériences et les environnements naturels. Nous concluons qu'il faut des événements thermiques particulièrement intenses pour que la diffusion du plomb dans la monazite soit conséquente. Ainsi la diffusion atomique ne joue pas de rôle majeur, et même peut-être qu'un rôle négligeable dans la perturbation des chronomètres U-Th-Pb dans la monazite. Les études d'échantillons naturels (e.g. Crowley et Ghent, 1999) et des études expérimentales (Teufel et Heinrich, 1997; Seydoux-Guillaume et al., 2002) montrent que les interactions avec des phases fluides peuvent remettre partiellement ou complètement les âges des monazites à zéro. C'est donc vraisemblablement du côté de la dissolution-précipitation, et non pas de la diffusion atomique, qu'il faut approfondir pour déterminer les conditions précises de perturbation des âges U-Th-Pb des monazites.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- Adda Y. et Philibert J. (1966) La diffusion dans les solides. Tome I et II. Presse Universitaire de France.
- Albarède F., Michard A., et Cuney M. (1985) Les chronomètres uranium–thorium–plomb. Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels. 123–173. Masson.
- Bayet M. (1960) Physique nucléaire. Masson.
- Béjina F. (1995) Mesure du coefficient d'autodiffusion du silicium 30 dans les silicates par micro-analyses nucléaires. Applications au quartz et au diopside. Thèse de l'Université Paris-Sud Orsay.
- Bingen B. and van Breemen O. (1998) U-Pb monazite ages in amphibolite- to granulite-facies orthogneiss reflect hydrous mineral breakdown reactions: Sveconorwegian Province of SW Norway. *Contr. Mineral. Petrol.* **132**, 336–353.
- Blanc D. (2003) Précis de physique nucléaire. 2<sup>e</sup> ed.. Dunod.
- Boatner L. A. (2002) Synthesis, Structure and Properties of Monazite, Pretulite, and Xenotime. In: Hughes J. M., Kohn M. and Rakovan J. (Eds.) Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry **48**, 87–121, Mineralogical Society of America.
- Boenig H. V. (1988) Fundamentals of plasma chemistry and technology. Technomic Publishing Co..
- Braun I., Montel J. M. and Nicollet C. (1998) Electron microprobe dating of monazites from high-grade gneisses and pegmatites of the Kerala Khondalite Belt, southern India. *Chem. Geol.* **146**, 65–85.
- Cherniak D. J., Lanford W. A. and Ryerson F. J. (1991) Lead diffusion in apatite and zircon using ion implantation and Rutherford Backscattering techniques. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1663–1673.

- Cherniak D. J. (1993) Lead diffusion in titanite and preliminary results on the effects of radiation damage on Pb transport. *Chem. Geol.* **110**, 177–194.
- Cherniak D. J. and Watson E. B. (1994) A study of strontium and lead diffusion in plagioclase using Rutherford backscattering spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5179–5190.
- Cherniak D. J. (1995) Diffusion of lead in plagioclase and K-feldspar; an investigation using Rutherford backscattering and resonant nuclear reaction analysis. *Contr. Mineral. Petrol.* **120**, 358–371.
- Cherniak D. J. (1997) An experimental study of strontium and lead diffusion in calcite, and implications for carbonate diagenesis and metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4173–4179.
- Cherniak D. J. (1998) Pb diffusion in clinopyroxene. *Chem. Geol.* **150**, 105–117.
- Cherniak D. J. and Watson E. B. (2000) Pb diffusion in zircon. *Chem. Geol.* **172**, 5–85.
- Cherniak D. J. and Watson E. B. (2003) Diffusion in zircon. In: Hanchar J. M., and Hoskin W. O. (Eds.) *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **53**, 113–143, Mineralogical Society of America.
- Cherniak D. J., Watson E. B., Grove M., and Harrison T. M. (2004a) Pb diffusion in monazite: A combined RBS/SIMS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 829–840.
- Cherniak D. J., Pyle J. and Rakovan J. (2004b) Synthesis of REE and Y phosphates by Pb-free flux methods and their utilization as standards for electron microprobe analysis and in design of monazite chemical U-Th-Pb dating protocol. *Am. Mineral.* **89**, 1533–1539.
- Cherniak D. J. (2005) Pb and rare earth element diffusion in xenotime. *Lithos*, in press, corrected proof.

- Cocherie A., Legendre O., Peucat J. J. and Kouamelan A. N. (1998) Geochronology of polygenetic monazites constrained by in situ electron microprobe Th-U-total lead determination: Implications for lead behavior in monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2475–2497.
- Cohen C. (1972) Phénomènes de canalisation. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 670–683.
- Crank J. (1975) The mathematics of diffusion. 2nd ed.. Oxford University Press.
- Crowley J. L. and Ghent E. D. (1999) An electron microprobe study of the U-Th-Pb systematics of metamorphosed monazite: the role of Pb diffusion versus overgrowth and recrystallization. *Chem. Geol.* **157**, 285–302.
- Dahl P. S. (1997) A crystal-chemical basis for Pb retention and fission-track annealing systematics in U-bearing minerals, with implications for geochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **150**, 277–290.
- Dasgupta S., Sengupta P., Guha D. and Fukuoka M. (1991) A refined garnet-biotite Fe-Mg exchange geothermometer and its application in amphibolites and granulites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **109**, 130–137.
- DeWolf C. P., Belshaw N. and O’Nions R. K. (1993) A metamorphic history from micron-scale  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  chronometry of Archean monazite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **120**, 207–220.
- Dodson M. H. (1973) Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contr. Mineral. Petrol.* **40**, 259–274.
- Dodson M. H. (1986) Closure profiles in cooling systems. *Materials Sci. Forum* **7**, 145–154.
- Donovan J. J., Hanchar J. M., Picolli P. M., Schrier M. D., Boatner L. A. and Jarosewich E. (2003) A re-examination of the rare-earth-element orthophosphate standards in use for electron-microprobe analysis. *Can. Mineral.* **41**, pp. 221–232.

- Doolittle L. R. (1985) Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. *Nucl. Instr. Meth.* **B9**, 344–351.
- Doolittle L. R. (1986) A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth.* **B15**, 227–231.
- Dowty E. (1980) Crystal-chemical factors affecting the mobility of ions in minerals. *Am. Mineral.* **65**, 174–182.
- Faure G. (1986) Principles of isotope geology. 2nd ed.. John Wiley & Sons.
- Feldman, L. C. and Mayer J. W. (1986) Fundamentals of surface and thin film analysis. North Holland - Elsevier.
- Ganguly J. and Tirone M. (1999) Diffusion closure temperature and age of a mineral with arbitrary extent of diffusion: theoretical formulation and applications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **170**, 131–140.
- Gardés E., Jaoul O., Montel J. M., Seydoux-Guillaume A. M. and Wirth R. (2006) Pb diffusion in monazite: An experimental study of  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \Leftrightarrow 2\text{Nd}^{3+}$  interdiffusion. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2325–2336.
- Grove M. and Harrison T.M. (1999) Monazite Th-Pb age depth profiling. *Geology* **27**, 487–490.
- Harrison T. M., Ryerson F. J., Le Fort P., Yin A., Lovera O. M. and Catlos E. J. (1997) A late Miocene-Pliocene origin for the Central Himalayan inverted metamorphism. *Earth Planet. Sci. Lett.* **146**, E1–E7.
- Harrison T. M., Catlos E. J. and Montel J. M. (2002) U-Th-Pb dating of Phosphates Minerals. In: Hughes J.M., Kohn M. and Rakovan J. (Eds.) Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry **48**, 523–558, Mineralogical Society of America.

- Indares A. and Martignole J. (1985) Biotite-garnet geothermometry in the granulite facies: the influence of Ti and Al in biotite. *Am. Mineral.* **70**, 272–278.
- Jaoul O., Sautter V. and Abel F. (1991) Nuclear microanalysis: a powerful tool for measuring low atomic diffusivity with mineralogical applications. In : Ganguly J. (Ed.) Diffusion, Atomic ordering and mass transport. *Advances in Physical Geochemistry* **8**, 198–220, Springer-Verlag.
- Jaoul O., Bertran-Alvarez Y., Liebermann R. C. and Price G. D. (1995) Fe-Mg interdiffusion in olivine up to 9 GPa at T = 600-900 degrees C; experimental data and comparison with defect calculations. *Phys. Earth. Planet. Int.* **89**, 199–218.
- Kingsbury J. A., Miller C. F., Wooden J. L. and Harrison T. M. (1993) Monazite paragenesis and U-Pb systematics in rocks of the eastern Mojave Desert, California, U.S.A.: implications for thermochronometry.
- Kirkaldy J. S. and Young D. J. (1987) Diffusion in the condensed state. The institute of metals.
- L'Hoir A., Schmaus D., Cawley J. and Jaoul O. (1981) Depth profiling light nuclei in single crystals: A combined nuclear reaction and RBS technique to minimize unwanted channeling effects. *Nucl. Instr. Meth.* **191**, 357–366.
- Lasaga A. C. (1979) Multicomponent exchange and diffusion in silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 455–469.
- Lasaga A. C. (1983) Geospeedometry: An extension of geothermometry. In : Saxena S. K. (Ed.) Kinetics and equilibrium in mineral reactions. *Advances in Physical Geochemistry* **3**, 81–114, Springer-Verlag.
- Lasaga A. C. (1998) Kinetic theory in the earth sciences. Princetown University Press.

- Marin N., Serruys Y. and Calmon P. (1996) Extraction of lateral non-uniformity statistics from Rutherford backscattering spectra. *Nucl. Instr. and Meth.* **B108**, 179–187.
- McDougall I. and Harrison T. M. (1988) Geochronology and Thermochronology by the  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  method. Oxford University Press.
- Meldrum A., Wang L. M. and Ewing R. C. (1996) Ion beam induced amorphization of monazite. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B116**, 220–224.
- Meldrum A., Boatner L. A., Wang L. M. and Ewing R. C. (1997) Ion-beam-induced amorphization of  $\text{LaPO}_4$  and  $\text{ScPO}_4$ . *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B127**, 160–165.
- Meldrum A., Boatner L. A., Weber W. J. and Ewing R. C. (1998) Radiation damage in zircon and monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2509–2520.
- Montel J. M. (1993) A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chem. Geol.* **110**, 127–146.
- Montel J. M., Foret S., Veschambre M., Nicollet C. and Provost A. (1996) Electron microprobe dating of monazite. *Chem. Geol.* **131**, 37–53.
- Montel J. M., Kornprobst J. and Vielzeuf D. (2000) Preservation of old U-Th-Pb ages in shielded monazite: example from the Beni Bousera Hercynian kinzigites (Morocco). *J. Metamorphic Geol.* **18**, 335–342.
- Montel J. M., Devidal J. L. and Avignand D. (2002) X-ray diffraction study of brabantite–monazite solid solutions. *Chem. Geol.* **191**, 89–104.
- Montel J. M., Glorieux B., Seydoux-Guillaume A. M. and Wirth R. (2006) Synthesis and sintering of a monazite-brabantite solid solution ceramics for nuclear waste storage. *J. Phys. Chem. Solids*, in press.



- Nasdala L., Wenzel M., Vavra G., Irmer G., Wenzel T. and Kober B. (2001) Metamictisation of natural zircon: accumulation versus thermal annealing of radioactivity-induced damage. *Contr. Mineral. Petrol.* **141**, 125–144.
- Nasdala L., Wildner A., Wirth R., Gorschopf N., Pal D. C. and Möller A. (2006) Alpha particle haloes in chlorite and cordierite. *Mineralogy and Petrology* **86**, 1–27.
- Ni Y., Hughes J. M. and Mariano A. N. (1995) Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *Am. Mineral.* **80**, 21–26.
- Overwijk M. H. E., van den Heuvel F. C. and Bulle-Lieuwma C. W. T. (1993) Novel scheme for the preparation of transmission electron microscopy specimens with a focused ion beam. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **11**, 2021–2024.
- Paquette J. L., Goncalves P., Devouard B. and Nicollet C. (2004) Micro-drilling ID-TIMS U-Pb dating of single monazites: A new method to unravel complex poly-metamorphic evolutions. Application to the UHT granulites of Andriamena (North-Central Madagascar). *Contr. Mineral. Petrol.* **147**, 110–122.
- Parrish R. R. (1990) U–Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Can. J. Earth Sci.* **27**, 1431–1450.
- Peiffert C. and Cuney M. (1999) Hydrothermal synthesis of the complete solid solution between Monazite (LaPO<sub>4</sub>) and Huttonite (ThSiO<sub>4</sub>) at 780°C and 200 Mpa. *Journal of Conference Abstract*, **4**, 522.
- Philibert J. (1985) Diffusion et transport de matière dans les solides. Les éditions de physique.
- Roberts S., McCaffrey J., Giannuzzi L., Stevie F. and Zaluzec N. (2001) Advances techniques in TEM specimen preparation. In : Zhang X. F. and Zhang Z. (Eds.) Progress in transmission electron microscopy. Springer Series in Surface Sciences, **38**, 336–342.
- Roubault M., Fabries J., Touret J. et Weisbrod A. (1982) Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. 3<sup>e</sup> ed.. Lamarre-Poinat.

- Schärer U. (1984) The effect of initial  $^{230}\text{Th}$  disequilibrium on young U-Pb ages: the Makalu case, Himalaya. *Earth Planet. Sci. Lett.* **67**, 191–204.
- Seydoux (1997) Etude expérimentale de l'interdiffusion Sm/Nd dans la monazite. Mémoire de maîtrise de l'Université Clermont-Ferrand II.
- Seydoux-Guillaume A. M., Paquette J. L., Wiedenbeck M., Montel J. M. and Heinrich W. (2002) Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite. *Chem. Geol.* **191**, 165–181.
- Seydoux-Guillaume A. M., Goncalves P., Wirth R. and Deutsch A. (2003) Transmission electron study of polyphase and discordant monazite: Site-specific specimen preparation using the focused ion beam technique. *Geology* **31**, 973–976.
- Seydoux-Guillaume A. M., Wirth R., Deutsch A. and Schärer U. (2004) Microstructure of 24–1928 Ma concordant monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2517–2527.
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematics studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **A32**, 751–767.
- Smith H. A. and Giletti B. J. (1997) Lead diffusion in monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1047–1055.
- Suzuki K., Adachi M. and Kajizuka I. (1994) Electron microprobe observations of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **128**, 391–405.
- Taylor J. R. (1997) An introduction to error analysis. The study of uncertainties in physical measurements. 2<sup>nd</sup> ed.. University Science Books.

- Teufel S. and Heinrich W. (1997) Partial resetting of the U-Pb isotope system in monazite through hydrothermal experiments: An SEM and U-Pb isotope study. *Chem. Geol.* **137**, 273–281.
- Williams D. B. and Carter C. B. (1996) Transmission electron microscopy. Plenum press.
- Wirth R. (2004) Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *Eur. J. Mineral.* **16**, 863–876.
- Young R. J. (1997) Application of the focused ion beam in materials characterization and failure analysis. *Microstructural Science*, **25**, 491–496.
- Zhu X. K., O’Nions R. K., Belshaw N. S. and Gibb A. J. (1997) Significance of in situ SIMS chronometry of zoned monazite from the Lewisian granulites, northwest Scotland. *Chem. Geol.* **135**, 35–53.
- Zhu X. K. and O’Nions R. K. (1999) Zonation of monazite in metamorphic rocks and its implications for high-temperature thermochronology: a case study from the Lewisian terrain. *Earth Planet. Sci. Lett.* **171**, 209–220.

## **LISTE DES FIGURES**

- Fig. I.1.** (a) Monazite d'Ampatakala, Madagascar (collection Muséum de Paris, cliché U. de Cayeux, BRGM). Le cristal fait 9 cm, ce qui est particulièrement gros car les monazites font communément plusieurs dizaines de micromètres. (b) Image en lumière polarisée de deux monazites incluses dans une cordiérite (Nasdala et al., 2006, Fig. 5D). Chacun des grains fait environ 50  $\mu\text{m}$ . Les halos marrons dans la cordiérite représentent les dégâts sous les radiations émises par les deux grains de monazite. **12**
- Fig. I.2.** Structure de la monazite. Les nonaèdres, contenant les terres rares légères (rose), alternent le long de l'axe c avec les tétraèdres, contenant le phosphore (bleu). La taille des ions n'est pas proportionnellement respectée, en particulier pour l'oxygène (jaune) qui est en réalité le plus gros. **13**
- Fig. I.3.** Carte des nucléides. **15**
- Fig. I.4.** Diagramme Concordia. **22**
- Fig. I.5.** Illustration de points discordants dans le diagramme Concordia. On suppose ici que le système a perdu épisodiquement une partie de son plomb à  $T_1$  après s'être fermé à  $T_0$ . Les points illustrent la position des systèmes sur la Discordia en fonction de la perte en plomb. **25**
- Fig. I.6.** Mécanismes de diffusion dans un solide monoatomique. (a) Echange direct. (b) Echange cyclique. (c) Mécanisme lacunaire. (d) Mécanisme interstitiel direct. (e) Mécanisme interstitiel indirect. **29**
- Fig. I.7.** Allure de la fonction explicitée par l'Eq. I.10 (fonction « double-erf »). Le profil de concentration initial est représenté en tirets et celui après un temps de diffusion quelconque en trait plein. **40**
- Fig. II.1.** Vision schématique de la rétrodiffusion Rutherford de particules monocinétiques  $E_0$  dans un solide constitué d'atomes A. Au cours de la traversée aller, la particule perd l'énergie  $\Delta E_{\text{aller}}$  par collision inélastique avec les nuages électroniques. Avant rétrodiffusion la particule a donc l'énergie  $E_0 - \Delta E_{\text{aller}}$ . Après rétrodiffusion la particule repart avec l'énergie  $K_A(E_0 - \Delta E_{\text{aller}})$ . Lors de la traversée retour, la particule perd l'énergie  $\Delta E_{\text{retour}}$ . La particule est finalement détectée avec l'énergie  $K_A(E_0 - \Delta E_{\text{aller}}) - \Delta E_{\text{retour}}$ . Les pertes d'énergies  $\Delta E_{\text{aller}}$  et  $\Delta E_{\text{retour}}$  sont évidemment d'autant plus grandes que les traversées sont longues. Ainsi plus les particules sont rétrodiffusées sur des noyaux profonds, plus leurs énergies au détecteur sont faibles. Dans le cas particulier de la rétrodiffusion sur des noyaux de surface, l'énergie détectée se simplifie en  $E = K_A E_0$ . **47**
- Fig. II.2.** Spectres théoriques d'un solide composé uniquement d'atomes de néodyme sous un faisceau de particules  $\alpha$  de 2 MeV, avec un angle de détection à  $165^\circ$ . En ordonnée se trouve le nombre de coups et en abscisse l'énergie des particules détectées ou les canaux (la chaîne d'acquisition classe les particules dans des canaux. La correspondance en énergie des canaux est calibrée sur un standard. Ici, c'est-à-dire dans le cas de spectres théoriques, elle est purement arbitraire et n'a aucun sens physique). (a) L'échantillon est sous forme de couche très mince. Le facteur cinématique du néodyme avec un angle de rétrodiffusion  $\theta = 165^\circ$  est  $K_{\text{Nd}} = 0.8967$ . On retrouve bien que le pic est centré sur l'énergie  $0.8967 \times 2 = 1.7934$  MeV. Le pic est en fait une gaussienne car le signal est convolué à la résolution machine (partie II.5.4.3). (b) L'échantillon est épais. Le front de la marche (plus exactement la mi-hauteur du front) se trouve à 1.7934 MeV. Ce front constitue le signal provenant des atomes de néodyme situés en surface de l'échantillon. Le plateau, dans les énergies plus basses, correspond au signal des atomes profonds. **48**

- Fig. II.3.** *Spectre théorique de  $NdPO_4$  sous un faisceau de particules  $\alpha$  de 2 MeV, avec un angle de détection à  $165^\circ$ . Ce spectre (courbe continue) est la somme des spectres élémentaires du néodyme, du phosphore, et de l'oxygène (tirets).* **49**
- Fig. II.4.** *Spectres théoriques de  $NdPO_4$  couverts de couches minces. (a) Couche mince de  $Nd_{0,66}Pb_{0,17}Th_{0,17}PO_4$  de 30 nm d'épaisseur. (b) Idem, zoom dans les hautes énergies. (c) Couche mince de  $Nd_{0,66}Pb_{0,17}Th_{0,17}PO_4$  de 70 nm d'épaisseur. (d) Idem, zoom dans les hautes énergies. (e) Couche mince de  $Nd_{0,66}Th_{0,34}PO_4$  de 30 nm d'épaisseur. (f) Couche mince de  $Nd_{0,66}Pb_{0,34}PO_4$  de 30 nm d'épaisseur. Les exemples (e) et (f) montrent que les spectres ont une allure très proche quand la couche ne contient que du thorium ou que du plomb.* **50**
- Fig. II.5.** *Spectres théoriques de  $NdPO_4$  couverts de couches minces de  $Nd_{0,66}Pb_{0,17}Th_{0,17}PO_4$  de (a) 30 nm et (b) 70 nm d'épaisseurs après diffusion. Nous avons considéré ici que le néodyme diffuse du cristal vers la couche mince et que le plomb et le thorium diffusent de la couche mince vers le cristal, tous trois à la même vitesse ( $D = 10^{-19} m^2 s^{-1}$ , pendant  $10^4 s$ ). Les spectres après diffusion sont relativement complexes car on retrouve les trois éléments sur de larges gammes d'énergie.* **52**
- Fig. II.6.** *Spectres RBS obtenus sur l'échantillon Nd1M1-19 (recuit à  $1500^\circ C$  pendant  $\sim 1 j$ ) à 8 différents angles d'incidence du faisceau de particules. Le graphe est centré sur les hautes énergies, où se trouvent le plomb, le thorium et le néodyme. Afin de bien mettre en évidence les différences de comptage des particules rétrodiffusées en surface de l'échantillon, nous avons normalisé tous les spectres au même nombre de coups dans l'intervalle 1.3-1.4 MeV (en dehors de la zone de diffusion).* **56**
- Fig. II.7.** *Illustration de la découpe d'une feuille MET avec le FIB (Wirth, 2004). (a) La couche de platine protectrice est déposée à l'emplacement de découpe de la feuille. Deux croix y sont usinées pour servir de repères à la machine. (b) et (c) Abrasion de cavités en avant et en arrière de la feuille. (d) Après avoir été amincie jusqu'à une centaine de nanomètres, la feuille est découpée sur ses côtés et à sa base. On la récupère à l'aide d'une tige de verre, sur laquelle elle vient se fixer (ou est expulsée...) par électrostatisme.* **58**
- Fig. III.1.** *Cristaux de  $NdPO_4$  synthétisés avec (a) le flux au tungstène, (b) le flux au plomb, (c) le flux au molybdène. La face sur laquelle repose tous ces cristaux, c'est-à-dire la plus grande, est (-101). La grille est de  $1 \times 1 mm^2$ .* **67**
- Fig. III.2.** *Cristaux synthétiques de (a)  $LaPO_4$ , (b)  $CePO_4$  et (c)  $SmPO_4$ . La grille est de  $1 \times 1 mm^2$ .* **69**
- Fig. III.3.** *Schéma du pulvérisateur radiofréquence.* **71**
- Fig. III.4.** *Montage sur le porte-échantillon du pulvérisateur radiofréquence. Une partie du témoin de silicium central est couverte par une lame de taille crayon. Le masque ainsi réalisé permet d'obtenir après pulvérisation une marche nette entre la zone couverte par la couche mince et la zone nue. L'épaisseur du dépôt est alors déterminée en mesurant la hauteur de cette marche à l'aide d'un profilomètre.* **72**
- Fig. III.5.** *Caractéristiques de la couche mince le long d'un rayon du porte-échantillon après une pulvérisation de  $Nd_{0,66}Pb_{0,17}Th_{0,17}PO_4$  sur témoin de silicium (analyses à la microsonde électronique). La distance représente l'éloignement au centre du porte-échantillon. (a) Allure de l'épaisseur estimée par la quantité 100 - %wt Si. (b) Fractions atomiques des cations de la couche mince ( $X_{\text{Cation}} = \text{Cation}/(P+Nd+Pb+Th)$ ). (c) Idem, on zoome sur les 20 derniers millimètres du porte-échantillon. Les figurés sont identiques à ceux définis en (b). En pointillés sont reportés les fractions atomiques telles qu'elles sont dans la poudre cible. (d) Rapport Th/Pb de la couche mince.* **73**

- Fig. III.6.** Cristaux de  $\text{NdPO}_4$  couvert par pulvérisation de  $\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$  après recuit dans l'air (clichés de microscope optique en réflexion, convertis en niveaux de gris). (a) Echantillon recuit à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 14 h. On peut observer la forte recristallisation de la couche mince. (b) Echantillon recuit à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 65 h. Cette figure semble figer un écoulement du dépôt vers un trou dans la surface. **75**
- Fig. III.7.** Evolution de la composition de la couche mince déposée sur témoins de silicium (issus d'une même pulvérisation de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$ ) en fonction de la température de recuit dans l'air (analyses à la microsonde électronique). (a) Fractions atomiques des cations présents dans la couche ( $X_{\text{Cation}} = \text{Cation}/(\text{P}+\text{Nd}+\text{Pb}+\text{Th})$ ). (b) Rapport Th/Pb de la couche. **76**
- Fig. III.8.** Echantillon de  $\text{NdPO}_4$  recuit à  $1400^\circ\text{C}$  pendant 4 h recouvert de poudre  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  (cliché de microscope optique en réflexion, converti en niveaux de gris). La rugosité de surface, due aux cristallites, est très importante et compromet l'analyse des profils de diffusion. **78**
- Fig. III.9.** Echantillon de  $\text{NdPO}_4$  recuit à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 24 h en contact avec une pastille de poudre de  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  frittée (cliché de microscope optique en réflexion, converti en niveaux de gris). La zone cerclée représente la zone de contact. Elle est ponctuelle (ce n'est pas dû à une trop petite taille de la pastille car elle faisait 4 mm de diamètre) et rugueuse. **79**
- Fig. III.10.** Dépôt sur wafer de silicium par évaporation d'une goutte de solution de  $\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$  concentrée à environ  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (clichés de loupe binoculaire). La photo (b) est un zoom dans la partie centrale de la photo (a). Le dépôt est très épais, très rugueux et n'est pas homogène. **79**
- Fig. III.11.** Dépôt sur wafer de silicium par évaporation d'une goutte de solution de  $\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$  concentrée à environ  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (cliché de microscope optique en réflexion, converti en niveaux de gris). Le dépôt est bien moins épais que celui montré à la Fig. III.10, il semble aussi d'épaisseur relativement constante, mais est loin d'être continu sur toute la surface. **80**
- Fig. III.12.** Schéma d'une capsule de recuit. **81**
- Fig. III.13.** Histogramme des rapports Th/Pb des couches minces sur témoins de silicium après pulvérisation radiofréquence (toutes pulvérisations confondues, analyses à la microsonde électronique). **85**
- Fig. III.14.** Histogramme des rapports Th/Pb des couches minces sur cristaux de  $\text{NdPO}_4$  après recuits (tous recuits confondus, analyses à la microsonde électronique). Les échantillons avec des rapports Th/Pb > 2 ont été rejetés. **87**
- Fig. III.15.** Rapports Th/Pb des couches minces sur cristaux de  $\text{NdPO}_4$  après recuit en fonction (a) de la température de recuit, (b) de la durée de recuit, (c) de l'épaisseur du dépôt, (d) du flux utilisé pour synthétiser les cristaux, (e) de la pulvérisation à l'origine de la couche mince, (f) de la rugosité de la couche mince après recuit (partie III.2.3.2). **88**
- Fig. III.16.** Surface de l'échantillon Nd5M8-22 après pulvérisation radiofréquence (image MEB en électrons secondaires). **90**
- Fig. III.17.** Topographie de la surface de l'échantillon Nd5M8-22 après pulvérisation radiofréquence (interférométrie optique). Ce profil a été réalisé au centre de l'échantillon. La plus grosse contribution est le bombement de la surface du substrat provoqué par le polissage. Après suppression de cette topographie (modélisée par une moyenne mobile sur  $30 \mu\text{m}$ , figurée en tirets), le profil résiduel ne présente qu'une rugosité moyenne de  $0.3 \text{ nm}$ . **90**

<b>Fig. III.18.</b>	<i>Surface de l'échantillon Nd4M5-36 après recuit (image MEB en électrons secondaires).</i>	<b>91</b>
<b>Fig. III.19.</b>	<i>Topographie de la surface de l'échantillon Nd4M5-36 après recuit (interférométrie optique). Ce profil a été réalisé au centre de l'échantillon. Après suppression de la topographie du substrat (modélisée par une moyenne mobile sur 30 µm, figurée en tirets), le profil résiduel présente une rugosité moyenne de 4 nm.</i>	<b>91</b>
<b>Fig. III.20.</b>	<i>Zoom sur la surface l'échantillon Nd4M5-36 après recuit (image MEB-FEG en électrons secondaires). Aucune rugosité n'est visible. La granulosité de l'image vient du dépôt de métallisation au platine. L'impureté a été prise pour indiquer que la mise au point est bonne.</i>	<b>92</b>
<b>Fig. III.21.</b>	<i>Surface de l'échantillon Nd5M8-13 après recuit (image MEB en électrons secondaires). La couche mince s'est complètement réorganisée au cours du recuit et ne mouille plus complètement le substrat.</i>	<b>92</b>
<b>Fig. III.22.</b>	<i>Topographie de la surface de l'échantillon Nd5M8-13 après recuit (interférométrie optique). Ce profil a été réalisé au centre de l'échantillon. Après suppression de la topographie du substrat (modélisée par une moyenne mobile sur 30 µm, figurée en tirets), le profil résiduel présente une très forte rugosité moyenne de 258 nm.</i>	<b>93</b>
<b>Fig. III.23.</b>	<i>Surface de l'échantillon Nd1M1-19 après recuit (image MEB en électrons secondaires).</i>	<b>93</b>
<b>Fig. III.24.</b>	<i>Topographie de la surface de l'échantillon Nd1M1-19 après recuit (interférométrie optique). Ce profil a été réalisé au centre de l'échantillon. Après suppression de la topographie du substrat (modélisée par une moyenne mobile sur 30 µm, figurée en tirets), le profil résiduel présente une rugosité moyenne de 9 nm.</i>	<b>94</b>
<b>Fig. III.25.</b>	<i>Histogramme des différents types de rugosité après recuit.</i>	<b>94</b>
<b>Fig. III.26.</b>	<i>Diagramme des différents types de rugosité après recuit en fonction des épaisseurs de couche mince.</i>	<b>95</b>
<b>Fig. III.27.</b>	<i>Image en champ clair de la feuille découpée dans l'échantillon Nd1M1-5 (recuit à 1400°C pendant ~1 j). La zone de diffusion est plus sombre que le cœur du cristal car le plomb et le thorium ont des numéros atomiques supérieurs à celui du néodyme (les zones plus lumineuses, de forme arrondie, sont les trous dans la membrane de carbone sur laquelle repose l'échantillon). Les seuls défauts « visibles » sont des dislocations, en nombre toutefois limité. On remarquera que la surface de cet échantillon est bien plane, ce qui est en accord avec notre observation au microscope optique qui nous a conduit à classer sa rugosité comme « négligeable ».</i>	<b>96</b>
<b>Fig. III.28.</b>	<i>Image en haute résolution après lissage dans la zone diffusante de l'échantillon Nd1M1-5 (HRTEM, axe de zone inconnu). Les deux traits encadrent une dislocation coin dont le cœur se trouve au centre de l'image.</i>	<b>97</b>
<b>Fig. III.29.</b>	<i>Clichés de diffraction CBED dans (a) le substrat et (b) la couche diffusante de l'échantillon Nd1M1-5 (axe de zone inconnu). Dans les deux cas les disques de diffraction présentent les mêmes orientations et espacements. Couche diffusante et substrat ont donc une structure et une orientation proches.</i>	<b>97</b>
<b>Fig. III.30.</b>	<i>Comparaison de la canalisation le long de l'axe [-101] entre l'échantillon Nd4M5-39 (non couvert) et l'échantillon Nd4M5-47 (couvert puis recuit à 1350°C pendant ~3 j).</i>	<b>98</b>



<b>Fig. III.31.</b>	<i>Image en champ clair et profils EDX de la feuille découpée perpendiculairement à la surface de l'échantillon Nd1M1-5 (recuit à 1400°C pendant ~1 j). (a) L'image est centrée sur la zone de diffusion. L'interface couche d'or - échantillon, c'est-à-dire la surface de l'échantillon, se repère facilement grâce au contraste. On remarquera deux sources de contraste dans l'échantillon. Premièrement, la zone de diffusion est plus sombre car le plomb et le thorium ont des numéros atomiques supérieurs à celui du néodyme. Deuxièmement, on observe deux zones délimitées par un contour courbe. Ceci n'est pas le fait de l'échantillon, mais d'un trou dans la membrane de carbone sur laquelle il repose. Sur les images (b) et (c) sont reportés les profils EDX du plomb, du thorium, du néodyme, du phosphore et de l'or le long de la traversée n°3. L'échelle graduée verticale donne le nombre de coups. L'échelle graduée horizontale est à ignorer, la profondeur étant donnée par la barre d'échelle.</i>	<b>100</b>
<b>Fig. III.32.</b>	<i>Cette figure correspond à la Fig. III.31b sur laquelle on a placé la surface de l'échantillon telle qu'on peut la repérer selon l'image et selon le signal de l'or. Le décalage est dû à la dérive de la feuille durant la traversée EDX. On considère que les profils de plomb et de thorium dans l'échantillon commencent à l'interface donnée par le signal de l'or.</i>	<b>101</b>
<b>Fig. III.33.</b>	<i>Profils EDX acquis, de gauche à droite, dans les échantillons Nd1M1-5 (recuit à 1400°C pendant <math>9.50 \times 10^4</math> s), Nd5M8-32 (recuit à 1400°C pendant <math>8.00 \times 10^3</math> s) et Nd1M1-19 (recuit à 1500°C pendant <math>7.96 \times 10^4</math> s) au cours des traversées n°3, 4, et 3 respectivement. Les courbes continues représentent les ajustements par l'Eq. III.1 et les courbes en tirets les profils avant diffusion.</i>	<b>103</b>
<b>Fig. III.34.</b>	<i>Influence de l'épaisseur de la couche mince du modèle sur le coefficient de diffusion ajusté (profil de plomb de la traversée n°3 dans l'échantillon Nd1M1-5).</i>	<b>105</b>
<b>Fig. III.35.</b>	<i>Influence du positionnement de la surface sur le coefficient de diffusion ajusté (profil de plomb de la traversée n°3 dans l'échantillon Nd1M1-5).</i>	<b>106</b>
<b>Fig. III.36.</b>	<i>Enveloppes à <math>\pm 2\sigma</math> autour de l'ajustement d'un profil de plomb dans l'échantillon Nd1M1-5 (traversée n°3).</i>	<b>107</b>
<b>Fig. III.37.</b>	<i>Quelques spectres RBS expérimentaux avec leurs ajustements théoriques.</i>	<b>111</b>
<b>Fig. III.38.</b>	<i>Influence sur le coefficient de diffusion (a) de la durée de recuit, (b) du rapport Th/Pb de la couche mince après recuit, (c) de l'épaisseur de la couche mince, (d) de la rugosité de la couche mince et (e) du flux utilisé pour synthétiser les cristaux. Les mesures reportées sont celles extraites de tous les spectres RBS acquis sur les échantillons recuits à 1500°C. Aucune forte corrélation ne peut être observée.</i>	<b>113</b>
<b>Fig. III.39.</b>	<i>Diffusivités extraites des spectres RBS. La corrélation linéaire est bonne (<math>r = -0.96</math> pour ces 163 points de mesures).</i>	<b>114</b>
<b>Fig. III.40.</b>	<i>Enveloppes à <math>\pm 2\sigma</math> autour de l'ajustement d'un spectre acquis sur l'échantillon Nd1M1-5 (spectre se1128).</i>	<b>115</b>
<b>Fig. III.41.</b>	<i>Ecarts des données à l'ajustement linéaire dans le diagramme d'Arrhenius (Fig. III.39).</i>	<b>117</b>
<b>Fig. III.42.</b>	<i>Comparaison des données MET et RBS. Pour la MET, toutes les diffusivités extraites de tous les profils sont reportées comme pour la RBS, toutes les diffusivités extraites de tous les spectres.</i>	<b>118</b>
<b>Fig. IV.1.</b>	<i>Polycristaux de <math>Nd_{0.66}Ca_{0.17}Th_{0.17}PO_4</math> après découpe. La grille est de <math>1 \times 1</math> mm<sup>2</sup>.</i>	<b>133</b>

<b>Fig. IV.2.</b>	<i>Surface polie d'un polycristal de <math>Nd_{0.66}Ca_{0.17}Th_{0.17}PO_4</math> (image MEB en électrons secondaires). Le pré-recuit effectué juste après polissage fait ressortir les joints de grains en les dilatant.</i>	<b>134</b>
<b>Fig. IV.3.</b>	<i>Cristaux synthétisés à partir d'une poudre de <math>Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4</math> dans un flux au plomb. Les plus gros cristaux sont représentés ici. La grille est de <math>1 \times 1 \text{ mm}^2</math>.</i>	<b>135</b>
<b>Fig. IV.4.</b>	<i>Simulations de spectres RBS avant et après diffusion (<math>D = 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}</math> pour une durée de 50000 s) d'une couche mince (70 nm) de <math>Nd_{0.66}Pb_{0.17}Th_{0.17}PO_4</math> dans <math>Nd_{0.66}Ca_{0.17}Th_{0.17}PO_4</math>. Que ce soit avant ou après diffusion le signal du calcium est très faible et ne sera pas détectable à cause du bruit de mesure et le signal du plomb sera difficile à découpler de celui du thorium.</i>	<b>136</b>
<b>Fig. IV.5.</b>	<i>Surface de l'échantillon NdCaTh1F5-1A après recuit (image MEB en électrons secondaires).</i>	<b>138</b>
<b>Fig. IV.6.</b>	<i>Image en champ clair de la feuille découpée perpendiculairement à la surface de l'échantillon NdCaTh1F5-1A (recuit à <math>1400^\circ\text{C}</math> pendant <math>7.20 \times 10^3 \text{ s}</math>). La bande très claire correspond à la couche de carbone conductrice déposée sur la surface de l'échantillon. On remarque la présence de nodules de quelques dizaines de nanomètres de diamètre sur les <math>\sim 70</math> premiers nanomètres de l'échantillon.</i>	<b>138</b>
<b>Fig. IV.7.</b>	<i>Analyse chimique de la feuille découpée perpendiculairement à la surface de l'échantillon NdCaTh1F5-1A (recuit à <math>1400^\circ\text{C}</math> pendant <math>7.20 \times 10^3 \text{ s}</math>). Les profils EDX du plomb, du calcium et du thorium le long de la traversée n°2 sont reportés. La ligne en tirets blancs repère la position de la surface sélectionnée.</i>	<b>139</b>
<b>Fig. IV.8.</b>	<i>Profils EDX acquis dans l'échantillon NdCaTh1F5-1A (recuit à <math>1400^\circ\text{C}</math> pendant <math>7.20 \times 10^3 \text{ s}</math>). La première ligne correspond aux profils extraits au cours de la traversée n°1 et la deuxième à ceux de la traversée n°2. Les courbes continues représentent les ajustements par l'Eq. III.1 et les courbes en tirets les profils avant diffusion.</i>	<b>140</b>
<b>Fig. V.1.</b>	<i>Comparaison des diffusivités pour les échanges <math>Pb^{2+} + Th^{4+} \Leftrightarrow 2 Nd^{3+}</math> et <math>Pb^{2+} \Leftrightarrow Ca^{2+}</math>. Sont reportées toutes les diffusivités extraites de tous les spectres RBS et profils MET-EDX dans les échantillons recuits à <math>1400^\circ\text{C}</math>.</i>	<b>146</b>
<b>Fig. V.2.</b>	<i>Comparaison des données expérimentales de diffusion du plomb dans la monazite. (a) Zoom sur les températures des expériences. Nous avons reporté pour chaque auteur les valeurs moyennes de chaque échantillon utilisées pour la détermination des lois d'Arrhenius (segments de droites). Les barres d'erreurs ont été omises pour conserver la clarté de la figure. (b) Extrapolations à basses températures des lois d'Arrhenius. Les asymptotes des intervalles de confiance sur les régressions sont reportées en trait fin.</i>	<b>153</b>
<b>Fig. V.3.</b>	<i>Diffusivités du plomb dans les minéraux à <math>700^\circ\text{C}</math>. Zircon : Cherniak et Watson (2000). Monazite : cette étude. Xénotime : Cherniak (2005). Diopside : Cherniak (1998). Titanite : Cherniak (1993). Calcite : Cherniak (1997). Apatite : Cherniak et al. (1991). Plagioclase : Cherniak (1995).</i>	<b>155</b>

- Fig. V.4.** *Structure de la monazite. Les atomes en sites nonaédriques sont roses et les atomes en sites tétraédriques sont bleus. Les oxygènes, sur les sommets des polyèdres, sont omis pour plus de clarté. (a) Plan (100). Cette figure est orientée similairement à la Fig. I.2. « Verticalement » se trouve l'axe b le long duquel les nonaèdres sont connectés par une arête. « Horizontalement », on retrouve les chaînes de l'axe c où alternent nonaèdres et tétraèdres. (b) Plan (001). Les nonaèdres sont connectés par une arête le long de l'axe a, « vertical ». (c) Chaîne de l'axe c. Pour éviter les tétraèdres, il faut passer par les nonaèdres de deux chaînes adjacentes, selon une trajectoire hélicoïdale. (d) Plan (010). Le plan « horizontal » est (-101), c'est-à-dire les faces des cristaux que nous avons étudiée. La direction « verticale » correspond à [-101], qui est à peu de chose près confondue avec [-101]\*. La direction « horizontale » est [101], où les nonaèdres sont connectés par une arête. (e) Connexion des nonaèdres dans la direction [-101]. Ce zigzag est compris dans le plan ([-101], [010]).* **157**
- Fig. V.5.** *Cartes de perte totale de plomb (aux niveaux de 1, 10, 50 et 99%) pour des grains de monazite de (a) 10, (b) 20, (c) 50 et (d) 150  $\mu\text{m}$  de diamètre en fonction de la durée et de la température de l'évènement thermique.* **162**
- Fig. V.6.** *Carte de perte de 1% de plomb au centre de grains de monazite de 10, 50 et 150  $\mu\text{m}$  de diamètre en fonction de la durée et de la température de l'évènement thermique.* **164**
- Fig. V.7.** *Températures de fermeture des chronomètres U-Th-Pb dans la monazite pour un refroidissement de  $1^\circ\text{C}/\text{Ma}$  à partir de  $T_0 = 900^\circ\text{C}$ . A partir d'une taille de grain d'environ 40  $\mu\text{m}$ , la température de fermeture calculée selon la formule de Dodson (1973; 1986) devient supérieure à la température du pic. On prend alors  $T_c = T_0$ .* **167**
- Fig. V.8.** *Températures de fermeture des chronomètres U-Th-Pb dans la monazite pour des refroidissements de 0.1, 1, 10 et  $100^\circ\text{C}/\text{Ma}$ .* **168**
- Fig. V.9.** *Profils SIMS d'âges  $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$  dans des monazites naturelles réalisés par Grove et Harrison (1999). Seulement 3 des 8 profils sont reportés ici : r2gr1sp1, r1gr1sp7 et r1gr2sp4. Le profil moyen, qui est une pondération des 8 profils, présente une forte similitude avec le profil r1gr1sp7. Contrairement aux autres profils dont les âges deviennent rapidement constants, ce profil présente une augmentation des âges sur toute sa longueur.* **171**
- Fig. V.10.** *Profil r2gr1sp1 de Grove et Harrison (1999). La courbe continue représente le profil modélisé par recul des noyaux radiogéniques seulement.* **172**
- Fig. V.11.** *Profils d'âges mesurés par Suzuki et al. (1994) dans des monazites naturelles. Les deux populations de monazites ici représentées auraient perdu du plomb par diffusion à 620 et  $680^\circ\text{C}$  pendant 5 Ma. Ces longs profils sont incompatibles avec nos données de diffusion.* **173**
- Fig. V.12.** *Diffusivités du plomb mesurées par Suzuki et al. (1994) dans des monazites naturelles, comparées aux données expérimentales.* **174**
- Fig. V.13.** *Fig. 6 de Paquette et al. (2004). Monazites polymétamorphiques, Madagascar (Images MEB en électrons rétrodiffusés). Le contraste intra-grain correspond à des différences de composition chimique, essentiellement dues au thorium. Les valeurs numériques correspondent aux âges apparents.* **179**

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tab. I.1.</b>	<i>Paramètres de maille d'une monazite naturelle (carbonatite de Kangankunde, Malawi), selon Ni et al. (1995).</i>	<b>13</b>
<b>Tab. I.2.</b>	<i>Chaînes de désintégration de <math>^{238}\text{U}</math>, <math>^{235}\text{U}</math> et <math>^{232}\text{Th}</math>. Les chemins de décroissance principaux de chaque chaîne sont surlignés.</i>	<b>20</b>
<b>Tab. III.1.</b>	<i>Compositions des poudres de <math>\text{Nd}_{0,66}\text{Pb}_{0,17}\text{Th}_{0,17}\text{PO}_4</math> synthétisées par coprécipitation et par voie sèche (analyse à la microsonde électronique). Sont présentées en lignes supplémentaires les compositions structurales normalisées à 4 oxygènes ainsi qu'en dernière colonne les résultats attendus pour la poudre théorique.</i>	<b>65</b>
<b>Tab. III.2.</b>	<i>Paramètres de maille déterminés à partir des diffractogrammes de poudre de <math>\text{NdPO}_4</math> et <math>\text{Nd}_{0,66}\text{Pb}_{0,17}\text{Th}_{0,17}\text{PO}_4</math>. Les erreurs sont inférieures à l'unité des derniers chiffres significatifs.</i>	<b>66</b>
<b>Tab. III.3.</b>	<i>Compositions des cristaux synthétiques de <math>\text{NdPO}_4</math> en fonction du flux utilisé (analyse à la microsonde électronique). Les dernières lignes donnent la composition structurale normalisée à 4 oxygènes. Les analyses sont marquées d'un « - » lorsque l'élément n'a pas été dosé et d'un « &lt; limite » lorsque la teneur de l'élément est inférieure à la limite de détection (environ 0.1 wt% pour W, Mo et Na).</i>	<b>68</b>
<b>Tab. III.4.</b>	<i>Réglages du pulvérisateur radiofréquence pour obtenir une couche mince de composition proche de celle de la poudre cible <math>\text{Nd}_{0,66}\text{Pb}_{0,17}\text{Th}_{0,17}\text{PO}_4</math>. Les paramètres marqués d'une * sont susceptibles d'être modifiés pour jouer sur l'épaisseur du dépôt. La distance inter-électrodes n'a pas été optimisée. A titre indicatif : 1 torr = 1 mmHg = 133.3 Pa.</i>	<b>72</b>
<b>Tab. III.5.</b>	<i>Compositions de la surface de l'échantillon représentée à la figure III.6a (analyses à la microsonde électronique, compositions structurales normalisées à 4 oxygènes).</i>	<b>75</b>
<b>Tab. III.6.</b>	<i>Mesures d'épaisseurs de la couche mince déposée lors de la pulvérisation n°2. Les trois premières colonnes sont des mesures sur témoins de silicium et les trois dernières sur cristaux. Toutes les mesures ont été réalisées en sortie de pulvérisation, à part pour le dernier échantillon (<math>\text{Nd4M5-11}</math>) qui a été en plus recuit à 1200°C pendant quelques minutes.</i>	<b>83</b>
<b>Tab. III.7.</b>	<i>Moyennes et doubles des écart-types des épaisseurs des couches minces pour chaque pulvérisation. Aucune mesure d'épaisseur n'a été faite pour la pulvérisation n°6, car aucun échantillon issu de cette pulvérisation n'a été utilisé pour extraire les coefficients de diffusion.</i>	<b>84</b>
<b>Tab. III.8.</b>	<i>Compositions de deux témoins de silicium couverts par la pulvérisation n°2 (analyse à la microsonde électronique). En plus des pourcentages en poids des éléments, sont données les fractions atomiques des cations (<math>X_{\text{Cation}} = \text{Cation}/(\text{P}+\text{Nd}+\text{Pb}+\text{Th})</math>) et le rapport Th/Pb des couches minces. L'oxygène n'a pas été mesuré mais calculé par stœchiométrie en considérant les cations de la couche mince présents sous forme d'oxydes <math>\text{P}_2\text{O}_5</math>, <math>\text{Nd}_2\text{O}_3</math>, <math>\text{PbO}</math> et <math>\text{ThO}_2</math> et le Si sous forme métal. La colonne « Attendu » donne les valeurs attendues pour <math>\text{Nd}_{0,66}\text{Th}_{0,17}\text{Pb}_{0,17}\text{PO}_4</math>.</i>	<b>84</b>
<b>Tab. III.9.</b>	<i>Composition des deux témoins de silicium présentés dans le Tab. III.8 mais ici après recuit à 1300°C pendant environ 1 j. Ce tableau est construit identiquement au Tab. III.8.</i>	<b>86</b>
<b>Tab. III.10.</b>	<i>Diffusivités extraites des profils MET-EDX (données en <math>\log D \pm 2\sigma</math>, avec D en <math>\text{m}^2 \text{s}^{-1}</math>). Sont reportées les diffusivités extraites de chaque traversée pour chaque élément. La colonne « Tous » représente la moyenne sur les 3 éléments. Les tirets indiquent que l'élément n'a pas été profilé.</i>	<b>104</b>

<b>Tab. III.11.</b>	<i>Diffusivités moyennes extraites des spectres RBS.</i>	<b>112</b>
<b>Tab. III.12.</b>	<i>Comparaison des données MET et RBS. Sont reportées les diffusivités moyennes pour chaque échantillon.</i>	<b>118</b>
<b>Tab. IV.1.</b>	<i>Paramètres de maille de <math>Nd_{0,66}Ca_{0,17}Th_{0,17}PO_4</math> déterminés à partir du diffractogramme de poudre. Les données pour <math>NdPO_4</math> et <math>Nd_{0,66}Pb_{0,17}Th_{0,17}PO_4</math> du Tab. III.2 sont reportées à titre de comparaison. Les erreurs sont inférieures à l'unité des derniers chiffres significatifs.</i>	<b>132</b>
<b>Tab. IV.2.</b>	<i>Composition de la solution solide monazite de néodyme – brabantite de calcium après synthèse par coprécipitation (analyse à la microsonde électronique). Sont présentées en lignes supplémentaires les compositions structurales normalisées à 4 oxygènes ainsi qu'en dernière colonne les résultats attendus pour la poudre théorique.</i>	<b>132</b>
<b>Tab. IV.3.</b>	<i>Composition d'un cristal synthétisé à partir d'une poudre de <math>Nd_{0,66}Pb_{0,17}Th_{0,17}PO_4</math> dans un flux au plomb (analyses à la microsonde électronique). Les dernières lignes donnent la composition structurale normalisée à 4 oxygènes. On remarque un léger décalage de la composition du cristal vers le pôle brabantite.</i>	<b>135</b>
<b>Tab. IV.4.</b>	<i>Composition de l'échantillon NdCaTh1F5-1A après recuit (analyse à la microsonde électronique). La composition structurale est normalisée à 4 oxygènes. Le rapport (Th-Ca)/Pb correspond au rapport Th/Pb dans la couche mince (partie II.4).</i>	<b>137</b>
<b>Tab. IV.5.</b>	<i>Diffusivités extraites des profils EDX dans l'échantillon NdCaTh1F5-1A, recuit à 1400°C pendant <math>7.20 \times 10^3</math> s (données en <math>\log D \pm 2\sigma</math>, avec D en <math>m^2 s^{-1}</math>). Sont reportées les diffusivités extraites de chaque traversée pour chaque élément. La colonne « Les deux » représente la moyenne pour le plomb et le calcium réunis.</i>	<b>140</b>
<b>Tab. V.1.</b>	<i>Correspondance entre la perte totale et le paramètre <math>Dt/a^2</math>.</i>	<b>162</b>



## **ANNEXE : PUBLICATION**





## Pb diffusion in monazite: An experimental study of $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Nd}^{3+}$ interdiffusion

Emmanuel Gardés<sup>a,\*</sup>, Olivier Jaoul<sup>a,†</sup>, Jean-Marc Montel<sup>a</sup>,  
Anne-Magali Seydoux-Guillaume<sup>a</sup>, Richard Wirth<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France*

<sup>b</sup> *GeoForschungsZentrum-Potsdam, Telegrafenberg, 14473 Potsdam, Germany*

Received 8 July 2005; accepted in revised form 23 January 2006

### Abstract

We have measured Pb diffusivity in synthetic  $\text{NdPO}_4$  crystals from an epitaxial  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  thin film deposited on  $(-101)$  faces. Annealings were performed at room pressure at temperatures ranging from 1200 to 1500 °C for 1 h to 1 month. Samples were analysed using transmission electron microscopy (TEM) and Rutherford backscattering spectrometry (RBS). TEM demonstrates that Pb and Th diffuse together from the thin film towards the crystal and Nd in the opposite direction, according to the interdiffusion exchange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Nd}^{3+}$ . RBS was used to perform depth profiling of all samples. Measured diffusivities follow the Arrhenius law:

$$\log D_0(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -3.41 \pm 0.77,$$

$$E = 509 \pm 24 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

The extrapolation of these data to crustal temperatures yield very low diffusivities. For instance, the time necessary for a 50  $\mu\text{m}$  grain to lose all of its Pb at 800 °C is calculated to be greater than the age of the Earth. From these results and other evidence from the literature, we conclude that most of the perturbations in U–Th–Pb ages of monazite cannot be attributed to Pb diffusion, but rather to interactions with fluids.

© 2006 Elsevier Inc. All rights reserved.

### 1. Introduction

In any geochronological system, the significance of the measured age depends on the way the radiometric system is reset. A geochronological system can be disturbed by gain or loss of radioactive elements and their decay products. For monazite, which after zircon is the most widely used mineral in U–Th–Pb dating (Parrish, 1990; Harrison et al., 2002), the age perturbations are mainly attributed to Pb deficiencies. However the mechanisms by which Pb is lost are not fully constrained. Contrary to zircon, mona-

zite is rarely metamict and enhanced Pb loss due to the amorphization of the lattice is improbable (Meldrum et al., 1998; Seydoux-Guillaume et al., 2004). Monazites often display discrete age domains attributed to interactions with fluids during metamorphic events (e.g., DeWolf et al., 1993; Bingen and van Breemen, 1998; Braun et al., 1998; Cocherie et al., 1998; Crowley and Ghent, 1999; Zhu and O’Nions, 1999; Seydoux-Guillaume et al., 2003; Paquette et al., 2004). Indeed, experimental studies under hydrothermal conditions (Teufel and Heinrich, 1997; Seydoux-Guillaume et al., 2002) indicate that dissolution–reprecipitation is an efficient mechanism to disturb the U–Pb monazite ages.

Although it is well known that recrystallization mediated by fluids is a viable mechanism for Pb loss in monazite, it is important to investigate whether or not Pb

\* Corresponding author.

E-mail address: [egardes@lmtg.obs-mip.fr](mailto:egardes@lmtg.obs-mip.fr) (E. Gardés).

† Pr. Olivier Jaoul made a strong contribution to this work, but unfortunately died on November 15, 2005.

diffusion can also disturb the monazite U–Th–Pb ages. Diffusion data can thus be used to constrain apparent age interpretations via quantification of Pb loss during thermal events and closure temperature calculations (Dodson, 1973; Ganguly and Tirone, 1999). Suzuki et al. (1994) reported  $>10 \mu\text{m}$  Pb concentration profiles in metamorphic monazites. Assuming these profiles were induced by diffusion, they estimated a diffusion law with Arrhenius parameters  $\log D_0(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -10.47$  ( $-15.07$  to  $3.34$ ) and  $E = 244$  ( $118$  to  $529$ )  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Experimental measurements of Pb diffusivity have been performed by Smith and Giletti (1997) and Cherniak et al. (2004) who, respectively, found Arrhenius parameters  $\log D_0(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -14.18 \pm 1.54$  and  $E = 180 \pm 48 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and  $\log D_0(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -0.03 \pm 1.35$  and  $E = 594 \pm 39 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Extrapolations from Suzuki et al. (1994), Smith and Giletti (1997) and Cherniak et al. (2004) data at  $700^\circ\text{C}$ , for a  $100 \text{ Ma}$  duration, yield characteristic diffusion lengths ( $2\sqrt{Dt}$ ) of about  $200$ ,  $100$ , and  $0.01 \mu\text{m}$ , respectively. While the results of Suzuki et al. (1994) and Smith and Giletti (1997) are in close agreement and indicate that Pb loss via diffusion can occur at reasonable metamorphic temperatures, they differ drastically from the results of Cherniak et al. (2004), which prohibits significant diffusion up to extreme temperatures for crust.

Even though no study reports measurements of the oxidation state of Pb in natural monazite, the temperature–oxygen fugacity conditions in common geological settings are reducing and thus incompatible with the  $\text{Pb}^{4+}$  state. Similar to Pb-brabantite  $\text{Pb}_{0.5}\text{Th}_{0.5}\text{PO}_4$  (isostructural with monazite), Pb should be divalent in natural monazite. Therefore, Pb diffusion via  $\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{LREE}^{3+}$  exchange is unlikely since at least one other species should be involved to maintain electroneutrality, a feature which has not been taken into account in the previous experimental studies. In order to add new constraints on Pb diffusivity in monazite, we carried out  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Nd}^{3+}$  interdiffusion experiments between  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  monazite thin films and synthetic  $\text{NdPO}_4$  monazite crystals. As Th is a major element in monazite, it should be a good candidate for charge compensation. Diffusion profiles were analysed with transmission electron microscopy (TEM), using the recent focused ion beam (FIB) sample preparation technique, and the more conventional RBS technique.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Sample preparation

$\text{NdPO}_4$  and  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  powders were synthesized using a sol–gel method (adapted from Montel et al., 2002).  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  was dissolved in a  $\text{HNO}_3$  solution and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  was added in stoichiometric proportion. A gel was obtained by lowering the pH by addition of variable amounts of  $\text{NH}_4\text{OH}$ . The gel was rinsed, dried at  $80^\circ\text{C}$ , and then ground and calcined in air at  $1200^\circ\text{C}$  overnight to evaporate water and nitrogen compounds and also

to crystallize  $\text{NdPO}_4$  with the monazite structure. For  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  we used the same procedure but PbO and  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$  were added to the nitric acid solution before precipitating the gel. After each synthesis, the crystallinity of the powders was checked by X-ray diffraction and the chemical composition by electron microprobe.

Large  $\text{NdPO}_4$  monazite crystals were made using a flux-growth technique (e.g., Boatner, 2002).  $\text{NdPO}_4$  powder was mixed with the flux in a 5:95 weight ratio. The mixture was loaded in a platinum crucible and heated at  $1300^\circ\text{C}$  in air overnight to completely dissolve the  $\text{NdPO}_4$  powder in the melted flux. The temperature was then linearly lowered to  $\sim 900^\circ\text{C}$  for durations ranging from  $\sim 3$  days to  $\sim 3$  weeks. We tried three different fluxes:  $\text{WO}_3\text{--Li}_2\text{WO}_4$  in a 44:56 weight ratio,  $\text{PbO--}(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  in a 62:38 weight ratio and  $\text{MoO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in a 48:52 weight ratio. After growth, the crystals were collected by dissolving the flux in boiling solutions of KOH,  $\text{HNO}_3$ , and  $\text{H}_2\text{O}$ , respectively. In these three cases, the crystals were pink, plate-shaped, and up to more than  $1 \text{ mm}$  in width and several hundred micrometers in thickness (Fig. 1). X-Ray crystal diffraction showed that the larger faces of the crystals are  $(-101)$ . Table 1 gives the electron microprobe analysis for three crystals synthesized with the three different fluxes. There is no evidence of dissolved flux in the crystals from the W- and Mo-based fluxes, although some of these crystals exhibit inclusions that should contain flux (not analysed). However, crystals grown in Pb-based flux contain  $\sim 1 \text{ wt}\%$  PbO as found by Donovan et al. (2003). For diffusion experiments we selected crystals with large  $(-101)$  faces (about  $1 \text{ mm}^2$ ) and no cracks or inclusions. The  $(-101)$  crystal faces were polished down to  $1 \mu\text{m}$  with diamond lapping films, then with  $0.02 \mu\text{m}$  colloidal silica. The polished surfaces were subsequently chemically etched with a  $\sim 50 \text{ wt}\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution for a few tens of seconds and pre-annealed in air at  $1400^\circ\text{C}$  overnight. The diffusant thin film was deposited on the  $(-101)$  faces of the  $\text{NdPO}_4$  crystals by radio-frequency sputtering of the  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  powder. To measure the thin film thicknesses, Si wafers were placed near the samples and analysed using a Dektak mechanical step profiler after each sputtering run. The thin films were  $\sim 50\text{--}150 \text{ nm}$  thick, depending on the sputtering duration and the position of the samples in the apparatus.

### 2.2. Diffusion experiments

The samples were annealed in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tubes using a horizontal furnace with  $\text{LaCrO}_3$  heating elements. Temperature was controlled using a Pt/Pt-10%Rh thermocouple close to the samples ( $<5 \text{ mm}$ ). With these settings, the maximum temperature uncertainty is  $\pm 5^\circ\text{C}$ . The samples were enclosed in welded  $\sim 4 \text{ mm}$  diameter and  $\sim 8 \text{ mm}$  long Pt capsules filled with  $\sim 4 \text{ mm}$  diameter  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  sintered-powder pellets that act as a Pb buffer. The capsules were designed so that the pellets did not touch the samples.

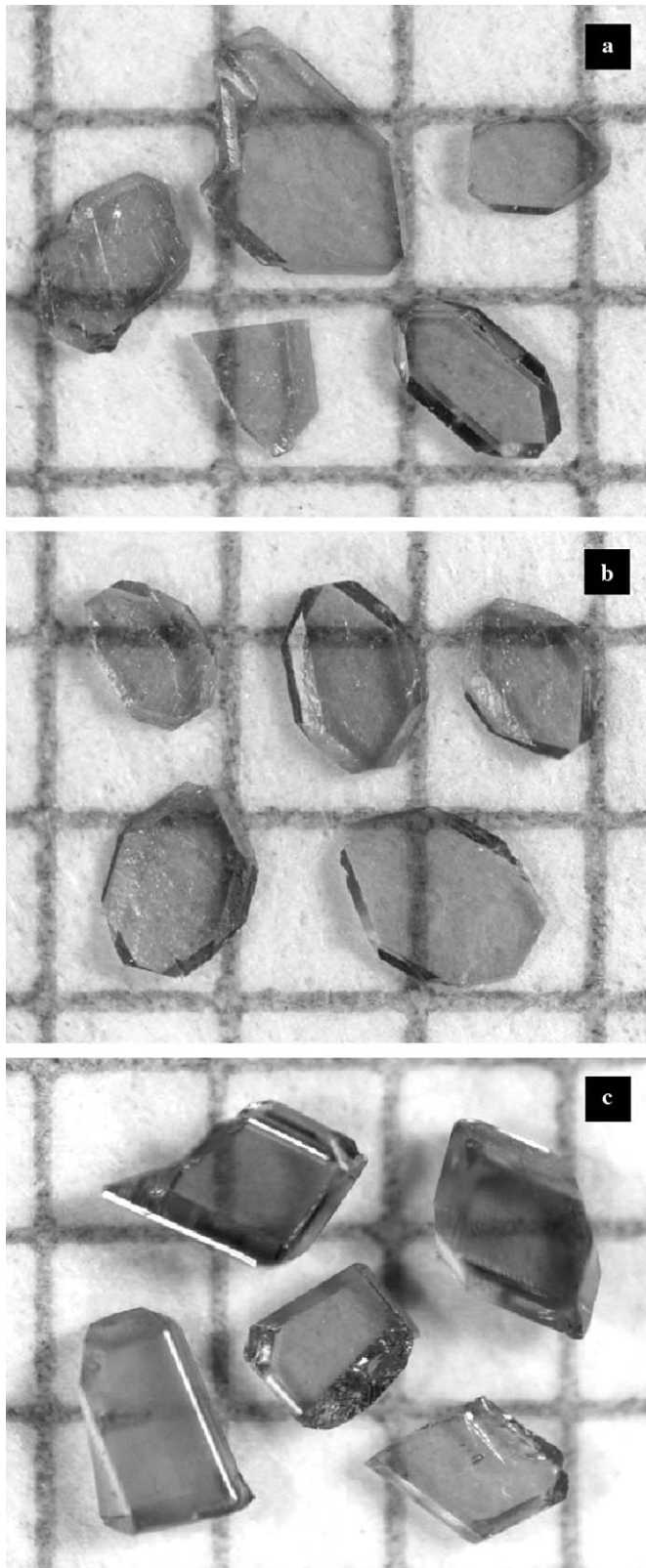


Fig. 1.  $\text{NdPO}_4$  crystals synthesized with (a) W-, (b) Pb- and (c) Mo-based fluxes (1 mm  $\times$  1 mm grid). The large plated faces are  $(-101)$ .

This assembly plays a crucial role for controlling the stoichiometry of the thin films during annealings, especially the Th/Pb ratio. Electron microprobe analyses of thin films

Table 1

Electron microprobe phase composition and structural formula for three  $\text{NdPO}_4$  crystals synthesized with W-, Pb- and Mo-based fluxes (Cameca SX50, EMPA facility at the Université Paul Sabatier, Toulouse)

	W	Pb	Mo
$\text{P}_2\text{O}_5$	29.9	28.9	29.6
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	69.9	70.8	70.8
$\text{MoO}_3$	—	—	<0.1
$\text{Na}_2\text{O}$	—	—	<0.1
$\text{PbO}$	—	1.0	—
$\text{WO}_3$	<0.1	—	—
Total	99.8	100.7	100.5
P	1.00	0.98	1.00
Nd	0.99	1.01	1.01
Mo	—	—	<0.01
Na	—	—	<0.01
Pb	—	0.02	—
W	<0.01	—	—

Oxides are in wt%. The structural formulas are calculated on a 4-oxygen basis.

from samples annealed in air without the Pb buffer revealed high Th/Pb ratios, indicating that strong evaporation of Pb had occurred. With the  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  pellets, Pb evaporation is buffered, producing in most cases thin films with Th/Pb ratios less than two. The thin film composition was checked using electron microprobe after each run, and all samples with Th/Pb ratios greater than two were rejected. The thin film surfaces of the annealed samples are continuous and smooth. A topography study using a Zygo 3-D optical profiler indicates that the average film thickness variation was less than 10%. Thus the thin films are in continuous contact over the samples, with little deviation in thickness.

### 3. Results

#### 3.1. Transmission electron microscopy

We used the recent Focused gallium Ion Beam (FIB) technique (FEI FIB200 instrument at the GeoForschungs-Zentrum-Potsdam) which allows cutting electron transparent foils ( $\sim 15 \mu\text{m} \times 8 \mu\text{m} \times 0.1 \mu\text{m}$ ) perpendicular to the surface of a solid (Overwijk et al., 1993; Young, 1997; Roberts et al., 2001; Wirth, 2004). This technique produces constant thickness foils, which are very suitable for the acquisition of line scans or elemental maps with TEM (Seydoux-Guillaume et al., 2003; Wirth, 2004). TEM investigations were performed at the GeoForschungs-Zentrum-Potsdam with a Philips CM200 device equipped with a  $\text{LaB}_6$  filament operating at 200 kV. We used convergent beam electron diffraction (CBED) to investigate the crystallographic structure of the diffusion zone by focusing the beam with a spot size of  $\sim 40 \text{ nm}$ . The TEM is equipped with an energy dispersive X-ray analyzer (EDAX) with an ultrathin window. As the instrument was not calibrated with standards, only relative abundances were measured

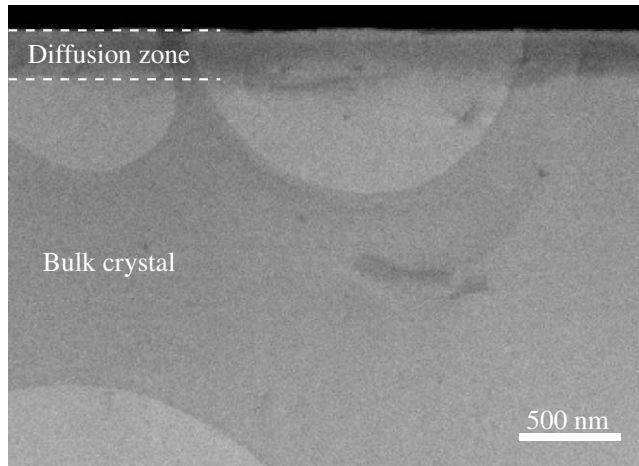


Fig. 2. TEM bright field image of the foil cut perpendicular to sample Nd1M1-5 surface (annealed at 1400 °C for  $9.50 \times 10^4$  s). The diffusion zone is darker than the bulk crystal because the absorption of Pb and Th is greater than that of Nd. No major structural defects can be observed in the thin film. The diffusion front is planar, as expected for 1-D diffusion. The brighter rounded areas represent holes in the carbon membrane of the TEM copper grid on which the foil is mounted.

along linear traverses using Pb ( $M\alpha$ ), Th ( $M\alpha$ ), and Nd ( $L\alpha$ ) X-ray intensities.

FIB-TEM foils were cut perpendicular to the diffusion surface of samples Nd5M8-32, Nd1M1-5, and Nd1M1-19 (annealed at 1400 °C for  $8.00 \times 10^3$  s, at 1400 °C for  $9.50 \times 10^4$  s and at 1500 °C for  $7.96 \times 10^4$  s, respectively). Fig. 2 is a bright field image of the foil cut in sample Nd1M1-5. No major structural defects can be observed in the thin film and the diffusion front is planar. The CBED investigations revealed that both the crystal core and the diffusion zone have similar lattice parameters and orientation. This implies that the thin film is epitaxially crystallized on the crystal. Pb, Th, and Nd profiles obtained along one linear traverse for sample Nd1M1-5 foil are presented in Fig. 3. This figure shows that Pb and Th diffuse from the thin film towards the crystal, whereas Nd diffuses from the crystal towards the thin film. In order to determine the diffusivities, we fitted each profile with the 1-D solution to the diffusion equation for a diffusant layer of thickness  $h$  deposited on a semi-infinite substrate (Crank, 1975):

$$C(x,t) = \left( \frac{C_0 - C_\infty}{2} \right) \times \left( \operatorname{erf} \left( \frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) + C_\infty, \quad (1)$$

where the  $x$ -axis is perpendicular to the diffusion interface, the diffusant reservoir lies between  $x = 0$  and  $x = h$  and the substrate is at  $x > h$ .  $C_0$  is the initial layer concentration and  $C_\infty$  the initial concentration in the substrate. This solution assumes the diffusivity  $D$  is independent of concentration. As illustrated in Fig. 3, Pb, Th, and Nd experimental profiles can be fit using this solution. Thus, no strong dependence of the diffusivities on concentration is found. The extracted diffusivities from TEM profiles are reported

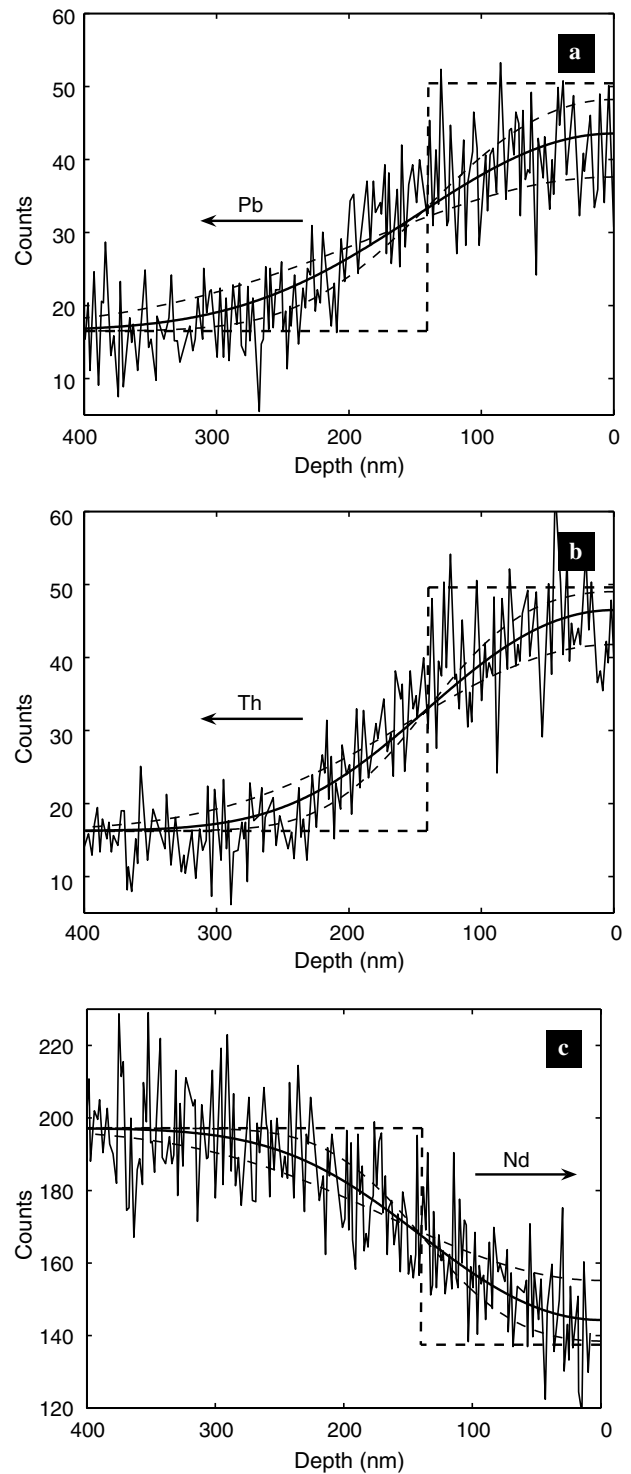


Fig. 3. (a) Pb, (b) Th, and (c) Nd TEM-EDAX profiles obtained in the diffusion zone of sample Nd1M1-5 (annealed at 1400 °C for  $9.50 \times 10^4$  s) along linear traverse 3 (see Table 2). The surface of the sample is on the right of the plots (at depth “0”) and the core is on the left. These three plots illustrate the diffusion of Pb and Th from the thin film towards the crystal and the diffusion of Nd from the crystal towards the thin film. The initial profiles (straight dashed lines) are shown, the step representing the initial interface between the thin film and crystal. The raw intensity profiles (noisy solid lines) were adjusted using least-squares fits (smooth solid lines) with the solution of diffusion equation [Eq. (1)], assuming concentrations proportional to intensities. The  $+2\sigma$  and  $-2\sigma$  simulated profiles are also shown (thin smooth dashed lines).

Table 2  
Diffusivities extracted from TEM-EDAX profiles (given as  $\log D$ , with  $D$  in  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )

Traverse	Pb	Th	Nd	All
<i>Nd5M8-32</i> ( $1400^\circ\text{C} - 8.00 \times 10^3 \text{ s}$ )				
1	$-19.28 \pm 0.88$	$-19.16 \pm 0.87$	$-19.20 \pm 0.48$	
2	$-19.10 \pm 0.88$	$-19.08 \pm 0.87$	$-18.65 \pm 0.48$	
3	$-18.78 \pm 0.88$	$-18.79 \pm 0.87$	$-18.84 \pm 0.48$	
4	$-19.45 \pm 0.88$	$-19.49 \pm 0.87$	$-18.89 \pm 0.48$	
5	$-19.97 \pm 0.88$	$-19.93 \pm 0.87$	$-19.20 \pm 0.48$	
Average	$-19.32 \pm 0.40$	$-19.29 \pm 0.39$	$-18.96 \pm 0.21$	$-19.19 \pm 0.20$
<i>Nd1M1-5</i> ( $1400^\circ\text{C} - 9.50 \times 10^4 \text{ s}$ )				
1	$-19.07 \pm 0.32$	$-19.11 \pm 0.30$	$-19.05 \pm 0.36$	
2	$-19.49 \pm 0.32$	$-19.25 \pm 0.30$	$-19.11 \pm 0.36$	
3	$-19.19 \pm 0.32$	$-19.43 \pm 0.30$	$-19.39 \pm 0.36$	
4	$-19.27 \pm 0.32$	$-19.44 \pm 0.30$	—	
5	$-19.35 \pm 0.32$	$-19.36 \pm 0.30$	—	
6	$-19.30 \pm 0.32$	$-19.28 \pm 0.30$	—	
7	$-19.44 \pm 0.32$	$-19.60 \pm 0.30$	—	
8	$-19.60 \pm 0.32$	$-19.60 \pm 0.30$	—	
9	$-19.44 \pm 0.32$	$-19.47 \pm 0.30$	—	
10	$-19.46 \pm 0.32$	$-19.29 \pm 0.30$	—	
11	$-19.16 \pm 0.32$	$-19.28 \pm 0.30$	—	
Average	$-19.34 \pm 0.10$	$-19.37 \pm 0.09$	$-19.18 \pm 0.21$	$-19.34 \pm 0.07$
<i>Nd1M1-19</i> ( $1500^\circ\text{C} - 7.96 \times 10^4 \text{ s}$ )				
1	$-18.77 \pm 0.35$	$-18.83 \pm 0.48$	—	
2	$-18.79 \pm 0.35$	$-18.63 \pm 0.48$	$-18.53 \pm 1.05$	
3	$-18.55 \pm 0.35$	$-18.73 \pm 0.48$	$-18.64 \pm 1.05$	
4	$-18.98 \pm 0.35$	$-19.18 \pm 0.48$	$-19.49 \pm 1.05$	
Average	$-18.77 \pm 0.18$	$-18.84 \pm 0.24$	$-18.89 \pm 0.53$	$-18.83 \pm 0.17$

For each sample, Pb, Th, and Nd profiles yield similar diffusivities, as expected for  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Nd}^{3+}$  exchange. The ‘‘All’’ column reports the average diffusivities over all species profiles for each sample.

in Table 2. For each sample, no significant differences can be found between the diffusivities extracted from Pb, Th, and Nd profiles. The Pb and Th profiles are identical and the Nd profile is complementary. Thus, these three species diffuse at the same rate, which is the interdiffusion coefficient  $D$  for the exchange  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Nd}^{3+}$ .

### 3.2. Rutherford backscattering spectrometry

Rutherford backscattering spectrometry (RBS) is an appropriate technique for investigating the first few micrometers under a solid surface (e.g., Feldman and Mayer, 1986) and is commonly used for diffusion studies in the Earth sciences (e.g., Jaoul et al., 1991). We carried out RBS analyses with the Van de Graaff accelerator at the Institut des NanoSciences de Paris using a 2 MeV  $\alpha$ -particles beam of  $\sim 0.5$  mm diameter. Samples were exposed to  $\sim 30$ – $50$  nA beam current for a few minutes so that the charge was 5 or 10  $\mu\text{C}$ . This produced enough backscattered particles to attain good counting statistics. Backscattered particles were detected using a Si surface barrier detector (2 msr solid angle), placed at  $165^\circ$  with respect to the beam direction. The overall detector and electronic resolution of the system was  $\sim 20$  keV (FWHM), which is equivalent in our samples to  $\sim 20$  nm depth resolution for

Pb, Th, and Nd. RBS spectra were modelled and diffusion coefficients were extracted with RUMP program (Doolittle, 1985, 1986) using the solution of diffusion equation [Eq. (1)]. Despite the power of the RBS technique, we had to solve two problems. First, the high mass elements are in a narrow band of energy on the RBS spectra. Due to interdiffusion, Pb, Th, and Nd signals are present in the energy channels of each of these three species. These overlaps make the precise differentiation of Pb, Th, and Nd profiles difficult. However, given the TEM results, we modelled all RBS spectra with identical diffusion rates for Pb, Th and Nd. A second problem is that RBS analysis on crystallized materials can be disturbed by channeling (Cohen, 1972; Feldman and Mayer, 1986). When aligned with the main crystallographic directions, the impinging particles may be channeled along crystal rows or planes and the interactions with the crystal nuclei are reduced. Channeling modifies the shape of the RBS spectra causing an over- or under-estimation of the diffusion coefficients. The best way to avoid channeling is to run analyses in various directions approximately normal to the crystal surface in order to find a non-channeling direction, called ‘‘random’’ (L’Hoir et al., 1981). However, this procedure is complex and time consuming and should be repeated on each sample. As we had several tens of samples to analyse, we set up a simplified procedure. We acquired series of spectra with the sample tilted at different arbitrary small angles ( $< \sim 3^\circ$ ). Most of the time, because of channeling,

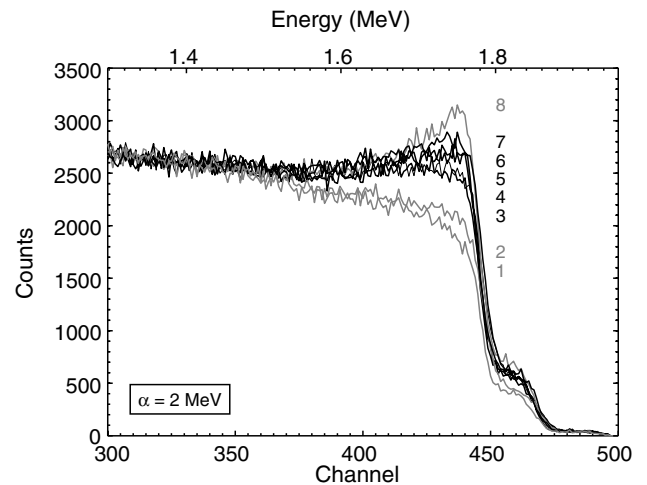


Fig. 4. RBS spectra of sample Nd1M1-19 (annealed at  $1500^\circ\text{C}$  for  $7.96 \times 10^4 \text{ s}$ ). The eight spectra were taken with the sample tilted at eight different angles ( $< \sim 3^\circ$ ) about the beam. The grey spectra (1, 2, and 8) are strongly channeled. They cannot be modelled using RUMP and were not considered. In spectra 1 and 2, the surface atoms are under-counted which would result in an over-estimation of the diffusion coefficients if modelled. Conversely, the fit of spectrum 8 would result in an under-estimation of the diffusion coefficient. The black spectra (3, 4, 5, 6, and 7) are close to each other but there are still slight discrepancies due to weak channeling. These five spectra were selected to extract five diffusion coefficients ( $\log D(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -18.40, -18.40, -18.66, -18.50, \text{ and } -18.61$  for spectra 3, 4, 5, 6, and 7, respectively) and to calculate the average diffusivity in this sample ( $\log D(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -18.51$ ).

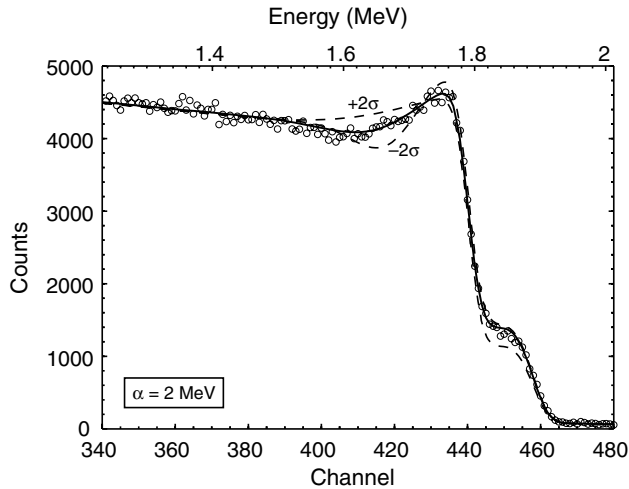


Fig. 5. Experimental RBS spectrum (circles) on sample Nd1M1-5 (annealed at 1400 °C for  $9.50 \times 10^4$  s), modelled using RUMP (solid and dashed lines).

spectra have different shapes for each beam direction. Strongly channeled spectra are easy to detect (Fig. 4) and cannot be modelled with RUMP. These spectra were systematically rejected. The other spectra can be modelled with RUMP but their shape may slightly differ from each other, due to weak channeling (Fig. 4). These spectra were selected. As the deviations on extracted diffusivities due to weak channeling can be positive or negative, we assumed they are randomly distributed and that reliable diffusion coefficients can be obtained by averaging.

RBS analyses made on unannealed samples never showed evidence for channeling. Conversely, channeling often occurred on annealed samples. An investigation on sample Nd4M5-47 (annealed at 1350 °C for  $2.67 \times 10^5$  s) showed that when the beam was aligned with  $[-101]^*$ , channeling was as intense as channeling in uncoated NdPO<sub>4</sub> crystals. In addition, spectra of samples annealed only a few minutes at temperatures around 1200 °C also exhibit channeling. We conclude that: (1) the thin film is amorphous after the radio-frequency sputtering coating procedure; (2) the thin film is epitaxially crystallized on the crystal after annealing, as found with TEM; and (3) crystallization of the thin film occurs during the earliest stages of the annealings.

One of the RBS spectra acquired on sample Nd1M1-5 (annealed at 1400 °C for  $9.50 \times 10^4$  s) is shown in Fig. 5. For this sample, the average diffusivity calculated from the RBS data ( $\log D(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -19.68 \pm 0.35$ ) is compatible with the TEM value ( $\log D(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -19.34 \pm 0.07$ ). This is also true for the other two samples investigated with TEM (Nd5M8-32 and Nd1M1-19). These results show that TEM and RBS are in agreement. Consequently, the simplified RBS procedure used in this study is reliable and does not introduce significant bias. On 48 samples, more than 200 RBS spectra were acquired. About 25% of them were strongly channeled and rejected. Only two samples were

rejected because diffusion lengths were too small ( $2\sqrt{Dt} \sim 20$  nm) compared to the RBS resolution. The diffusion lengths of the other samples ranged from  $\sim 30$  to  $\sim 300$  nm. Table 3 presents the average diffusivities extracted from RBS spectra for each sample. Examination of the data reveals that: (1) the diffusion coefficients are independent of the annealing durations (Fig. 6a), (2) the

Table 3

Average diffusivities for  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Nd}^{3+}$  interdiffusion in NdPO<sub>4</sub> normal to  $(-101)$ , as obtained from RBS

Sample	$T$ (°C)	Time (s)	$\log D(\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	Number <sup>a</sup>	Flux <sup>b</sup>	Th/Pb <sup>c</sup>
Nd5M8-31	1200	$2.67 \times 10^6$	$-22.01 \pm 0.25$	6/1	Mo	1.50
Nd5M9-11	1200	$2.67 \times 10^6$	$-21.30 \pm 0.27$	5/2	Mo	1.62
Nd5M9-22	1200	$2.67 \times 10^6$	$-21.61 \pm 0.23$	7/4	Mo	1.05
Nd5M9-23	1200	$2.67 \times 10^6$	$-21.43 \pm 0.27$	5/2	Mo	1.64
Nd5M9-18	1250	$6.55 \times 10^5$	$-21.04 \pm 0.30$	4/3	Mo	1.46
Nd5M9-19	1250	$6.55 \times 10^5$	$-20.70 \pm 0.25$	6/1	Mo	1.52
Nd5M9-10	1250	$1.34 \times 10^6$	$-20.95 \pm 0.30$	4/3	Mo	1.51
Nd5M9-20	1250	$1.34 \times 10^6$	$-20.76 \pm 0.35$	3/4	Mo	1.57
Nd5M9-21	1250	$1.34 \times 10^6$	$-21.10 \pm 0.27$	5/2	Mo	1.65
Nd5M8-14	1300	$1.08 \times 10^5$	$-20.22 \pm 0.43$	2/0	Mo	1.18
Nd5M8-15	1300	$1.08 \times 10^5$	$-20.50 \pm 0.61$	1/0	Mo	1.69
Nd5M8-16	1300	$1.08 \times 10^5$	$-20.66 \pm 0.61$	1/0	Mo	1.42
Nd4M5-9	1300	$1.12 \times 10^5$	$-20.38 \pm 0.43$	2/0	Pb	1.17
Nd5M8-18	1300	$2.60 \times 10^5$	$-20.21 \pm 0.43$	2/1	Mo	1.35
Nd5M9-4	1300	$2.60 \times 10^5$	$-19.78 \pm 0.43$	2/1	Mo	1.42
Nd5M8-34	1300	$3.60 \times 10^5$	$-20.54 \pm 0.30$	4/0	Mo	1.10
Nd4M5-3	1300	$4.77 \times 10^5$	$-20.70 \pm 0.43$	2/0	Pb	1.43
Nd4M5-43	1350	$9.12 \times 10^4$	$-19.26 \pm 0.30$	4/0	Pb	1.65
Nd4M5-51	1350	$9.12 \times 10^4$	$-19.40 \pm 0.25$	6/0	Pb	1.3
Nd4M5-47	1350	$2.67 \times 10^5$	$-19.61 \pm 0.23$	7/2	Pb	1.94
Nd1M1'-1	1350	$5.74 \times 10^5$	$-19.57 \pm 0.25$	6/1	Pb	1.36
Nd4M5-45	1350	$5.74 \times 10^5$	$-19.43 \pm 0.23$	7/0	Pb	1.35
Nd4M5-49	1350	$5.74 \times 10^5$	$-19.56 \pm 0.25$	6/2	Pb	1.86
Nd4M5-21	1400	$5.12 \times 10^3$	$-19.04 \pm 0.27$	5/0	Pb	1.24
Nd5M8-32	1400	$8.00 \times 10^3$	$-18.79 \pm 0.61$	1/0	Mo	1.28
Nd4M5-1	1400	$1.57 \times 10^4$	$-19.56 \pm 0.43$	2/0	Pb	1.17
Nd1M1-5	1400	$9.50 \times 10^4$	$-19.68 \pm 0.35$	3/3	W	1.03
Nd4M5-15	1400	$2.37 \times 10^5$	$-19.27 \pm 0.35$	3/2	Pb	1.90
Nd4M5-25	1400	$2.37 \times 10^5$	$-19.17 \pm 0.61$	1/0	Pb	1.90
Nd4M5-29	1400	$2.37 \times 10^5$	$-19.41 \pm 0.61$	1/0	Pb	1.33
Nd4M5-35	1400	$2.37 \times 10^5$	$-19.08 \pm 0.23$	7/2	Pb	1.30
Nd1M1-14B	1400	$3.71 \times 10^5$	$-19.30 \pm 0.43$	2/5	W	1.28
Nd4M5-36	1400	$3.71 \times 10^5$	$-19.59 \pm 0.27$	5/0	Pb	1.50
Nd5M8-38	1500	$3.35 \times 10^3$	$-18.42 \pm 0.61$	1/0	Mo	1.58
Nd5M8-39	1500	$3.35 \times 10^3$	$-18.50 \pm 0.61$	1/0	Mo	1.75
Nd5M8-40	1500	$3.35 \times 10^3$	$-18.56 \pm 0.61$	1/0	Mo	1.84
Nd1M1'-3	1500	$7.72 \times 10^3$	$-18.40 \pm 0.30$	4/1	Pb	1.40
Nd4M5-17	1500	$7.72 \times 10^3$	$-18.24 \pm 0.43$	2/2	Pb	1.15
Nd4M5-26	1500	$7.72 \times 10^3$	$-18.40 \pm 0.61$	1/3	Pb	1.22
Nd5M8-35	1500	$1.18 \times 10^4$	$-19.08 \pm 0.61$	1/0	Mo	1.87
Nd1M1-13	1500	$3.28 \times 10^4$	$-18.49 \pm 0.30$	4/1	W	1.20
Nd4M5-27	1500	$3.28 \times 10^4$	$-18.67 \pm 0.30$	4/2	Pb	1.50
Nd4M5-31	1500	$3.28 \times 10^4$	$-18.55 \pm 0.25$	6/0	Pb	1.10
Nd1M1-19	1500	$7.96 \times 10^4$	$-18.51 \pm 0.27$	5/3	W	0.96
Nd4M5-32	1500	$7.96 \times 10^4$	$-18.61 \pm 0.27$	5/1	Pb	1.21
Nd5M9-3	1500	$8.02 \times 10^4$	$-19.37 \pm 0.61$	1/0	Mo	1.71

<sup>a</sup> Number of selected spectra (weakly channeled, used to calculate the average diffusivity)/number of rejected spectra (strongly channeled).

<sup>b</sup> Flux used for crystal synthesis.

<sup>c</sup> Th/Pb ratio of the thin film after annealing.

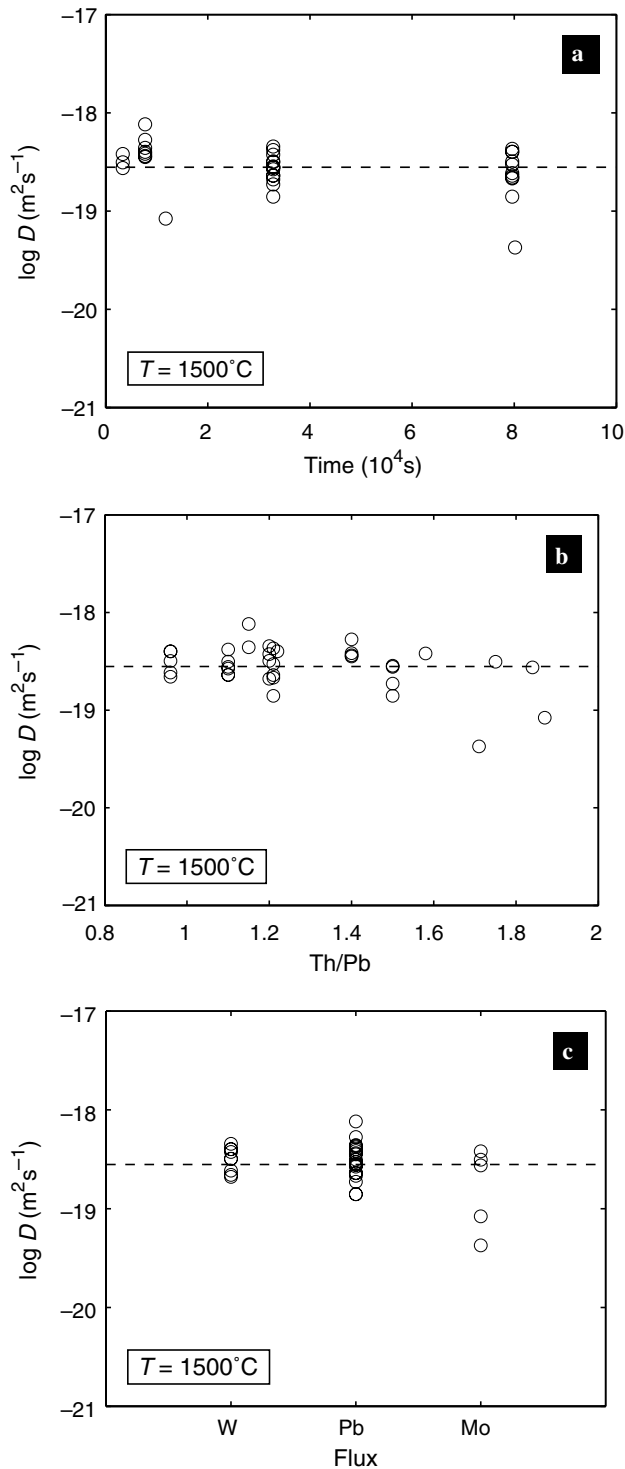


Fig. 6. Plots of diffusivities versus (a) annealing durations, (b) Th/Pb thin film ratios after annealing and (c) fluxes used to synthesized  $\text{NdPO}_4$  crystals. The data presented here are all the diffusion coefficients obtained by RBS on samples annealed at  $1500^\circ\text{C}$ . There is no significant correlation between the diffusion coefficients and these parameters.

diffusion coefficients do not depend on the Th/Pb ratio of the thin films (Fig. 6b), and (3) the nature of the flux used to synthesize the crystals does not influence the diffusivities (Fig. 6c), even for the crystals synthesized with the Pb-based flux.

An Arrhenius plot of all the RBS data (i.e. all the diffusion coefficients extracted on all samples) is given in Fig. 7. The linear least-squares fit of these data yields an activation energy  $E = 509 \pm 24 \text{ kJ mol}^{-1}$  and a pre-exponential factor  $\log D_0 (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) = -3.41 \pm 0.77$ .

### 3.3. Uncertainties

The calculation of uncertainties on diffusivities requires that the uncertainties on all the other parameters are known. However, for both TEM and RBS profiling unknown uncertainties remain, thus the simple propagation of counting errors lead to underestimated uncertainties on diffusivities. Thus we used the variability of the diffusivities over repeated measurements (i.e., the reproducibility) to provide an estimate of the overall uncertainties. In the case of TEM, unknown uncertainty is mainly due to a possible drift in foil position relative to the beam, but this is not likely to be more than  $\sim 30 \text{ nm}$ . Extracted diffusivities were first regrouped by element (Pb, Th, and Nd) in order to detect eventual discrepancies between the apparent diffusivities of each element. For a given element, the uncertainty on the diffusivity extracted from a single profile has been taken equal to the standard deviation of the diffusivities extracted from all profiles (Table 2). This value is divided by the square root of the number of profiles to obtain the uncertainty on the mean diffusivity for each element (SDOM). Finally, the overall mean and uncertainty on sample (considering all elements) has been calculated using the weighted average and associated standard deviation formula. For RBS, the deviation on extracted diffusivities due to channeling cannot be determined a priori. As channeling is the major contribution to error and should affect

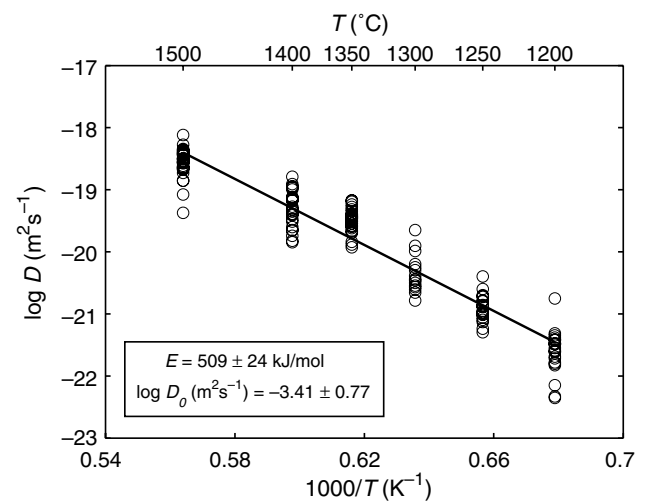


Fig. 7. Arrhenius plot of RBS data for  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Nd}^{3+}$  interdiffusion in  $\text{NdPO}_4$  normal to  $(-101)$ . It represents all the diffusion coefficients extracted from all samples. Despite the wide scatter of the data, the linear correlation coefficient is good ( $r = -0.96$  for these 163 data points). The line is the least-squares fit of the data. It yields an activation energy  $E = 509 \pm 24 \text{ kJ mol}^{-1}$  and a pre-exponential factor  $\log D_0 (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) = -3.41 \pm 0.77$ .



all samples almost equally, the uncertainty on each single measurement has been taken equal to the standard deviation of the residuals (RMSE) of the Arrhenius fit (Fig. 7). The uncertainty on the sample mean is the SDOM. The  $2\sigma$  uncertainty ( $2 \times \text{RMSE}$ ) on a single RBS measurement is 0.61 (on  $\log D$ ). This high value is mainly due to the simplified RBS procedure used in this study which introduces noise through weak channeling effects. Nevertheless, the repetition of the measurements (163 RBS data) yields good accuracy on the Arrhenius parameters. The uncertainties reported for the results of the present study are  $2\sigma$ .

## 4. Discussion

### 4.1. What have we measured?

The thin films are in continuous contact on the crystal surfaces, with little variation in thickness, precluding lateral diffusion. The epitaxial crystallization of the thin film on the crystal substrate allows us to consider the assembly thin film + crystal as a quasi-monocrystal. The accommodation of the thin film lattice on the crystal is possible because  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  and  $\text{NdPO}_4$  have very close cell parameters (Ni et al., 1995; Montel et al., 2002). Investigations of the thin film using both TEM and RBS demonstrate that no major structural defects occur, which could have modified the diffusivity. This conclusion is confirmed by the planar shape of the diffusion front (Fig. 2). Thus, our experiments are restricted to volume diffusion.

As Pb, Th, and Nd profiles can be fitted with the solution of the diffusion equation used here (Eq. (1)) for both TEM and RBS data, no strong dependence can be found among diffusivity and concentration. This is corroborated by the independence of diffusivities from annealing durations, i.e., for different mean concentrations. This is most probably the consequence of the relatively low initial concentrations of Pb and Th in the thin film, which result in low concentration and activity coefficient gradients.

The Pt capsules we used to enclose the samples were not sealed under vacuum. Consequently, the oxygen fugacity in the capsule atmosphere should be similar to that of air. Considering the oxygen fugacity of air, in the temperature range of our annealings and in the pure Pb–O system, Pb is divalent. Even if our assemblage is more complex, there is no reason to suspect a significant presence of  $\text{Pb}^{4+}$  in the thin film, as suggested by the fact that Pb-brabantite can be synthesized in air at high temperature.

The only diffusion direction investigated was  $[-101]^*$ . However, the diffusion anisotropy found by Smith and Giletti (1997) is low (2–5 times slower parallel to  $c$ -axis) and was not observed by Cherniak et al. (2004). Thus, diffusion anisotropy should not be important and the unique direction investigated here should be comparable to all the other directions within one order of magnitude.

The co-diffusion of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Th}^{4+}$  observed in these experiments is induced by the ionic coupling among these two species, since their fluxes must be equal in order to

maintain electroneutrality. The diffusion of the ion pair is then controlled by the diffusion of the slower cation. Considering that activation energy is proportional and mainly related to site energy (Dowty, 1980),  $\text{Th}^{4+}$  diffusion should be more sluggish than that of  $\text{Pb}^{2+}$ , as  $\text{Th}^{4+}$  charge is greater than that of  $\text{Pb}^{2+}$ . However the radius of  $\text{Pb}^{2+}$ , 1.35 Å, is much greater than the radius of  $\text{Th}^{4+}$ , 1.09 Å (ninefold coordination; Shannon, 1976). As ionic porosity is low in monazite (Dahl, 1997), cationic radius may play an important role in the diffusivities. In this case,  $\text{Pb}^{2+}$  diffusion would be more sluggish than  $\text{Th}^{4+}$  diffusion. Thus, based on these considerations, it is not possible to draw an a priori conclusion on the relative diffusivities of Pb and Th.

### 4.2. Comparison with previous experimental studies

Smith and Giletti (1997) performed experiments on natural monazites with an enriched  $^{204}\text{Pb}$  salt evaporated onto the surface of the samples. They analysed their diffusion profiles using SIMS and found an Arrhenius law with parameters  $\log D_0(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -14.18 \pm 1.54$  and  $E = 180 \pm 48 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Cherniak et al. (2004) worked on synthetic  $\text{CePO}_4$  and natural monazite, using RBS and SIMS analysis, performing in- and out-diffusion experiments. The Arrhenius parameters from RBS data they obtained by inward diffusion of a  $\text{CePO}_4$ – $\text{PbZrO}_3$  powder diffusant source into synthetic  $\text{CePO}_4$  are  $\log D_0(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -0.03 \pm 1.35$  and  $E = 594 \pm 39 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Our values,  $\log D_0(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -3.41 \pm 0.77$  and  $E = 509 \pm 24 \text{ kJ mol}^{-1}$ , are close to those of Cherniak et al. (2004), especially the activation energy (Fig. 8). At 700 °C, for a 100 Ma duration, our data yield a small characteristic length of diffusion of  $\sim 0.05 \mu\text{m}$ , in close agreement with the Cherniak et al. (2004) data ( $\sim 0.01 \mu\text{m}$ ).

The only common experimental temperature between this study and that of Smith and Giletti (1997) is 1200 °C. At this temperature our average diffusivity is one order of magnitude lower ( $\log D(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -21.61$

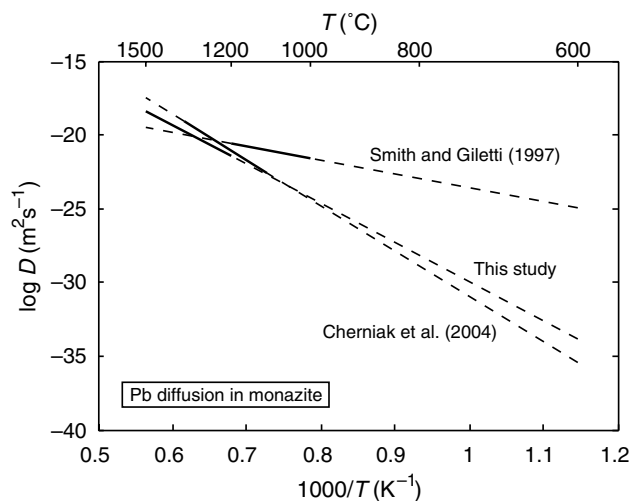


Fig. 8. Experimental measurements of Pb diffusion in monazite. The solid lines represent the Arrhenius laws as given by each author. The dashed lines represent extrapolations.

and  $\log D(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -20.59$ ). At 1100 and 1000 °C the difference between the extrapolation of our versus their diffusivities increases to about three orders magnitude at 1000 °C ( $\log D(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -24.30$  and  $\log D(\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -21.57$ ). This significant discrepancy is not fully understood, but we must stress some differences between our experiments and those of Smith and Giletti (1997). First of all, we used synthetic crystals whereas they used natural ones. Cherniak et al. (2004) made experiments on both synthetic and natural crystals but did not observe significant differences. The anisotropy measured by Smith and Giletti (1997) is weak and cannot explain the three orders magnitude difference between their data and ours at 1000 °C. Another possibility could be a change in the diffusion mechanism around 1200 °C, yielding to a break in the diffusion coefficient slope. However, the difference between the diffusivities at this temperature is significant and Cherniak et al. (2004) did not observe any break in slope around 1200 °C although their experiments overlapped this temperature. Thus the discrepancy between our data and those of Smith and Giletti (1997) may come from analytical biases, as suggested by Cherniak et al. (2004).

For the temperatures common to Cherniak et al. (2004) (i.e., 1200, 1250, 1300, and 1350 °C), our average diffusivities have less than one order of magnitude difference. Both extrapolations have also less than one order of magnitude difference in the 750–1500 °C range. This very good agreement is surprising since the two experimental protocols are quite different. Indeed, in our experiments Pb diffusion is coupled to that of Th but Th is absent from the Cherniak et al. (2004) experiments using synthetic crystals. Even if those authors do not mention coupling in their experiments, this would suggest that Pb is the limiting species in our experiments and that the diffusion law we obtained could be representative of Pb tracer diffusivity in monazite.

### 4.3. Quantification of Pb loss via diffusion

All the calculations and conclusions of this section are based on the extrapolation to lower temperatures of the diffusion law established in the present study.

#### 4.3.1. Pb loss under isothermal conditions

We estimated the total Pb loss of monazite via diffusion during a thermal event with the following assumptions: (1) the event is isothermal. Note that non-isothermal histories can be reduced to isothermal ones (e.g., Lasaga, 1983; Chakraborty and Ganguly, 1991); (2) the Pb concentration in the grain is initially uniform. The analytical solution for any initial concentration profile can be found in Crank (1975); (3) the surface concentration is fixed to zero. Even if this does not represent the natural case, this is the condition for which the loss will be the greatest; (4) the production of radiogenic Pb is negligible during the event. This is a reasonable assumption for monazite since  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  half-lives are  $\sim 14$  Ga,  $\sim 0.7$  Ga, and  $\sim 4.5$  Ga, respectively; (5) diffusion is isotropic; and (6) the grain is

spherical. The analytical solutions for other geometries can be found in Crank (1975). With these assumptions, the total amount of Pb,  $M_t$ , leaving the grain after time  $t$  is given by Crank (1975, p. 91, eq. 6.20):

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right), \quad (2)$$

where  $M_\infty$  is the initial amount of Pb and  $a$  the grain radius. Fig. 9 shows the calculated total Pb losses for three grain sizes, as a function of temperature and time. Total resetting of a monazite via diffusion can only occur at high temperatures and for long metamorphic events. For instance, a 50  $\mu\text{m}$  grain loses 99% of Pb at 900 °C in  $\sim 1$  Ga. As the time necessary to reset (at the 99% level) a 10  $\mu\text{m}$  grain at 800 °C is longer than the age of the Earth, we conclude that 800 °C is a minimum temperature to reset U–Th–Pb systems via diffusion for most monazite grains. The effect of grain size is very important. Eq. 2 implies that, for a given temperature and a given loss, the duration is proportional to  $a^2$ . For instance, at 900 °C, the time necessary to reach 99% loss is  $\sim 40$  Ma for a 10  $\mu\text{m}$  grain and  $\sim 9$  Ga for a 150  $\mu\text{m}$  grain.

Partial resetting also requires high temperatures and long metamorphic events: a 50  $\mu\text{m}$  grain loses 1% Pb at 700 °C in  $\sim 900$  Ma. As the time necessary to lose 1% Pb for a 10  $\mu\text{m}$  grain at 600 °C is longer than the age of the Earth, we consider that below 600 °C most of monazite crystals should remain closed with respect to diffusion. It should be noted that for a given temperature the duration needed to start the reset is much shorter than the time needed to achieve it. For instance, a 50  $\mu\text{m}$  grain heated at 800 °C loses 1% Pb in  $\sim 3$  Ma but needs durations longer than the age of the Earth to be reset at the 99% level.

One may be interested to know if the core of a grain retained the crystallisation age after a thermal event. The concentration at the center of the grain after time  $t$ ,  $C_t$ , is given by Crank (1975, p. 91, eq. 6.19):

$$\frac{C_\infty - C_t}{C_\infty} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right), \quad (3)$$

where  $C_\infty$  is the initial concentration and  $a$  the grain radius. Fig. 10 reports the temperatures and the time durations needed to decrease the core concentration by 1% for three grain sizes. The time necessary to lose 1% Pb at the center of a 50  $\mu\text{m}$  grain at 800 °C is longer than the age of the Earth, and this is true at 750 °C for a 10  $\mu\text{m}$  grain. Therefore, most of crystals that did not experience a temperature of more than 750 °C should preserve old ages in their core, if only diffusion is considered to operate as the resetting mechanism.

#### 4.3.2. Closure temperatures

The concept of closure temperature has been introduced by Dodson (1973), and recently extended by Ganguly and Tirone (1999), in order to interpret the apparent ages of

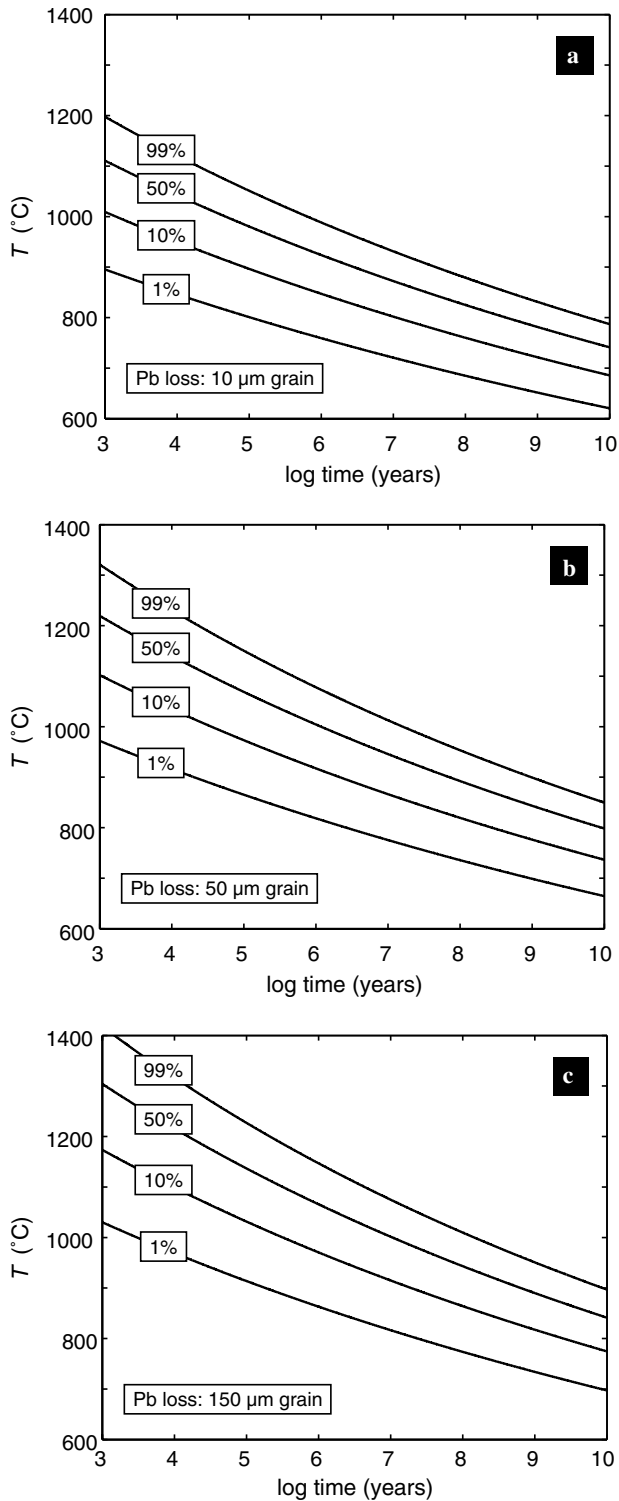


Fig. 9. Temperature–time maps of Pb loss via diffusion in (a) 10, (b) 50, and (c) 150  $\mu\text{m}$  monazite grains. See Section 4.3.1 for details.

minerals that lose radiogenic elements by diffusion during thermal events and subsequent coolings. A set of precise conditions is necessary to apply the closure temperature concept. The most important condition is that the mineral must be completely lacking the daughter product before cooling. If this condition is not fulfilled the concept of

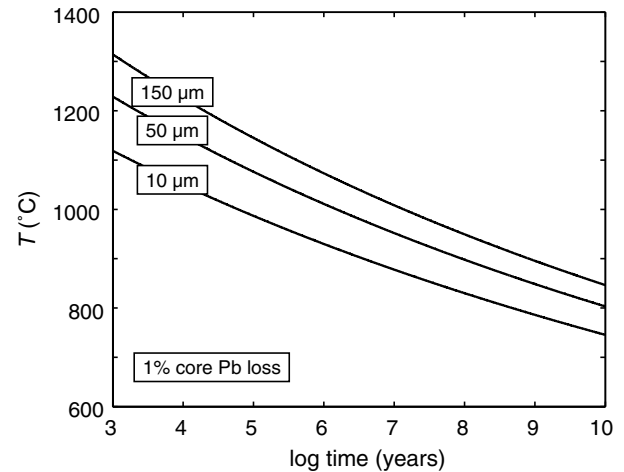


Fig. 10. Temperature–time conditions for 1% Pb loss at the center of 10, 50, and 150  $\mu\text{m}$  monazite grains via diffusion. See Section 4.3.1 for details.

closure temperature is meaningless. Thus, given the results of Section 4.3.1, the closure temperature concept is not applicable for most monazite grains (i.e., greater than 10  $\mu\text{m}$ ) which did not experience temperatures above 800  $^{\circ}\text{C}$ . Fig. 11 reports calculated closure temperatures  $T_c$  from Dodson's (1973) formulation:

$$\frac{E}{RT_c} = \ln \left( \frac{ART_c^2 D_0 / a^2}{EdT/dt} \right), \quad (4)$$

where  $dT/dt$  is the cooling rate (taken to be positive),  $A = 55$  (spherical grain),  $a$  the grain radius, and  $R$  the gas constant. Closure temperatures are always above 800  $^{\circ}\text{C}$  for grains greater than 10  $\mu\text{m}$  and cooling rates greater than 0.1  $^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ . For a 50  $\mu\text{m}$  grain and a cooling rate of 1  $^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$ , the closure temperature is about 900  $^{\circ}\text{C}$ . Hence, the applicability of closure temperature is limited to very high temperature events, and is therefore irrelevant most of the time for U–Th–Pb geochronological systems in monazite.

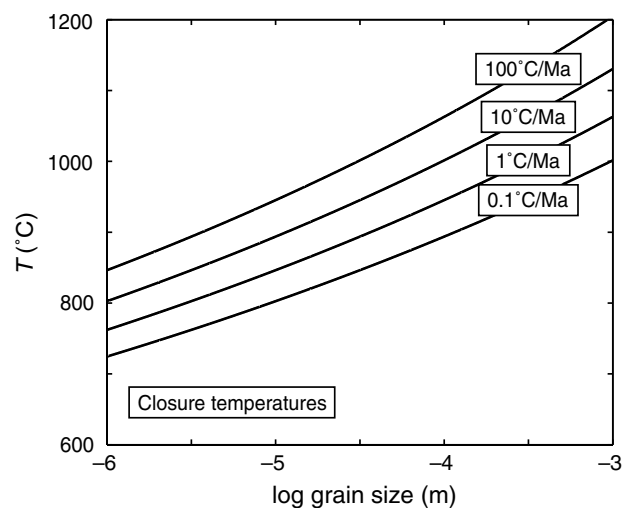


Fig. 11. Closure temperatures for U–Th–Pb systems in monazite in function of grain size and for 0.1, 1, 10, and 100  $^{\circ}\text{C}/\text{Ma}$  cooling rates. See Section 4.3.2 for details.

#### 4.4. Natural case

The  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{LREE}^{3+}$  exchange for Pb diffusion in natural monazite is plausible since Th and LREE are major elements in this mineral. It will be difficult to demonstrate that it occurs in natural samples since (1) Pb concentration is low, and thus the modification of Th distribution due to the co-diffusion with Pb will be low, and (2) this process is very slow and most profiles should be sub-micrometric. However, investigations of such short profiles with low concentrations are possible using ion microprobe and can be used to constrain the thermal history of the mineral (Grove and Harrison, 1999).

Suzuki et al. (1994) reported Pb concentration profiles in metamorphic monazites. These  $\sim 20$  and  $\sim 50$   $\mu\text{m}$  profiles were found in two populations of monazites that experienced 620 and 680 °C events respectively. Assuming these profiles were induced by a 5 Ma-long diffusion event, they estimated the diffusivities to be  $1.9 \pm 0.3 \times 10^{-25} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $1.5 \pm 0.3 \times 10^{-24} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  at 620 and 680 °C, respectively. This allowed them to estimate the Arrhenius parameters  $\log D_0(\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) = -10.47$  ( $-15.07$  to  $3.34$ ) and  $E = 244$  (118 to 529)  $\text{kJ mol}^{-1}$ . The experimental data of Smith and Giletti (1997) are in good agreement with these estimates, but the results of the present study and Cherniak et al. (2004) predict diffusion coefficients about 7–9 orders of magnitude lower over the same temperature range. The results of Suzuki et al. (1994) appear to be unique, as we are unaware of any other reports of such long ( $>10$   $\mu\text{m}$ ) Pb diffusion profiles in natural monazites.

Indeed, the general case is that monazite that experienced metamorphic events (up to granulites facies) displays homogeneous age distribution or more or less complex discrete age domains with sharp boundaries (e.g., DeWolf et al., 1993; Bingen and van Breemen, 1998; Braun et al., 1998; Cocherie et al., 1998; Crowley and Ghent, 1999; Zhu and O’Nions, 1999; Seydoux-Guillaume et al., 2003; Paquette et al., 2004). Such features favor a low diffusivity of Pb in monazite, in agreement with our study and that of Cherniak et al. (2004).

We therefore conclude that Pb diffusion is not an efficient mechanism to disturb the U–Th–Pb systems. Moreover the complex age domain distributions observed for numerous discordant monazites and the efficiency of experimental resetting of monazite under hydrothermal conditions (Teufel and Heinrich, 1997; Seydoux-Guillaume et al., 2002) suggest U–Th–Pb systems disturbances are mainly due to dissolution–precipitation.

#### 5. Conclusions

1. We measured the Pb diffusivity for  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Nd}^{3+}$  interdiffusion from  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  thin films into  $\text{NdPO}_4$  crystals normal to  $(-101)$  using TEM and RBS. The Arrhenius parameters are:

$$\log D_0(\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) = -3.41 \pm 0.77,$$

$$E = 509 \pm 24 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

- $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{LREE}^{3+}$  interdiffusion is plausible for Pb diffusion in natural monazite since Th and LREE are major elements in this mineral.
- The extrapolation of the Arrhenius law to crustal temperatures yields very low Pb diffusivities. Grains greater than 10  $\mu\text{m}$  have to experience temperatures above 800 °C to be completely reset, whatever the duration. As the closure temperature can be used only if the grains have been completely reset before cooling, this concept is not suitable for U–Th–Pb systems in monazite.
- The measurements of the present study are not consistent with Smith and Giletti (1997) but are in agreement with Cherniak et al. (2004). This concordance may suggest that Pb is the limiting species in  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Nd}^{3+}$  interdiffusion and thus that our measurements represent the Pb tracer diffusivity in  $\text{NdPO}_4$ .
- Evidences from the literature of Pb retention of monazite during metamorphic events (up to granulites facies) are in agreement with our results: Pb diffusion is not an efficient mechanism to disturb the U–Th–Pb ages of monazites at common crustal temperatures. The perturbations most probably result from interactions with fluid phases.

#### Acknowledgments

We thank I. Vickridge, C. Cohen, and all the SAFIR staff at the INS-Paris for their reliable comments and technical support for RBS analysis. We greatly benefited from discussions with F. Béjina on numerous points of this study. Thanks are due to P. de Parseval for his helpful assistance with electron microprobe analysis. Reviews of D.J. Cherniak, J. Brenan, and two anonymous reviewers significantly improved the manuscript.

Associate editor: Yuri Amelin

#### References

- Bingen, B., van Breemen, O., 1998. U–Pb monazite ages in amphibolite- to granulite-facies orthogneiss reflect hydrous mineral breakdown reactions: Sveconorwegian Province of SW Norway. *Contrib. Mineral. Petrol.* **132**, 336–353.
- Boatner, L.A., 2002. Synthesis, structure and properties of monazite, pretilite, and xenotime. In: *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance*. In: Hughes, J.M., Kohn, M., Rakovan, J. (Eds.), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 48. Mineralogical Society of America, pp. 87–121.
- Braun, I., Montel, J.M., Nicollet, C., 1998. Electron microprobe dating of monazites from high-grade gneisses and pegmatites of the Kerala Khondalite Belt, southern India. *Chem. Geol.* **146**, 65–85.
- Chakraborty, S., Ganguly, J., 1991. Compositional zoning and cation diffusion in garnets. In: Ganguly, J. (Ed.), *Diffusion, Atomic ordering and mass transport, Advances in Physical Geochemistry*, 8. Springer-Verlag, pp. 198–220.

- Cherniak, D.J., Watson, E.B., Grove, M., Harrison, T.M., 2004. Pb diffusion in monazite: a combined RBS/SIMS study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 829–840.
- Cocherie, A., Legendre, O., Peucat, J.J., Kouamelan, A.N., 1998. Geochronology of polygenetic monazites constrained by in situ electron microprobe Th–U–total lead determination: Implications for lead behavior in monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2475–2497.
- Cohen, C., 1972. Phénomènes de canalisation. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 670–683.
- Crank, J., 1975. *The mathematics of diffusion*, second ed. Oxford University Press.
- Crowley, J.L., Ghent, E.D., 1999. An electron microprobe study of the U–Th–Pb systematics of metamorphosed monazite: the role of Pb diffusion versus overgrowth and recrystallization. *Chem. Geol.* **157**, 285–302.
- Dahl, P.S., 1997. A crystal-chemical basis for Pb retention and fission-track annealing systematics in U-bearing minerals, with implications for geochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.* **150**, 277–290.
- DeWolf, C.P., Belshaw, N., O’Nions, R.K., 1993. A metamorphic history from micron-scale  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  chronometry of Archean monazite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **120**, 207–220.
- Dodson, M.H., 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib. Mineral. Petrol.* **40**, 259–274.
- Donovan, J.J., Hanchar, J.M., Picolli, P.M., Schrier, M.D., Boatner, L.A., Jarosewich, E., 2003. A re-examination of the rare-earth-element orthophosphate standards in use for electron-microprobe analysis. *Can. Mineral.* **41**, 221–232.
- Doolittle, L.R., 1985. Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **9**, 344–351.
- Doolittle, L.R., 1986. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **15**, 227–231.
- Dowty, E., 1980. Crystal-chemical factors affecting the mobility of ions in minerals. *Am. Mineral.* **65**, 174–182.
- Feldman, L.C., Mayer, J.W., 1986. *Fundamentals of surface and thin film analysis*. Elsevier, North Holland.
- Ganguly, J., Tirone, M., 1999. Diffusion closure temperature and age of a mineral with arbitrary extent of diffusion: theoretical formulation and applications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **170**, 131–140.
- Grove, M., Harrison, T.M., 1999. Monazite Th–Pb age depth profiling. *Geology* **27**, 487–490.
- Harrison, T.M., Catlos, E.J., Montel, J.M., 2002. U–Th–Pb dating of phosphate minerals. In: Hughes, J.M., Kohn, M., Rakovan, J. (Eds.), *Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 48. Mineralogical Society of America, pp. 523–558.
- Jaoul, O., Sautter, V., Abel, F., 1991. Nuclear microanalysis: a powerful tool for measuring low atomic diffusivity with mineralogical applications. In: Ganguly, J. (Ed.), *Diffusion, Atomic ordering and mass transport, Advances in Physical Geochemistry*, vol. 8. Springer-Verlag, pp. 198–220.
- Lasaga, A.C., 1983. Geospeedometry: an extension of geothermometry. In: Saxena, S.K. (Ed.), *Kinetics and Equilibrium in Mineral Reactions, Advances in Physical Geochemistry*, vol. 3. Springer-Verlag, pp. 81–114.
- L’Hoir, A., Schmaus, D., Cawley, J., Jaoul, O., 1981. Depth profiling light nuclei in single crystals: a combined nuclear reaction and RBS technique to minimize unwanted channeling effects. *Nucl. Instr. Meth.* **191**, 357–366.
- Meldrum, A., Boatner, L.A., Weber, W.J., Ewing, R.C., 1998. Radiation damage in zircon and monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2509–2520.
- Montel, J.M., Devidal, J.L., Avignant, D., 2002. X-ray diffraction study of brabantite–monazite solid solutions. *Chem. Geol.* **191**, 89–104.
- Ni, Y., Hughes, J.M., Mariano, A.N., 1995. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *Am. Mineral.* **80**, 21–26.
- Overwijk, M.H.E., van den Heuvel, F.C., Bulle-Lieuwma, C.W.T., 1993. Novel scheme for the preparation of transmission electron microscopy specimens with a focused ion beam. *J. Vacuum Sci. Technol.* **11**, 2021–2024.
- Paquette, J.L., Goncalves, P., Devouard, B., Nicollet, C., 2004. Micro-drilling ID-TIMS U–Pb dating of single monazites: a new method to unravel complex poly-metamorphic evolutions. Application to the UHT granulites of Andriamena (North-Central Madagascar). *Contrib. Mineral. Petrol.* **147**, 110–122.
- Parrish, R.R., 1990. U–Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Can. J. Earth Sci.* **27**, 1431–1450.
- Roberts, S., McCaffrey, J., Giannuzzi, L., Stevie, F., Zaluzec, N., 2001. Advances techniques in TEM specimen preparation. In: Zhang, X.F., Zhang, Z. (Eds.), *Progress in Transmission Electron Microscopy, Springer Series in Surface Sciences*, vol. 38, pp. 336–342.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Paquette, J.L., Wiedenbeck, M., Montel, J.M., Heinrich, W., 2002. Experimental resetting of the U–Th–Pb systems in monazite. *Chem. Geol.* **191**, 165–181.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Goncalves, P., Wirth, R., Deutsch, A., 2003. Transmission electron study of polyphase and discordant monazite: site-specific specimen preparation using the focused ion beam technique. *Geology* **31**, 973–976.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Wirth, R., Deutsch, A., Schärer, U., 2004. Microstructure of 24–1928 Ma concordant monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 2517–2527.
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **A32**, 751–767.
- Smith, H.A., Giletti, B.J., 1997. Lead diffusion in monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 1047–1055.
- Suzuki, K., Adachi, M., Kajizuka, I., 1994. Electron microprobe observations of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **128**, 391–405.
- Teufel, S., Heinrich, W., 1997. Partial resetting of the U–Pb isotope system in monazite through hydrothermal experiments: an SEM and U–Pb isotope study. *Chem. Geol.* **137**, 273–281.
- Wirth, R., 2004. Focused ion beam (FIB): a novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *Eur. J. Mineral.* **16**, 863–876.
- Young, R.J., 1997. Application of the focused ion beam in materials characterization and failure analysis. *Microstructural Science* **25**, 491–496.
- Zhu, X.K., O’Nions, R.K., 1999. Zonation of monazite in metamorphic rocks and its implications for high-temperature thermochronology: a case study from the Lewisian terrain. *Earth Planet. Sci. Lett.* **171**, 209–220.

## **ABSTRACT**



### *Lead diffusion in monazite*

Proper knowledge of the diffusion rates of lead in monazite is necessary to understand the U-Th-Pb age anomalies of this mineral, which is one of the most used in geochronology after zircon.

Diffusion experiments were performed in  $\text{NdPO}_4$  monocrystals and in  $\text{Nd}_{0.66}\text{Ca}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  polycrystals from  $\text{Nd}_{0.66}\text{Pb}_{0.17}\text{Th}_{0.17}\text{PO}_4$  thin films to investigate  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  exchanges. Diffusion annealings were run between 1200 and 1500°C, at room pressure, for durations ranging from one hour to one month. The diffusion profiles were analysed using TEM and RBS.

The diffusivities extracted for  $\text{Pb}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{Nd}^{3+}$  exchange follow an Arrhenius law with parameters  $E = 509 \pm 24 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\log D_0 (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = -3.41 \pm 0.77$ . Preliminary data for  $\text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$  exchange are in agreement with this result.

The extrapolation of our data to crustal temperatures yields very slow diffusivities. For instance, the time necessary for a 50  $\mu\text{m}$  grain to lose all of its lead at 800°C is greater than the age of the Earth.

From these results and other evidence from the literature, we conclude that most of the perturbations in U-Th-Pb ages of monazite cannot be attributed to lead diffusion, but rather to interactions with fluids.

*Keywords* : Monazite, Diffusion, Lead, U-Th-Pb geochronology, Closure temperature, RBS, TEM, FIB.