Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté, matrice inerte d'intérêt des RNR-G

René Bes

▶ **To cite this version:**

René Bes. Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté, matrice inerte d'intérêt des RNR-G. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT : . tel-00543163v1

HAL Id: tel-00543163

https://theses.hal.science/tel-00543163v1

Submitted on 6 Dec 2010 (v1), last revised 1 Apr 2011 (v2)

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

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

N° d'ordre 227-2010

Thèse

présentée devant

l'Université Claude Bernard Lyon-1

pour l'obtention du

DIPLÔME de DOCTORAT

(arrêté du 07 août 2006)

Spécialité : Physique des matériaux

par

René BES

Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté, matrice inerte d'intérêt des RNR-G.

soutenue publiquement le 3 novembre 2010

devant la Commission d'Examen

Jury :	**Mme**	**C. BESSADA**	Rapporteur
	Mme.	**S. FLECK**	
	M.	**M. FREYSS**	
	M.	**S. GAVARINI**	Co-directeur de thèse
	M.	**B. HAAS**	Rapporteur
	M.	**J.-M. MARTIN**	Président
	Mme.	**N. MILLARD-PINARD**	Directrice de thèse
	M.	**P. TROCELLIER**	

« On ne fait jamais attention à ce qui a été fait ; on ne voit que ce qui reste à faire. »
[Marie Curie]

« La politique c'est éphémère mais une équation est éternelle. »
[Albert Einstein]

Remerciements

Toute chose à une fin, voici venu le moment de remercier chaque personne ayant contribué de près ou de loin à ce manuscrit. Cet art délicat me semble utopie tant il est facile de manquer, par de simples mots couchés sur le papier, certains d'entre eux. Je vais cependant m'atteler à cet exercice difficile s'il en est, en essayant de n'oublier personne. Si toutefois, au hasard de la succession des mots, je venais à oublier quelqu'un, que cette personne sache que, bien plus qu'une fluctuation statistique, je la remercie tout autant, voire même d'avantage en acceptant une telle méprise.

En premier lieu, je tiens à rappeler que cette étude a été réalisée à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon au sein du groupe Aval du Cycle électronucléaire. J'en profite donc pour remercier le directeur de ce laboratoire, M. B. Ille, et la directrice de ce groupe, Mme N. Moncoffre pour leur accueil.

Passons maintenant à mes encadrants, ceux qui m'ont suivis durant ces trois années, que j'ai détesté maintes fois (il parait que c'est normal) et qui m'ont fortement incité à ne pas seulement voir les questions et problèmes (somme toute très intéressants) jaillissant à la faveur des résulats mais à m'intéresser aussi aux résultats eux-mêmes (un peu d'optimisme ne fait pas de mal). Je remercie tout d'abord Mme N. Millard-Pinard de la confiance qu'elle m'a accordée ces trois dernières années en acceptant la direction de cette thèse, et surtout d'avoir remis, dans le « bon » ordre, certaines de mes phrases, généralement très alambiquées. Je souhaite également remercier M. S. Gavarini pour son implication dans l'encadrement de cette thèse, ses corrections nombreuses et très fournies ainsi que pour les longues et parfois vives discussions scientifiques (« un catalan têtu ? vous devez faire erreur... »).

Je remercie M. J.-M. Martin d'avoir accepté la présidence de mon jury de thèse. Merci encore à Mme C. Bessada et M. B. Haas pour le temps et l'intérêt qu'ils m'ont accordé en acceptant de rapporter ce travail. Un grand merci à M. P. Trocellier pour l'ensemble des remarques pertinantes qu'il a apporté à ce manuscrit, notamment sur les faisceaux d'ions. Je remercie également Mme S. Fleck d'avoir accepté d'examiner ce manuscrit. Enfin, un grand merci à M. M. Freyss pour toute l'aide qu'il m'a apporté au niveau des calculs *ab initio*.

Au cours de ces trois années, j'ai eu la chance d'effectuer une partie de mes expériences à l'Institut des Sciences Appliquées de Lyon, en étroite collaboration avec le groupe MATEIS (MATEriau : Ingénierie et Science) avec qui j'ai pris grand plaisir à travailler. Je remercie donc Mme S. Cardinal pour ses conseils avisés tout comme sa maîtrise du

frittage et de la diffraction X (bon courage avec la « ferrari »). Merci aussi à Mme A. Malchère et M. C. Esnouf pour m'avoir guidé tout au long de l'aventure des coupes transverses. Merci également à MM. V. Garnier et T. Douillard de m'avoir consacré du temps.

Je n'oubli pas, bien entendu, les nombreuses personnes avec qui j'ai pu travaillé à l'IPNL. Par ordre d'apparition, je citerai donc, en premier lieu l'indispensable Mme A. Perrat-Mabilon. Un très grand merci pour ta gentillesse, tes implantations toujours « au poil » et surtout ta bonne humeur sans égale. Merci également à M. H. Jaffrezic pour son initiation aux calculs *ab initio*, et à M. Y. Pipon pour son suivi quotidien dans les méandres du labyrinthe VASPien (« encore un petit calcul ? promi ! après j'arrête... »). Merci au service informatique, en particulier MM. M. Mommey et T. Olivier pour avoir répondu, avec promptitude, à mon appétit gargantuesque de mémoire vive. Merci également à MM. C. Peaucelle, Y. Champelovier et R. Fillol pour leur soutien et nombreux conseils dispensés dans la bonne humeur au 4 MV. Mention spéciale à M. A. Gardon qui faisait tourner comme une montre suisse le Van de Graaf, en un coup d'épaule et deux tours de clef. Profite de ta retraite bien mérité après tant de bons et loyaux services.

Au hasard de mes périgrinations expérimentales à travers la France, j'ai eu le plaisir de rencontrer quelques experts en leurs domaines. Je tiens particulièrement à les remercier de leur aide précieuse. Merci donc à M. H. Kodja pour la microsonde (surtout avec les deutons) et M. P. Martin pour l'absorption X et l'invitation sur MARS.

Le groupe ACE dont je faisais partie, comprend de nombreux membres que je n'oublie pas. Merci à M. N. Bérerd d'avoir répondu bon gré mal gré à mes interrogations tant physiques que métaphysiques et ce, avec la franchise et la bonne humeur qui le caractérise. Merci aussi à Mme C. Gaillard pour son soutien lors des nombreuses semaines de dépouillement des analyses EXAFS. Merci également à Mme N. Toulhoat pour sa gentillesse. Merci aux thésards avec qui j'ai pu partager de bons moments : merci à Claire-Emilie qui malgré l'utilisation de Word à soutenu avant moi, à Gaelle qui s'entête avec les carbure (les nitrures c'est mieux !), et à Benoît dit « le bleu » pour les rigolades autour de ses facéties. C'est toi « le boss » maintenant, profites-en ! Je tiens ensuite à souhaiter bon courage aux petits nouveaux : Gwennaëlle, Antoine et Medhi.

D'un point de vue plus personnel, je souhaite remercier l'ensemble du groupe Matière Nucléaire pour leur bonne humeur et leur accueil chaleureux. Merci aussi à Mme S. Flores de son aide et de son dévouement. Je tiens également à remercier personnellement l'oursonne Claire, mon ex-accolyte du bureau 415 avec qui j'ai partagé de grands moments d'ourserie. L'ère des ours est révolue, profite bien de ta nouvelle vie !

Un grand merci à Fabienne et Claudine, sans qui ce manuscrit ne serait pas aussi « français », je leur dois beaucoup. Merci aussi à mes amis et à ma famille qui m'ont toujours soutenue et accompagné dans cette voie. Voila, c'est fait !

Enfin, il est de notoriété publique que derrière chaque homme se trouve une femme d'exception. Une fois n'est pas coutûme, je ne déroge pas à la règle. Merci Aurélie pour tout ton soutien (même quand tu rédigeais ton propre manuscrit) et bien plus encore, ce que mes mots ne sauraient exprimer. Cette thèse n'aurait surement pas abouti sans toi, c'est donc un peu la tienne et je te la dédie.

Résumé

Dans le cadre des réacteurs nucléaires de $4^{ème}$ génération qui fonctionneront à haute température comme les réacteurs à neutrons rapides et caloporteur gaz, des matériaux réfractaires tels que le nitrure de titane (TiN) seront nécessaires pour enrober le combustible et permettre la rétention des produits de fission, notamment lors d'incidents. Cette étude a porté sur le comportement thermique intragranulaire du xénon, un des produits de fission parmi les plus abondants, dans des échantillons de TiN obtenus par frittage à chaud sous charge.

Nous nous sommes particulièrement intéressés au rôle de la microstructure sur les propriétés de rétention de TiN vis-à-vis du xénon. Dans ce but, plusieurs lots de TiN ont été synthétisés sous différentes conditions de température (1800 et 2000°C) et de composition de la poudre initiale (essentiellement impuretés O et C). L'isotope stable du xénon a été introduit dans TiN par implantation ionique (5×10^{15} cm^{-2} soit 0,4% at. et 800 keV soit 150 nm de profondeur). Les échantillons ont ensuite subi des traitements thermiques à des températures comprises entre 1300°C et 1600°C, simulant les conditions de températures incidentelles et accidentelles envisagées. L'évolution des profils de concentration de xénon en fonction de la profondeur a été suivie par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS). L'état de surface a été observé par microscopie électronique à balayage.

Un transport majoritaire du xénon vers la surface a ainsi été mis en évidence. Ce transport est ralenti lorsque la température de frittage augmente et donc que la taille des grains augmente (phénomène de grossissement). Par ailleurs, la nature de la poudre initiale semble jouer un rôle sur la mobilité du xénon puisque des différences de comportement ont été observées selon les poudres mises en œuvre dans la synthèse. Des analyses de micro-RBS, couplées à des cartographies EBSD, ont ensuite montré que l'orientation cristalline influence le transport du xénon avec des différences notables selon le grain considéré.

L'évolution de l'état de surface a révélé la formation de cristallites, probablement Ti_3O_5, en surface des échantillons au cours des recuits dès 1000°C. Le nombre et la taille de ces cristallites semblent dépendre de la microstructure, de la température et de la durée de recuit, tout comme la mobilité du xénon. Une corrélation entre oxydation et relâchement du Xe a ainsi pu être mise en évidence. Enfin, la spectroscopie d'absorption X, couplée à la microscopie électronique en transmission a permis de mettre en évidence la formation de bulles de xénon dès la concentration de 0,38% atomique. La taille des bulles

est proportionnelle à la concentration en xénon. L'augmentation de la taille moyenne de ces bulles durant les recuits à hautes températures indique une certaine mobilité des atomes de xénon au sein de la matrice. Plusieurs mécanismes pouvant être à l'origine de cette mobilité sont proposés.

En complément de ces études expérimentales, des calculs ab initio ont été effectués afin de déterminer le site d'incorporation le plus favorable pour le xénon dans TiN. Cette approche a confirmé le caractère fortement insoluble de cette espèce dans TiN. Elle a également révélé que les bilacunes de TiN sont les plus favorables à l'incorporation du xénon au sein de ce matériau.

Xenon thermal behavior in sintered titanium nitride, foreseen inert matrix for GFR.

Abstract

This work concerns the generation IV future nuclear reactors such as gas-cooled fast reactor (GFR) for which refractory materials as titanium nitride (TiN) are needed to surround fuel and act as a fission product diffusion barrier. This study is about Xe thermal behavior in sintered titanium nitride. Microstructure effects on Xe behavior have been studied. In this purpose, several synthesis have been performed using differents sintering temperatures and initial powder compositions. Xenon species have been introduced into samples by ionic implantation. Then, samples were annealed in temperature range from 1300°C to 1600°C, these temperatures being the accidental awaited temperature. A transport of xenon towards sample surface has been observed. Transport rate seems to be slow down when increasing sintering temperature. The composition of initial powder and the crystallographic orientation of each considered grain also influence xenon thermal behavior. Xenon release has been correlated with material oxidation during annealing. Xenon bubbles were observed. Their size is proportional with xenon concentration and increases with annealing temperature. Several mechanisms which could explain Xe intragranular mobility in TiN are proposed. In addition with experiments, very low Xe solubility in TiN has been confirmed by ab initio calculations. So, bi-vacancies were found to be the most favoured Xe incorporation sites in this material.

Table des matières

Remerciements **iii**

Résumé **v**

Introduction **1**

I Contexte de l'étude **5**
1 Le nucléaire en France . . . 7
1.1 Bref historique . . . 7
1.2 Fonctionnement des réacteurs actuels : les REP . . . 7
2 La quatrième génération de réacteurs . . . 11
2.1 Le Forum GENERATION IV . . . 11
2.2 Le réacteur à neutrons rapides et à caloporteur gaz (RNR-G) . . . 13
2.3 Les produits de fission du ^{239}Pu . . . 16
2.4 Nature et géométrie du combustible . . . 18
3 Matériaux d'enrobage du combustible . . . 19
3.1 Caractéristiques nécessaires . . . 19
3.2 Les céramiques réfractaires . . . 20
3.3 Le nitrure de titane . . . 22
4 Etudes antérieures . . . 24
4.1 Comportement des bulles de Xe dans UO_2 . . . 24
4.2 Xenon dans le nitrure de titane . . . 28
5 Rôle de la microstructure sur la diffusion . . . 29
6 Positionnement de notre étude . . . 30

II Rôle des conditions de synthèse **31**
1 Méthodologie . . . 33
2 Préparation des échantillons . . . 34
2.1 Synthèse du TiN par frittage sous presse à chaud . . . 34
2.2 Caractérisation des frittés obtenus . . . 36
2.3 Découpe et polissage . . . 37
2.4 Guérisons des défauts de polissage . . . 39
2.5 Implantation ionique . . . 39

2.6 Guérison des défauts d'implantation 41
3 Traitements thermiques à haute température 42
4 Loi de Fick : méthodologie et rappels théoriques 44
4.1 Extraction des profils de concentration en xénon 44
4.2 Application de la théorie de la diffusion 46
5 Migration thermique du xénon hors oxydation 50
5.1 Rôle du fractionnement du recuit 50
5.2 Comportement général du Xe dans TiN 52
5.3 Evaporation de la surface 52
5.4 Etude des cinétiques de migration 54
5.5 Rôle de la température 57
5.6 Rôle des conditions de synthèse 59
6 Conclusions du chapitre 64

III Rôle de la microstructure 67
1 Mobilité du xénon et microstructure 69
1.1 Expériences en micro-sonde d'analyse 69
1.2 Distributions du xénon 70
1.3 Caractérisation de la zone centrale sombre 73
1.4 Corrélation entre xénon et oxydation 76
2 Oxydation de TiN et relâchement en xénon 77
2.1 Dosage de l'oxygène 77
2.2 Suivi de la teneur en oxygène au cours des recuits 80
2.3 Evolution de la morphologie de surface avec les recuits 82
2.4 Forte oxydation et relâchement du Xe 84
3 Rôle de l'orientation cristalline 84
3.1 Diffraction d'électrons rétrodiffusés 84
3.2 Cartographie « EBSD » 86
4 Conclusions du chapitre 88

IV Etat physique du xénon dans TiN 91
1 Analyses par SAX 93
1.1 Principes généraux 93
1.2 Expérience auprès de la ligne de lumière FAME de l'ESRF 96
1.3 Préparation spécifique des échantillons 98
1.4 Traitement du signal expérimental 100
1.5 Traitement des spectres expérimentaux 101
2 Etude des spectres « *XANES* » 102
2.1 Echantillons du lot 2 implantés à 10^{17} cm^{-2} 102
2.2 Echantillons des lots 1 et 3 implantés à 10^{17} cm^{-2} 103
2.3 Comparaison entre simulation et expérience 105
2.4 Echantillons du lot 2 implantés à 10^{16} cm^{-2} 109
3 Etude des spectres « *EXAFS* » 110
3.1 Spectres « *EXAFS* » du lot 2 110

3.2 Spectres « *EXAFS* » des lots 1 et 3 . . . 111
3.3 Ajustement des spectres « *EXAFS* » . . . 112
4 Imagerie par microscopie électronique à transmission . . . 113
4.1 Préparation des lames . . . 113
4.2 Modes d'imagerie utilisés . . . 114
4.3 Echantillons implantés à 10^{17} cm^{-2} . . . 115
4.4 Echantillons implantés à 5×10^{15} cm^{-2} . . . 123
5 Conclusions du chapitre . . . 124

V Sites d'accueil du xénon dans TiN **127**
1 Rappels théoriques . . . 129
1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . 129
1.2 Application à l'étude des solides . . . 134
2 Choix des paramètres de calculs . . . 137
2.1 Nombre de points k . . . 137
2.2 Energie de coupure . . . 137
2.3 Nombre d'atomes dans la maille . . . 139
3 Tests et choix des potentiels . . . 141
3.1 Calculs de l'énergie de formation d'un défaut . . . 141
3.2 Propriétés du cristal . . . 144
4 Défauts ponctuels du cristal TiN . . . 148
4.1 Types de défauts testés . . . 148
4.2 Energies de formation des défauts . . . 150
5 Sites d'accueil du Xe . . . 152
5.1 Description des sites possibles . . . 152
5.2 Energies d'incorporation du Xe dans TiN . . . 152
5.3 Comparaison avec d'autres composés de structure NaCl . . . 156
6 Conclusions du chapitre . . . 156

VI Discussion des résultats **159**
1 Comportement thermique du xénon dans TiN . . . 160
1.1 Etat physique du xénon . . . 160
1.2 Mobilité thermique du xénon . . . 161
2 Nature de la force de transport . . . 163

Conclusion **167**

Annexe : méthodes d'analyses nucléaires **171**
1 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford . . . 171
1.1 Résolution en masse . . . 172
1.2 Résolution en profondeur . . . 172
2 Analyse par réaction nucléaire . . . 174
2.1 Dosage par détection de photons . . . 174
2.2 Dosage par détection de particules . . . 174

2.3 Principe de fonctionnement 175

Bibliographie **181**

Table des figures **186**

Liste des tableaux **188**

Introduction

De nos jours, l'énergie nucléaire est une des sources majeures et incontournables de la production d'électricité, tant au niveau national qu'international. Pourtant, ce n'est qu'à travers la riche histoire de l'énergie nucléaire, qu'il est possible d'appréhender l'ampleur de l'aventure humaine qui a permis la maîtrise de l'énergie du noyau atomique.

Il est généralement difficile d'identifier un commencement. Nous débuterons l'aventure de l'énergie nucléaire en 1896, avec la découverte par Henri Becquerel [Bec96a, Bec96b] d'un rayonnement inconnu provenant de sels d'uranium. Ce n'est que deux ans plus tard que Pierre et Marie Curie donneront le nom de radioactivité à ce rayonnement après avoir isolé deux nouveaux éléments radioactifs : le polonium et le radium [Cur98a, Cur98b] de la pechblende (minerai d'uranium).

En 1903, Ernest Rutherford et Frederick Soddy établissent la théorie des réactions nucléaires après avoir créé de l'oxygène en bombardant de l'azote avec des particules α [Rut03]. Cette expérience ouvrira la voie à la découverte de la radioactivité artificielle par Irène et Frédéric Joliot-Curie en 1934 [Jol34a, Jol34b, Jol34c].

De 1930 à 1932, une série d'expériences se déroulant parallèlement dans divers pays (Walther Bothe et Herbert Becker en Allemagne, James Chadwick en Grande-Bretagne, Irène et Frédéric Joliot-Curie en France) amène à la découverte du neutron [Cha32]. Otto Hahn, Fritz Strassmann et Lise Meitner observent ensuite, en 1938, la fission du noyau d'uranium induite par neutrons [Hah38a,Hah38b]. En 1939, Hans Halban, Frédéric Joliot-Curie et Lew Kowarski montrent que la fission de l'uranium s'accompagne d'une émission de neutrons [Hal39b, Hal39c, Hal39a]. Ils proposent l'éventualité de produire la réaction en chaîne. Ils découvrent également que l'eau lourde (D_2O) peut servir de modérateur. Ils déposeront même un premier brevet sur la production d'énergie nucléaire qui sera classé secret-défense par l'état français.

A l'aube de la seconde guerre mondiale, l'accès à l'énergie nucléaire était ainsi ouvert. Le contexte particulier de la guerre concentrera les efforts de recherche tant financiers qu'humains dans une course à l'arme atomique.

Les premiers à mettre au point un réacteur constitué de blocs d'uranium plongés dans de l'eau lourde, furent les allemands. C'est pour éviter qu'Adolf Hitler accède aux applications militaires de l'énergie nucléaire que l'équipe de Frédéric Joliot-Curie parvient à mettre tout le stock d'eau lourde à l'abri en Grande-Bretagne. Dans le même esprit, les physiciens émigrés aux Etats-Unis d'Amérique, Albert Einstein à leur tête, font prendre conscience au président Franklin Roosevelt du danger des avancées de la

recherche allemande et évoquent la possibilité de doter leur pays d'accueil de l'arme atomique. Cette prise de conscience verra naître le projet Manhattan. Ce projet prendra deux directions distinctes afin de produire le combustible nécessaire à la fabrication de bombes atomiques :

- produire de l'uranium ^{235}U très pur par séparation isotopique.
- produire du plutonium ^{239}Pu dans des réacteurs.

En 1942, le physicien Enrico Fermi entretient la réaction en chaîne pendant quelques minutes en faisant diverger une pile construite sous les gradins du stade désaffecté de l'Université de Chicago et constitué d'un empilement de cubes de graphite et de barres d'uranium. La construction de plusieurs réacteurs de ce type permettra aux Etats-Unis d'obtenir le plutonium nécessaire à la construction de la bombe larguée sur Nagasaki en 1945, la bombe d'Hiroshima étant composée d'uranium ^{235}U.

Ainsi, les enjeux militaires ont contribué à l'effort de recherche sur l'énergie nucléaire tout au long de la seconde guerre mondiale. Cet apport des applications militaires sera toujours présent par la suite, chaque pays voulant obtenir la bombe avant d'utiliser l'énergie nucléaire à des fins civiles. Cependant, c'est après la guerre que l'idée d'utiliser cette énergie pour produire de l'électricité reprendra une place non négligeable, malgré la pression militaire due à la guerre froide et à la volonté d'acquérir l'arme atomique que ce soit en Grande-Bretagne ou en France.

Durant la première moitié des années 1950, les Etats-Unis d'Amérique et l'Union Soviétique connaissent les débuts du développement industriel de l'énergie nucléaire.

En France, le nucléaire connaît une évolution similaire grâce à la création du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA), en 1945. Cet organisme entreprendra aussitôt la construction de plusieurs réacteurs d'essai dont le premier fut la pile ZOE. Cette dernière divergera au Fort de Chatillon, dans la région parisienne, en 1947. Il s'en suivra la mise au point de la filière uranium naturel-graphite-gaz (UNGG) et la mise en place de cette filière en France dans les années 1960. C'est le début de l'ère industrielle de l'énergie nucléaire en France.

L'effort de recherche et la réalisation de réacteurs connaîtront ensuite une accélération rapide au milieu des années 70 du fait de la volonté des pays industrialisés de conserver leur indépendance énergétique, mise à mal par les chocs pétroliers. Le passage à la seconde génération de réacteurs, les réacteurs à eau sous pression (REP), toujours en service actuellement, marquera le point culminant de cette accélération.

Les années 80 verront l'émergence d'une certaine contestation, accentuée par certains incidents dans les centrales de part le monde et en particulier l'accident de Tchernobyl en 1986. Le cahier des charges des réacteurs nucléaires sera par conséquent revisité, au profit d'une sûreté et d'une sécurité renforcées. Cette évolution se traduira par une nouvelle génération de réacteurs, les « *EPR*[1] », fruit d'une collaboration franco-allemande. Ces réacteurs sont principalement issus des REP et bénéficient des connaissances accumulées ces trente dernières années.

Par conséquent, l'énergie nucléaire est entrée dans une ère internationale. Une nouvelle étape de ce processus a d'ailleurs été franchie lors de la mise en place du Forum

1. « *European Pressurized Reactor* »

International Génération IV en 2001. En effet, ce forum avait pour but de définir le nucléaire du futur, c'est-à-dire celui de l'horizon 2040. Cette nouvelle génération de réacteurs s'inscrit dans le cadre d'une approche de développement « durable ». Cependant, les concepts de réacteurs envisagés tels que définis par le forum, constituent un verrou technologique important, nécessitant un effort de recherche conséquent. Ce travail devra notamment porter sur les éléments combustibles de ces réacteurs. En particulier, les matériaux enrobant le combustible devront répondre aux exigences d'une utilisation en réacteur, notamment la résistance à l'irradiation et la conductivité thermique. De même, les capacités de rétention des produits de fission, propriété indispensable à la sécurité et la radioprotection, sont encore méconnues.

Dans ce contexte, le but de ce travail de thèse est d'apporter des données concernant le comportement thermique du xénon, un des produits de fission parmi les plus abondants, dans une des matrices inertes, le nitrure de titane, envisagée pour enrober le combustible.

Ce manuscrit est structuré autour de 6 chapitres. Le premier chapitre dresse le contexte et les enjeux de cette étude. Il rappelle également l'état des connaissances actuelles au travers de données bibliographiques. Le deuxième chapitre présente l'étude du rôle des conditions de synthèse du nitrure de titane sur le comportement thermique du xénon, du choix du protocole expérimental aux résultats obtenus. Le troisième chapitre expose l'étude concernant l'influence de la microstructure sur la migration thermique de ce gaz rare. Le lien entre oxydation et relâchement du xénon y est également abordé. Le chapitre quatrième est consacré à la détermination de l'état physique du xénon dans la matrice TiN. Afin d'apporter des élements supplémentaires à la compréhension des mécanismes de migration du xénon, une approche théorique complémentaire par calculs *ab initio* est ensuite décrite dans le cinquième chapitre. Enfin, le sixième chapitre abrite la discussion de l'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude. Des mécanismes de migration pouvant les expliquer y sont évoqués.

Chapitre I

Contexte de l'étude

Ce chapitre premier a pour but de décrire le contexte, en perpétuelle évolution, de notre étude : le nucléaire civil français pour la production d'électricité de masse. Ce sujet, aussi vaste que complexe, sera divisé en 4 parties distinctes mais interconnectées. Dans une première partie, nous aborderons succinctement l'histoire du nucléaire en France de 1945 à nos jours avant de décrire plus en détail le fonctionnement des réacteurs actuels. Puis, nous traiterons des problématiques associées aux réacteurs de quatrième génération en discutant successivement des objectifs du forum GenIV, du principe du réacteur à neutrons rapides et à caloporteur gaz (RNR-G), des géométries du combustible actuellement à l'étude, des matériaux d'enrobage du combustible et plus particulièrement du nitrure de titane. Enfin, nous discuterons de la problématique des gaz de fission au travers des connaissances actuelles concernant le cas particulier du xénon.

Sommaire

1 Le nucléaire en France 7
1.1 Bref historique 7
1.2 Fonctionnement des réacteurs actuels : les REP 7
2 La quatrième génération de réacteurs 11
2.1 Le Forum GENERATION IV 11
2.2 Le réacteur à neutrons rapides et à caloporteur gaz (RNR-G) . 13
2.3 Les produits de fission du ^{239}Pu 16
2.3.a Généralités 16
2.3.b Etat physique du xénon dans le combustible UO_2 . . 17
2.4 Nature et géométrie du combustible 18
2.4.a Combustible mixte uranium/plutonium 18
2.4.b Géométrie du combustible 19
3 Matériaux d'enrobage du combustible 19
3.1 Caractéristiques nécessaires 19
3.2 Les céramiques réfractaires 20
3.3 Le nitrure de titane 22

4 Etudes antérieures 24
4.1 Comportement des bulles de Xe dans UO_2 24
4.1.a Croissance et migration de bulles de gaz 24
4.1.b Mécanismes atomiques de migration des bulles de gaz 26
4.2 Xenon dans le nitrure de titane 28
5 Rôle de la microstructure sur la diffusion 29
6 Positionnement de notre étude 30

1 Le nucléaire en France

1.1 Bref historique

Dès la fin de la seconde guerre mondiale, la France a décidé de se doter d'un parc électronucléaire. Disposant d'uranium naturel ainsi que d'une industrie du graphite importante, la France s'est naturellement tournée vers les réacteurs modérés au graphite, refroidis au dioxyde de carbone sous pression, avec des éléments combustibles en uranium naturel.

Neuf réacteurs Uranium Naturel Graphite Gaz (UNGG), dits de génération I, ont ainsi été construits sur le sol français, les trois premiers servant principalement à la production de plutonium pour des applications militaires. Le programme électrogène a ensuite débuté par la construction de 6 nouveaux réacteurs de 1957 à 1966. Les derniers construits ont été arrêtés au début des années 90.
Une seconde génération a progressivement remplacé cette première génération de réacteurs à partir de 1967, avec la construction du tout premier réacteur à eau pressurisée ou REP [EDF], dit de génération II. Il faut remonter à 1977 pour la mise en service des deux plus anciens réacteurs encore exploités.
A partir de 1977, le parc nucléaire français s'est agrandi dans le but d'accroître l'indépendance énergétique du pays, mise à mal lors des différents chocs pétroliers des années 70. On compte ainsi aujourd'hui 58 réacteurs en exploitation en France [EDF], le dernier construit ayant été mis en service en 1999 à Civaux. Ce sont tous des réacteurs à eau pressurisée.

En parallèle des réacteurs civils, les réacteurs expérimentaux à neutrons rapides et caloporteur sodium Rapsodie et Phénix ont été construits en 1959 et 1968 respectivement. Le premier, arrêté en 1983, n'a pas été raccordé au réseau tandis que le second, fût exploité jusqu'en 2009. De plus, un prototype de ce type de réacteurs, Superphénix, a été mis en service en 1985. Son arrêt a été décidé politiquement en 1998.

1.2 Fonctionnement des réacteurs actuels : les REP

Le principe de base des centrales nucléaires productrice d'électricité de masse, actuellement utilisées (cf. fig.I.1, page 8), passe par l'exploitation de l'énergie thermique $Q_{Th.}$ dégagée par la fission de l'^{235}U due à l'absorption d'un neutron thermique, dans une réaction en chaîne entretenue. Cette réaction en chaîne peut être décrite comme :

$$ {}^{1}_{0}n \; + \; {}^{235}_{92}U \; \rightarrow \; X \; + \; Y \; + \; k \, {}^{1}_{0}n \; + \; Q_{Th.}, $$

k étant le nombre de neutrons libérés, généralement compris entre 2 et 3, et $Q_{Th.}$ l'énergie thermique dégagée environ égale à 200 MeV. Cette énergie est répartie entre les produits de fission (PF) X et Y, les k neutrons libérés et les rayonnements γ. L'exploitation de l'énergie s'effectue ensuite par un fluide caloporteur, l'eau sous pression dans les REP, qui permet de récupérer et de transporter l'énergie dégagée, via plusieurs circuits fermés pour des raisons de sécurité, vers un « convertisseur » (turbine) d'énergie thermique en énergie mécanique puis d'énergie mécanique en électricité (cf. fig.I.1).

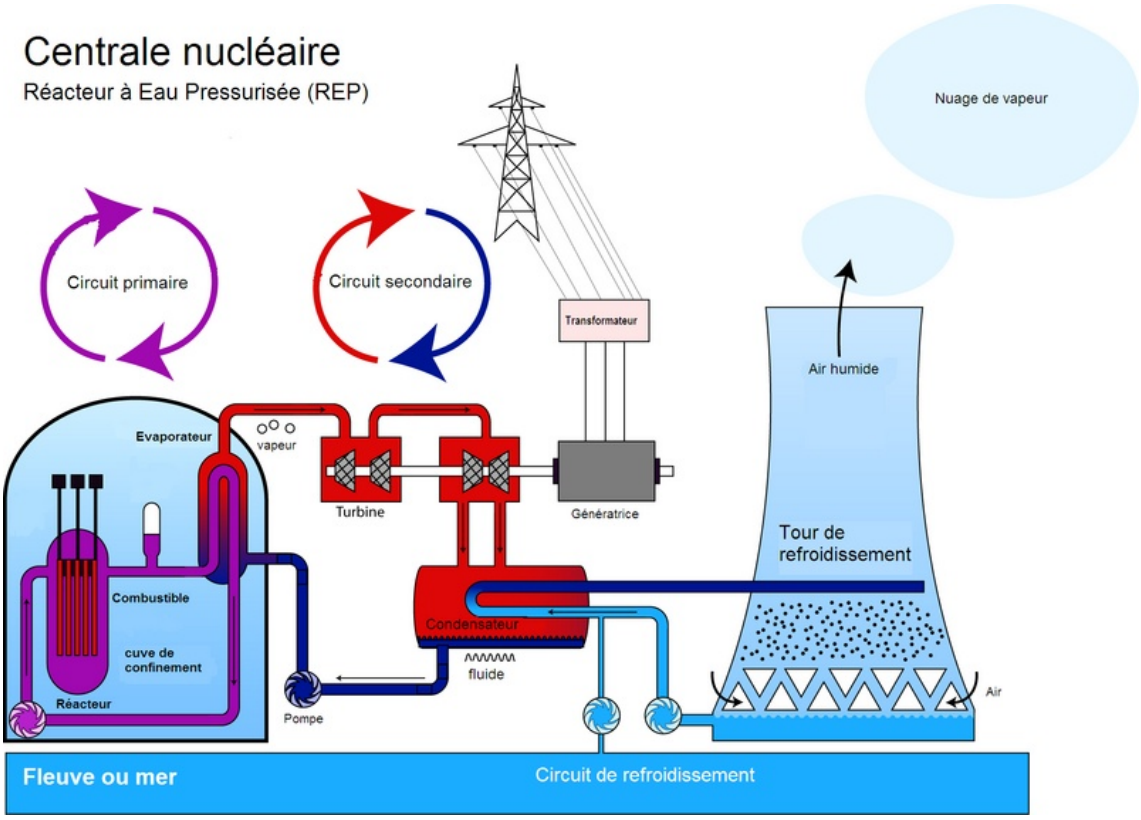


FIGURE I.1 – *Schéma de principe d'une centrale nucléaire de type REP*

Les neutrons produits lors de la fission sont trop énergétiques pour induire une réaction de fission de l'^{235}U avec une section efficace importante ($\sigma_{thermique}\simeq$580 barns contre $\sigma_{rapide}\simeq$1,95 barns) [NEA10]. Comme le montre la figure I.2, l'utilisation de neutrons rapides permettrait d'avoir une capture moins importante qu'en neutrons thermiques, mais la faible section efficace de fission impliquerait d'accroître considérablement la quantité de noyaux fissiles par unité de volume nécessaire à l'entretien de la réaction en chaîne.
L'énergie des neutrons émis est proche de 2 MeV tandis que l'énergie des neutrons thermiques est de l'ordre d'un quarantième d'électronvolt. Il faut donc les ralentir pour qu'ils puissent produire à leur tour une réaction de fission avec une probabilité importante. On utilise pour cela un modérateur qui doit être peu capturant vis-à-vis des neutrons (faible section efficace de capture neutronique) tout en ayant une section efficace de diffusion la plus élevée possible.
Le neutron va ainsi céder son excès d'énergie aux atomes du modérateur par collisions élastiques. En supposant une distribution angulaire isotrope, ce transfert d'énergie sera d'autant plus important que le noyau modérateur sera d'une masse proche de celle du neutron. Par conséquent, les éléments légers seront privilégiés. Les sections efficaces de diffusion et d'absorption des principaux noyaux modérateurs sont ainsi reportés au tableau I.1 ainsi que leur efficacité de modération ξ.

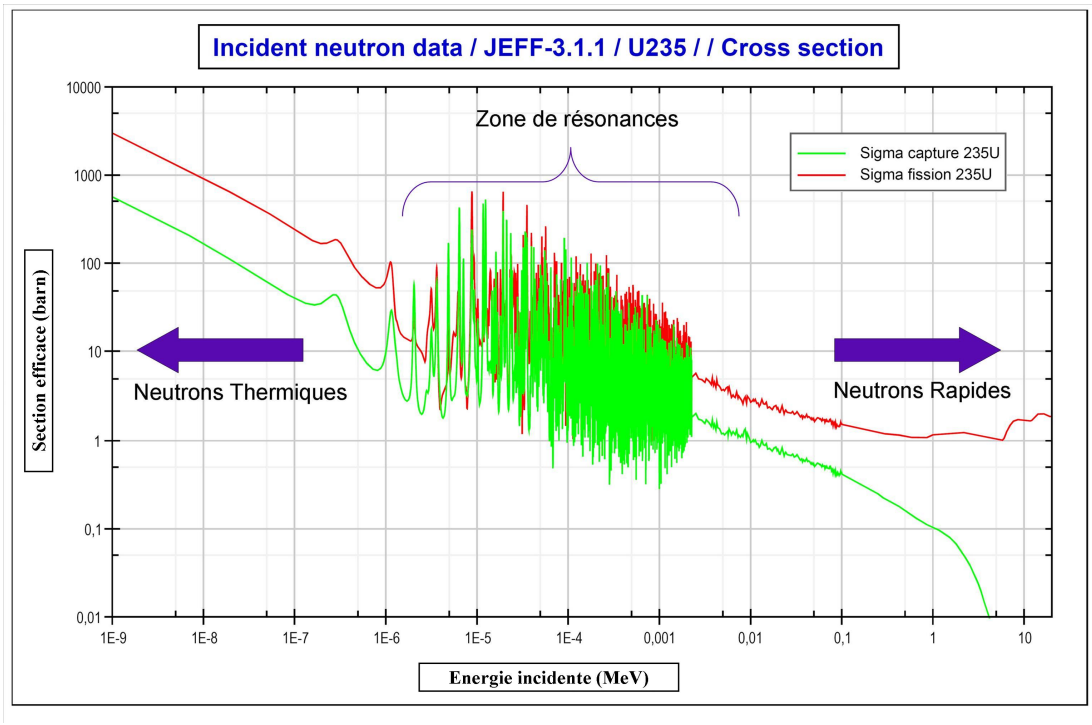


FIGURE I.2 – *Section efficace de capture neutronique et de fission de l'* ^{235}U *en fonction de l'énergie du neutron incident [NEA10].*

Comme nous pouvons le voir dans ce tableau, l'hydrogène est le noyau qui présente la meilleure section efficace de diffusion d'où un ralentissement important des neutrons. Malgré une section efficace d'absorption (capture neutronique donc perte du nombre de neutrons accessibles pour la fission), elle aussi plus élevée que celles des autres noyaux, l'hydrogène sous forme d'eau présente également trois atouts importants.
D'une part, le coût d'utilisation d'un tel modérateur est pratiquement nul puisque qu'il est abondant [1] et que seul un contrôle de pureté est nécessaire avant utilisation. D'autre part, l'eau possède des propriétés thermodynamiques qui permettent une triple utilisation : comme modérateur bien sûr, mais aussi comme caloporteur et comme fluide permettant de faire tourner la turbine après vaporisation. Enfin, le fort pouvoir modérateur de l'eau permet de gagner en compacité. En effet, si l'on regarde le rapport du volume du modérateur sur celui du combustible, on passe de 50 pour le graphite dans les UNGG à 2 pour l'eau dans les REP [Reu03]. Cependant, l'utilisation d'eau ordinaire nécessite l'emploi d'un combustible enrichi en ^{235}U étant donné l'absorption non négligeable des neutrons thermiques par l'hydrogène de l'eau. Cela implique d'augmenter la quantité d'^{235}U dans le combustible à hauteur d'environ 3.5% afin de conserver une probabilité de fission suffisante au maintien de la réaction en chaîne. On parlera ainsi d'enrichissement du combustible.

1. En France tout du moins

Noyau	σ_d	σ_a	ξ
H	20,4 barns	0,332 barns	1
D	3,4 barns	0,00051 barns	0,725
Be	6 barns	0,0076 barns	-
C	4,74 barns	0,00337 barns	0,158

TABLE I.1 – *Sections efficaces de diffusion et d'absorption des principaux noyaux modérateurs. La section efficace d'absorption σ_a est prise pour des neutrons thermiques (1/40 eV) tandis que la section efficace de diffusion σ_d est donnée pour des neutrons épithermiques (quelques eV). L'efficacité du modérateur ξ est définie à partir de la relation suivante $\xi = 1 - \frac{r}{1-r} ln(\frac{1}{r})$, où r est le rapport de l'énergie après diffusion sur l'énergie incidente.*

Enfin, l'eau possède un fort pouvoir de ralentissement ou pouvoir modérateur (cf. tableau I.2), qualité attendue pour une utilisation en tant que caloporteur. Pourtant, la faible section efficace de capture du deutérium, ce noyau étant déjà saturé en neutrons, conduit à un très important rapport de modération. Ceci explique, malgré un coût de fabrication élevé, que l'eau lourde sous pression soit également utilisée comme modérateur notamment par les réacteurs canadiens « CANDU » (« CANada Deuterium Uranium »), fonctionnant à l'uranium naturel. L'utilisation d'un tel combustible est en effet possible de par la faible section efficace de capture neutronique du deutérium.

Matériau	$\xi \times \Sigma_d$	$\xi \times \Sigma_d/\Sigma_a$
H_2O	1,28	58
D_2O	0,18	21000
Be	0,16	130
C (graphite)	0,066	200

TABLE I.2 – *Puissance ($\xi \times \Sigma_d$) et rapport ($\xi \times \Sigma_d/\Sigma_a$) de modération des principaux noyaux modérateurs. Σ_a et Σ_d sont respectivement les sections efficaces macroscopiques d'absorption et de diffusion.*

L'évolution des REP actuels a conduit à la conception de l'*EPR*, fruit d'une collaboration franco-allemande. C'est un réacteur à eau pressurisée qui entre dans le cadre de la génération III. Deux chantiers de construction de réacteur de ce type sont par ailleurs en cours. Le premier se trouve en Finlande à Olkiluoto et le deuxième en France, à Flamanville. Leurs mises en service sont prévues en 2011 et 2012 respectivement, néanmoins les chantiers comptent à ce jour deux ans de retard. Par rapport aux REP actuellement en service en France, l'*EPR* dispose d'un nombre de circuits de sûreté plus élevé puisque ces derniers ont été dupliqués. De plus, un bassin de récupération du *corium* a été ajouté afin

de récupérer le cœur en cas de fusion accidentelle. Enfin la puissance a été accrue ce qui a permis d'augmenter le rendement à près de 36% contre 30% pour les REP. Nous rappelons que le-dit rendement correspond au rapport entre la quantité d'électricité produite et l'énergie dégagée sous forme de chaleur par la fission.

La génération suivante de réacteurs, *i.e.* la génération IV, est actuellement à l'étude. Du fait de nouvelles contraintes économiques et écologiques globales, ces réacteurs sont en rupture technologique avec leurs prédécesseurs.

2 La quatrième génération de réacteurs

2.1 Le Forum GENERATION IV

Le Forum GENERATION IV [For02], créé en 2001 sous l'impulsion des Etats-Unis d'Amérique, réunit les principaux acteurs du nucléaire civil, c'est-à-dire l'Afrique du Sud, l'Argentine, le Brésil, le Canada, la Corée du Sud, les Etats-Unis, la Grande Bretagne, le Japon, la Suisse et la France. Cette collaboration internationnale a pour but premier de définir l'avenir du nucléaire autour d'une approche durable, également respectueuse du principe de non prolifération. Cette notion de durabilité comprend trois axes principaux.

- **Compétitivité économique**
  La compétitivité économique est le premier point essentiel levé par ce forum. Cet aspect doit bien entendu être traité dans le respect des critères de sûreté et de fiabilité actuellement en vigueur.
- **Minimisation de la production des déchets**
  Le deuxième axe développé par cette collaboration est centré autour de la minimisation de la production des déchets. Cette approche n'est possible qu'en améliorant le rendement et en trouvant des solutions pour consommer une plus grande partie du combustible ainsi que les actinides mineurs et le plutonium. Augmenter le rendement suggère d'accroître la température de fonctionnement pour faciliter les échanges thermiques. Cela est bien entendu limité par des contraintes techniques, comme la tenue des éléments combustibles à la température, dans les réacteurs actuels. D'autre part, seul l'^{235}U est actuellement consommé alors qu'il ne représente que 0,7% de l'uranium naturel contre plus de 99,2% pour l'^{238}U. L'idée principale serait donc de consommer ce dernier par sa transmutation en ^{239}Pu (fissile) via l'utilisation de neutrons rapides. La transmutation devrait aussi permettre de « brûler » les actinides mineurs à vie longue, déchets actuellement produits en réacteur. Ainsi, à la minimisation de la production des déchets serait associée l'économie des ressources en uranium.
- **Cogénération**
  Le troisième et dernier axe porte sur la cogénération, c'est-à-dire l'ouverture à d'autres applications comme la production d'H_2 en vue de son utilisation en remplacement du pétrole dans les transports, et la dessalinisation de l'eau de mer en vue d'accroître les ressources d'eau douce [DEN06]. Si la dessalinisation de l'eau de mer est d'ores et déja utilisable avec les réacteurs actuels, l'ouverture à la filière

hydrogène n'est possible qu'avec les réacteurs travaillant à hautes températures. En effet, deux voies principales de production de l'hydrogène sont actuellement envisagées : l'électrolyse haute température et les cycles thermochimiques, ces derniers ayant des rendements non négligeables dès 900°C.

La réflexion menée par les différents acteurs de ce Forum a abouti à la sélection de six systèmes technologiquement innovants par rapport aux réacteurs actuels [For02].

« *SCWR* »	version 1 : neutrons thermiques avec cycle du combustible ouvert version 2 : neutrons rapides avec cycle fermé puissance : 1500 MWe (MégaWatt électrique)
« *VHTR* »	neutrons thermiques cycle ouvert ou semi-ouvert (encore à définir) puissance : 600 MWe température de fonctionnement :1000-1200°C en sortie de cœur
« *GFR* »	neutrons rapides cycle fermé, refroidi à l'hélium puissance : 288 MWe température de fonctionnement : 850°C en sortie de cœur
« *SFR* »	neutrons rapides cycle du combustible fermé puissance 150-500 MWe
« *LFR* »	neutrons rapides cycle fermé, refroidi au plomb puissance : 120-400 MWe
« *MSR* »	neutrons thermiques cycle du combustible fermé puissance 1000 MWe

TABLE I.3 – *Les six concepts retenus par le Forum GenIV [For02].*

Ces six systèmes décrits au tableau I.3 sont les suivants : le réacteur à eau légère « *SCWR* » (« *SuperCritical Water cooled Reactor* »), les réacteurs à haute température refroidis au gaz comme le « *VHTR* » (« *Very High Temperature Reactor* ») et le « *GFR* » (« *Gas cooled Fast Reactor* »), le réacteur à sels fondus « *MSR* » (« *Molten Salt Reactor* »), le réacteur au sodium « *SFR* » (« *Sodium cooled Fast Reactor* ») et le réacteur au plomb « *LFR* » (« *Lead cooled Fast Reactor* »). Le tableau I.3 rappelle également les principales caractéristiques de ces différents concepts avec notamment le type de neutrons (rapides ou thermiques) ainsi que le type de cycle du combustible [2]

2. Ensemble des étapes suivies par le combustible de l'extraction du minerai jusqu'au stockage des déchets.

(ouvert ou fermé) envisagé. On rappelle qu'un cycle est dit ouvert lorsque les matières valorisables du combustible irradié ne sont pas recyclées et qu'un cycle est dit fermé dans le cadre d'un recyclage des isotopes fissiles.

La France s'intéresse particulièrement aux concepts à neutrons rapides qui permettraient de consommer l'^{238}U, que sont le « *GFR* » (RNR-G en français) et le « *SFR* » (RNR-Na en français) du fait d'une expertise assez importante dans l'utilisation du caloporteur sodium [CEAa, CEAb, Gou08]. Ces choix s'appuient sur l'expérience accumulée à la fois sur les réacteurs à gaz dans les années 1960 à 1990 (UNGG), et sur les réacteurs à neutrons rapides tels que Phénix et Superphénix depuis près de trente ans.

2.2 Le réacteur à neutrons rapides et à caloporteur gaz (RNR-G)

L'intérêt de la France pour le RNR-G se situe dans la continuité de la politique engagée jusqu'à présent dans le choix du traitement et du recyclage partiel des déchets. En effet, ce réacteur à neutrons rapides devrait permettre d'incinérer des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue comme les actinides mineurs, le rendant intéressant pour la transmutation à haut rendement [DEN06].
De plus, l'utilisation de neutrons rapides suppose l'absence de modérateur. Il devient nécessaire d'utiliser un caloporteur transparent aux neutrons. De par leur faible densité, certains gaz répondent particulièrement à ce critère. L'hélium qui est inerte chimiquement et qui s'active peu sous flux neutronique est le caloporteur envisagé pour les RNR-G. Cependant, un gaz n'évacue pas correctement la chaleur à cause de la faible densité qui le caractérise. Il faudra donc travailler sous haute pression (7 MPa) [Gar07]. La figure I.3 est un schéma du principe de fonctionnement du RNR-G.

Les neutrons rapides permettent surtout de mieux valoriser la matière première en permettant de consommer l'^{238}U, isotope fertile[3]. Ainsi, il est envisageable de se passer de l'étape d'enrichissement en ^{235}U. Cette option est intéressante sur le long terme étant donné que les gisements d'uranium ne sont pas inépuisables et que la France doit s'approvisionner à l'étranger. L'objectif visé est de consommer 50% à 70% de l'uranium naturel contre seulement 1% actuellement [DEN06].
La consommation de l'^{238}U passe par la capture neutronique et la chaîne de décroissance suivantes :

$$\begin{aligned}
{}^{238}_{92}U \;+\; {}^{1}_{0}n \;&\rightarrow\; {}^{239}_{92}U^{*} \\
{}^{239}_{92}U^{*} \;&\rightarrow\; {}^{239}_{93}Np^{*} \;+\; e^{-} \;+\; \bar{\nu}_e \\
{}^{239}_{93}Np^{*} \;&\rightarrow\; {}^{239}_{94}Pu\;(fissile) \;+\; e^{-} \;+\; \bar{\nu}_e,
\end{aligned}$$

où les désintégrations β se déroulent sur des périodes de 23,5 minutes et 2,35 jours, pour la première et la deuxième respectivement. Cependant, la consommation de l'^{238}U par transmutation en ^{239}Pu et la fission de ce dernier au cours d'une réaction en chaîne entretenue n'est possible qu'en choisissant une énergie des neutrons suffisante pour avoir des rapports de sections efficaces de capture et de fission suffisants. En effet, le nombre de neutrons émis par fission du ^{239}Pu étant relativement constant avec l'énergie des neutrons,

3. *i.e.* qui donne un noyau fissile par capture neutronique et désintégration(s) successive(s)

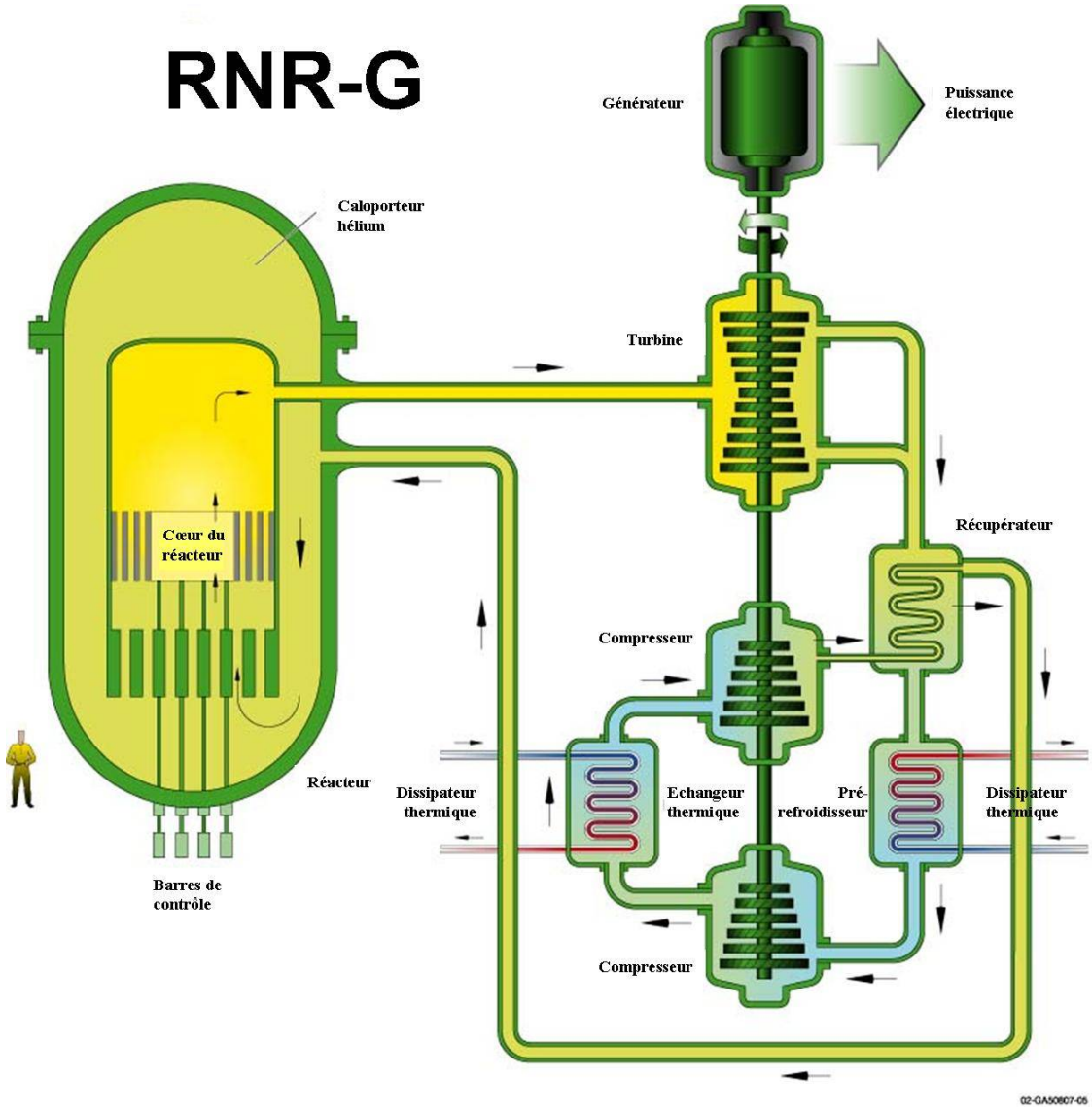


FIGURE I.3 – *Schéma du principe de fonctionnement du RNR-G [For02]*

il faut se placer à l'énergie qui optimise l'utilisation des neutrons en minimisant les pertes neutroniques (captures stériles) vis-à-vis de leur utilisation dans la réaction en chaîne. La figure I.4 représente les sections efficaces de capture et de fission pour les noyaux ^{238}U et ^{239}Pu en fonction de l'énergie du neutron incident [NEA10].

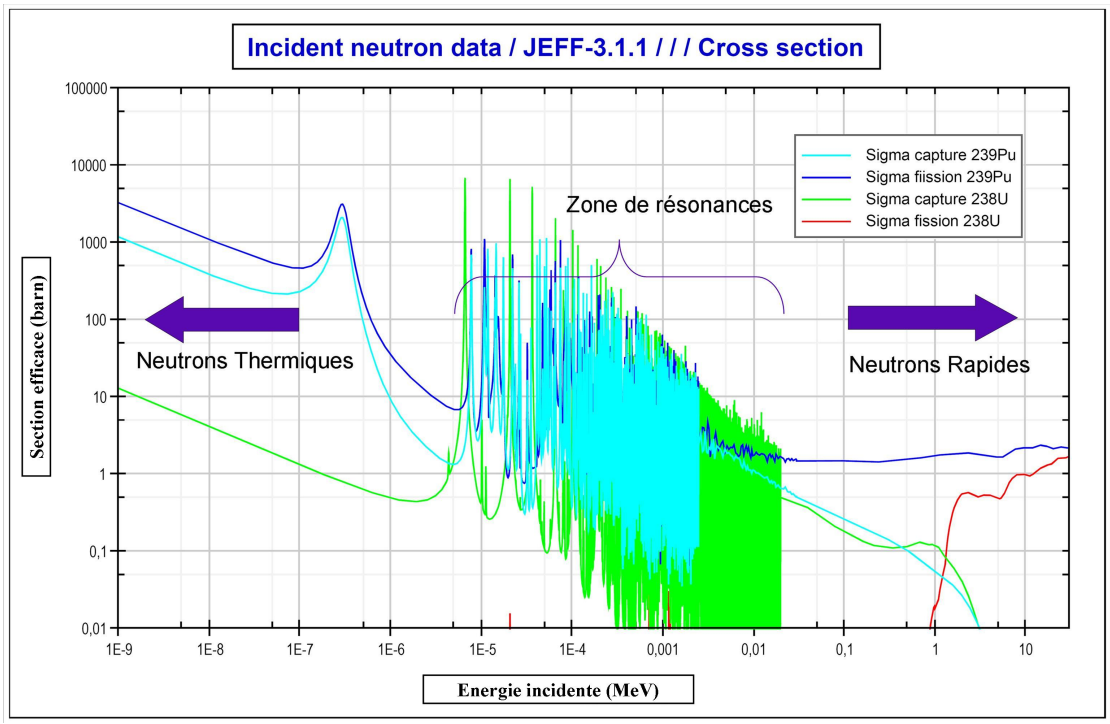


FIGURE I.4 – *Sections efficaces de capture et de fission des noyaux ^{238}U et ^{239}Pu en fonction de l'énergie du neutron incident [NEA10].*

Comme nous pouvons le voir sur cette figure, se placer au niveau des neutrons thermiques ne permettrait pas d'entretenir la réaction en chaîne. En effet, les sections efficaces de capture et de fission du ^{239}Pu sont largement au-dessus de la section efficace de capture de l'^{238}U (supérieure d'un facteur 100). Par conséquent, la consommation du ^{239}Pu serait bien plus rapide que la régénération en matière fissile.
Enfin, utiliser un spectre de neutrons rapides impose de travailler à densité élevée de matière fissile ainsi qu'à flux neutronique important, notamment du fait des sections efficaces jusqu'à 100 fois inférieures à celles d'un spectre thermique [DEN06].

2.3 Les produits de fission du ^{239}Pu

2.3.a Généralités

La fission d'un noyau de ^{239}Pu conduit généralement à deux noyaux. Dans les conditions réacteurs, ces produits de fission sont le plus souvent de taille inégale. En effet, comme le montre la figure I.5, la répartition en masse des produits de fissions du ^{239}Pu suit une courbe présentant deux maxima autour des masses atomiques respectivement voisines de 100 et 135 nucléons. On retrouvera la même forme de répartition dans le cas de l'^{238}U. Du fait d'un excédent de neutrons hérité du noyau fissile, les produits de fission sont émetteurs β.

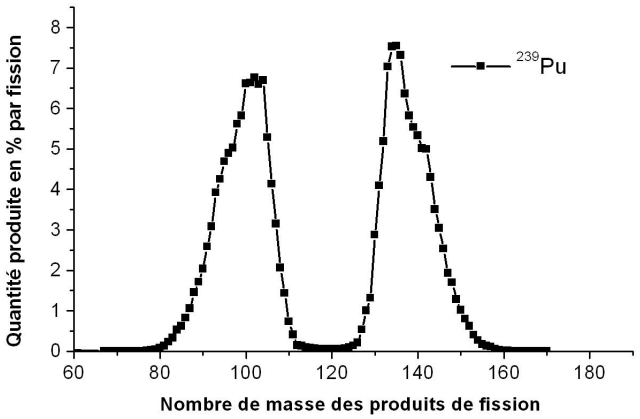


FIGURE I.5 – *Répartition en masse des produits de fission du $^{239}_{94}$Pu par des neutrons rapides [Nic08]*

Il est possible de classer les produits de fission en 3 groupes en fonction de leur comportement dans le combustible. Le premier groupe concerne les éléments solubles dans le combustible. Le deuxième regroupe les éléments formant des précipités (Cs, Mo, Pd, Ag, Cd, par exemple) tandis que le troisième groupe contient les gaz de fission (Kr, Xe) et les autres éléments volatils (I, Br, Cl, par exemple). Cette dernière famille a fait l'objet de la majorité des études de comportement des éléments puisque leur volatilité les rend susceptibles d'être les premiers relâchés.
Le tableau I.4 récapitule quelques uns des principaux produits de fission par neutrons rapides (abondance relative cumulée supérieure à 5% par fission) du ^{239}Pu [Nic08]. Les valeurs d'abondance des différents isotopes ont été sommées dans un souci de commodité et données en pourcentage par fission. Ces valeurs tiennent compte des décroissances radioactives.

Noyau	Abondance cumulée (%)
Mo	5,82 ± 0,13
Tc	5,82 ± 0,13
Ru	10,72 ± 0,40
I	18,6 ± 0,8
Xe	16,77 ± 0,84
Cs	6,35 ± 0,12
Ba	5,303 ± 0,074
La	5,324 ± 0,075
Ce	8,51 ± 0,22
Nd	5,52 ± 0,09

TABLE I.4 – *Principaux produits de fission du ^{239}Pu par neutrons rapides [Nic08]. La valeur d'abondance est donnée en pourcentage par fission.*

Comme nous pouvons le constater dans ce tableau, le xénon est produit en abondance. Selon son état physique, cet élément est susceptible de modifier les propriétés du combustible.

2.3.b Etat physique du xénon dans le combustible UO_2

Le xénon étant un gaz rare, sa configuration électronique rend la formation de composés binaires ou tertiaires peu probable. Associée à son rayon atomique important, environ égal à 0.19 nm, cette propriété rend le xénon peu soluble dans les solides. En effet, il n'y a pas de substitution possible sans déformation de la maille dans la plupart des matériaux cristallins. Par conséquent, l'agrégation des atomes de xénon sous forme de complexes défaut(s)-Xe voire même sous formes de bulles est envisageable.
Le principal problème lié à la formation de bulles est son effet néfaste sur les performances du combustible. Premièrement, les bulles accélèrent la dé-cohésion de certains joints de grains par le phénomène de gonflement entraînant l'apparition de fissures dans le combustible, le long de ces dé-cohésions [Pet96]. Deuxièmement, le gaz étant peu conducteur thermique, il peut aussi induire une baisse de la conductivité thermique entre le caloporteur et le combustible et ainsi diminuer l'efficacité du transfert de chaleur [Pet96]. De plus, en réduisant cette efficacité, le xénon entraînera une chute du rendement du réacteur et conduira à un échauffement dangereux du combustible.

Dans le combustible nucléaire UO_2, la formation de bulles nanométriques de Xe a été observée sur des échantillons implantés, notamment par microscopie électronique à transmission. Ces bulles ont fait l'objet d'études en spectroscopie d'absorption des rayons X. Les travaux de Martin *et al.* [Gar06, Mar08] ont, par exemple, mis en évidence que des bulles se forment dès l'implantation à la fluence de 10^{17} cm^{-2} soit 8% atomique à 140 nm de profondeur. Elles sont surpressurisées dès 600°C. A plus haute température

(de 800 à 1500°C), les bulles dont les tailles varient de 1 à 10 nm, voient leur dimension augmenter et leur pression interne diminuer. Ces auteurs ont expliqués ces deux phénomènes comme étant la conséquence d'une croissance des bulles, de l'absorption de lacunes par ces dernières pour atteindre l'équilibre et d'un réarrangement des atomes d'oxygène de la matrice afin de diminuer les contraintes. En effet, de nombreuses études effectuées par Chernikov et al. [Kan92, Che88a] ont montré que l'implantation de gaz rare dans un matériau faisait diminuer la concentration en lacunes dans la zone implantée. Par conséquent, à l'équilibre thermodynamique, si le nombre de lacunes thermiques accessibles est insuffisant pour réduire la pression interne des bulles, ces dernières resteront en surpression en l'absence de toute autre source de lacunes à proximité.

2.4 Nature et géométrie du combustible pour les RNR-G

2.4.a Combustible mixte uranium/plutonium

Dans ces nouveaux réacteurs, le combustible envisagé est soit un nitrure (U,Pu)N, soit un carbure (U,Pu)C mixte d'uranium et de plutonium [Gar07, Pel07]. Le tableau I.5 résume les principales caractéristiques de différents matériaux combustibles.

Matériau combustible	(U,Pu)*O_2	(U,Pu)C	(U,Pu)N
T_{fusion} (°C)	2730	2305	2720**
conductivité thermique à 1 000°C (W/m·K)	2,1	12,8	13,5
coefficient de dilatation thermique moyenne de 20 à 1 000°C (10^{-6}/K)	12,5	12,4	10

TABLE I.5 – *Caractéristiques de différents matériaux combustibles [Pel07]. *Pour 20% de Pu. **Décomposition partielle possible dès 1750° C.*

Nous constatons que ces combustibles, de par leur stabilité à haute température ($T_{fusion} \geq 2000$°C) ainsi que leur conductivité thermique importante, possèdent les caractéristiques nécessaires à un fonctionnement en RNR-G. Au regard de ce tableau, le nitrure semble présenter de meilleures caractéristiques par rapport au carbure. Notons une possible décomposition partielle du nitrure en fonction de la pression partielle. L'utilisation du nitrure nécessiterait également un enrichissement en ^{15}N à hauteur de 50% minimum [DEN06], ce dernier étant moins absorbant que l'^{14}N, pour limiter la réaction de type (n,α). En effet, cette réaction qui conduit à la formation d'hélium est problématique car la présence d'hélium dans le combustible réduit ses performances en abaissant le transfert de chaleur.
D'autre part, cet enrichissement en ^{15}N limitera le problème de la radiotoxicité potentielle des déchets lié au ^{14}C, formé par la réaction

$$ {}^{14}_{7}N \; + \; {}^{1}_{0}n \; \rightarrow \; {}^{14}_{6}C^{*} \; + \; {}^{0}_{1}p \; . $$

Du point de vue du développement durable, les nitrures sont plus aisément recyclables et revalorisables que les carbures [Wes06]. Leur dissolution dans l'acide nitrique est favorisée [Ana96], cette voie étant notamment employée dans les actuels procédés de recyclage du combustible. Certains auteurs proposent même de nitrurer les carbures afin de faciliter leur retraitement [Ana96].

La mise en place industrielle des réacteurs RNR-G doit être réalisable à partir de 2040. Les programmes de recherche menés actuellement sur la génération IV, et plus particulièrement sur les RNR-G, sont indispensables à l'obtention de données utiles à la réalisation d'un prototype prévu courant 2020. Ces recherches devront notamment résoudre les problèmes inhérents au choix et à la géométrie de l'assemblage combustible.

2.4.b Géométrie du combustible

Actuellement, deux concepts de référence du combustible ont été définis par le CEA comme le montre la figure I.6. Le premier concept adopte des plaques alvéolées contenant les pastilles de combustible, et le second des aiguilles organisées en faisceau. Dans les deux cas, le combustible est enrobé par une matrice inerte voire éventuellement d'un revêtement métallique supplémentaire à l'interface (cf partie 3.2), servant au confinement des produits de fission et au transfert thermique entre le combustible et le gaz caloporteur. De plus, un espace libre entre le combustible et la matrice d'enrobage est prévu afin de recevoir les gaz de fission. Le choix de la matrice inerte fait actuellement l'objet d'un effort important de recherche.

3 Matériaux d'enrobage du combustible

3.1 Caractéristiques nécessaires

Dans le cas du RNR-G, il est important d'accentuer le travail de Recherche & Développement vis-à-vis des matériaux inertes envisagés. En effet, les propriétés de ces matériaux doivent répondrent à de nombreux critères [DEN06] tels que :

- une transparence neutronique importante afin de limiter la capture (perte) et la diffusion (ralentissement) des neutrons,
- une perméabilité minimale voire nulle aux produits de fission pour limiter leur relâchement (critère de confinement) et faciliter le retraitement,
- un potentiel de résistance aux dommages d'irradiation conséquent (produits de fission, neutrons rapides) dans le but de conserver l'intégrité de l'assemblage combustible au cours de toute la durée de son utilisation en réacteur,
- une bonne stabilité chimique à haute température (réfractaire, inerte vis-à-vis du combustible et des impuretés du gaz caloporteur),
- une grande conductivité thermique facilitant le transfert de chaleur du combustible au caloporteur,
- une faible déformation à la chaleur et une bonne résistance aux contraintes mécaniques dans l'assemblage combustible,

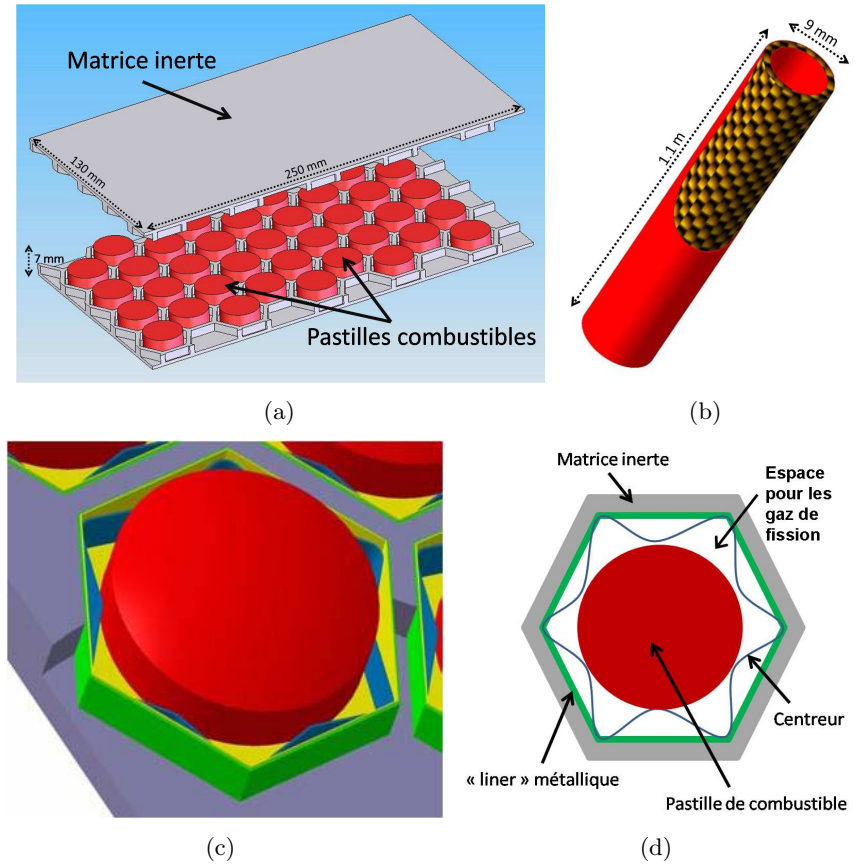


FIGURE I.6 – *Plaque (a) et aiguille (b) des différents concepts de géométrie combustible telles qu'envisagées par le CEA pour le RNR-G. Zoom (c) et représentation schématique (d) d'une alvéole du concept à plaque.*

– et une minimisation de la production de déchets radioactifs au travers d'une activité post-irradiatoire faible et d'une retraitabilité facilitée (recyclage aisé).

Rappelons que dans le cas du RNR-G, les conditions de température et de flux neutronique sont sévères. En effet, ce réacteur devrait fonctionner à une température élevée, *i.e.* 1000 à 1200°C en fonctionnement normal au niveau du cœur, et jusqu'à 1600°C voire plus en fonctionnement incidentel et accidentel. Le flux neutronique est important car il devrait atteindre les 10^{27} m^{-2}. Le choix concernant les matrices inertes s'est naturellement porté sur les carbures et les nitrures car cette classe de matériaux offre un potentiel intéressant vis-à-vis des nombreux critères énoncés précédemment.

3.2 Les céramiques réfractaires

Cinq céramiques ont été retenues comme pouvant être utilisées en tant que matrice de confinement du combustible : le carbure de silicium (SiC), le nitrure et le carbure de zirconium (respectivement ZrN et ZrC) ainsi que le nitrure et le carbure de titane (res-

pectivement TiN et TiC) [CEAb]. Un récapitulatif des principales propriétés physiques, mécaniques et thermiques de ces nitrures et carbures est donné au tableau I.6 suivant.

Matériaux	Module d'Young (GPa)	Dureté Vickers (GPa)	Masse volumique théorique ($g.cm^{-3}$)
SiC	441-475	24,5-28,2	3,2
ZrC	350-440	25,9	6,59
TiC	410-510	28-35	4,91
ZrN	397	15.8	7,32
TiN	251	18-21	5,39

Matériaux	Température de fusion (° C)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Coefficient de dilatation linéaire ($10^{-6}/°C$)
SiC	2545	25,5-41	3,8-5,12
ZrC	3420	20,5	6,7
TiC	3067	21	7,4
ZrN	2980	20,5	7,24
TiN	2950	19,2	9,35

TABLE I.6 – *Principales propriétés mécaniques, physiques et thermiques des nitrures et carbures envisagés comme matrice inerte [Pie96].*

Ces céramiques possèdent une température de fusion élevée, une bonne transparence aux neutrons ainsi qu'une conduction thermique importante. Cependant, sous forme monolithique, ces matériaux possèdent une dureté élevée comme le montre leur module d'Young et leur dureté Vickers donnés au tableau I.6, ce qui implique souvent une faible résistance à la déformation. Ce point peut être rédhibitoire lors d'une utilisation en réacteur. Afin de pallier ce problème, une nanostructuration des matériaux est envisagée par le CEA. L'utilisation de nanograins, l'incorporation de nanotubes ou de nanofibres sont en effet susceptibles d'améliorer les propriétés mécaniques. Aussi, le CEA s'est orienté vers les céramiques composites, à savoir possédant une nanostructure fibrée comme le SiC-SiC$_f$, précédemment employé pour des applications aéronautiques.
Si l'utilisation de telles céramiques composites améliore grandement le comportement mécanique notamment vis-à-vis de la déformation, elle implique une très forte perméabilité aux produits de fissions volatils par rapport aux céramiques monolithiques. L'emploi de barrières (« liner ») métalliques intercalées aux différentes interfaces (combustible/céramique et céramique/caloporteur) permettrait de compenser cette perméabilité accrue, au détriment de la stabilité chimique à haute température, le « liner » pouvant interagir chimiquement avec le combustible, la matrice composite et les impuretés du caloporteur. Par ailleurs, cette option complique la fabrication des assemblages. Par conséquent, le choix de la matrice inerte et de sa structuration devra être un compromis entre tous les besoins inhérents à une utilisation en réacteurs. Le choix actuel du CEA

n'est donc pas définitif. D'autres matériaux, comme le nitrure de titane par exemple, sont également étudiés en remplacement éventuel du carbure de silicium qui présente par exemple, une température de fusion relativement basse (cf.tableau I.6).

3.3 Le nitrure de titane

Le nitrure de titane possède une structure cubique face centrée (groupe d'espace 225/Fm$\bar{3}$m, paramètre de maille égal à 0,424 nm). Il fait partie de la classe des nitrures de types interstitiels, c'est-à-dire que les atomes d'azote occupent préférentiellement les sites interstitiels octaédriques du cristal métallique (le titane ici). Cette structure, à savoir δ-TiN, est stable aux hautes températures (T_{fusion}=2950°C) comme le montre le diagramme de phase fourni en figure I.7.

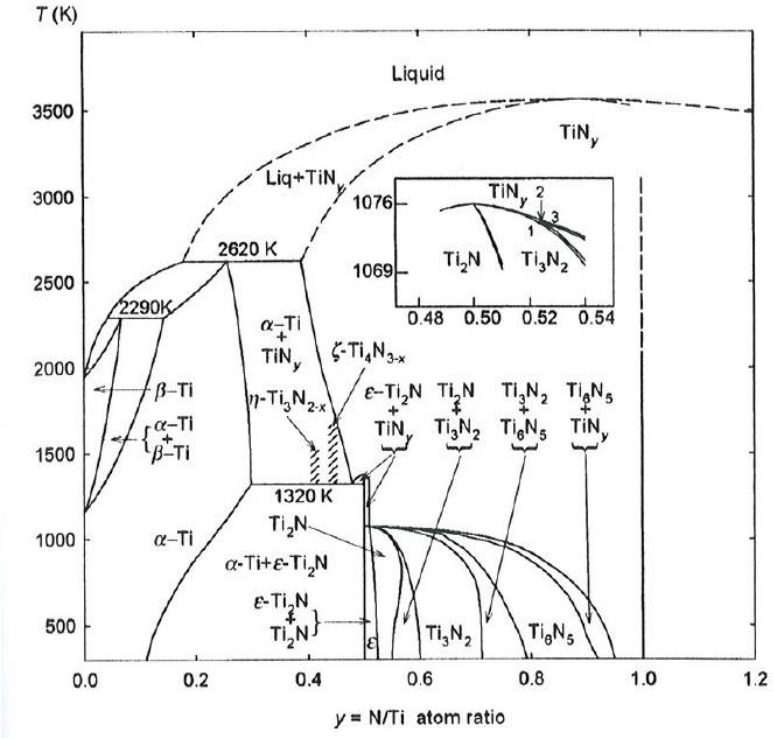


FIGURE I.7 – *Diagramme de phase du nitrure de titane. D'après [Gus01].*

Il est également stable pour une stœchiométrie comprise entre 0.6 et 1.2 [Hul00]. Cette stabilité structurale pour des taux de lacunes importants est particulièrement intéressante vis-à-vis de l'application visée. En effet, il est raisonnable d'attendre une grande stabilité de ce matériau sous irradiation du fait de la conservation de la structure sur une large gamme de composition et pour un fort taux de lacunes.
En-dessous d'une telle stœchiométrie, la structure cristalline sera hexagonale (cf.tableau I.7). Une représentation de la structure cristalline du TiN est donnée à la figure I.8.

Phase	Structure
θ-Ti_2N	hexagonale
η-Ti_3N_{2-x}	rhomboédrique
ζ-Ti_4N_{3-x}	rhomboédrique
δ'-$TiN_{0.5}$	hexagonale
δ-TiN_{1-x}	cubique face centrée

TABLE I.7 – *Phases et structures connues de TiN [Pie96]*

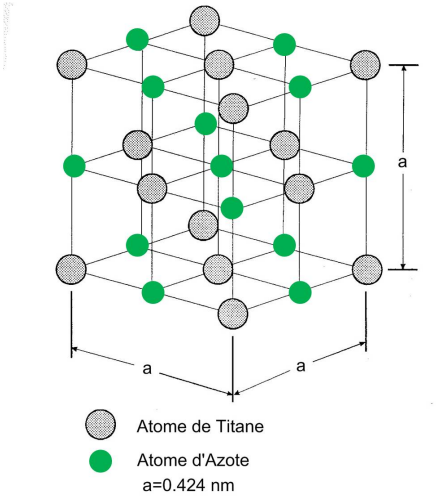


FIGURE I.8 – *Structure cristalline de δ-TiN.*

De par sa structure cristalline isomorphe avec TiC et TiO [Pie96], et la proximité des rayons atomiques entre carbone, azote et oxygène, δ-TiN se présente souvent sous la forme d'un cristal mixte Ti(C,N,O), le carbone et l'oxygène se substituant à l'azote sous différentes proportions. Ainsi, lors de l'utilisation en réacteur du nitrure de titane, l'oxygène présent dans le caloporteur He pourrait se substituer à l'azote par un phénomène d'oxydation, modifiant par la même la nature et les propriétés de la matrice d'enrobage. Ce point a fait l'objet d'une attention particulière au cours de ce travail (cf. Chapitre III).

4 Etudes antérieures du comportement du Xe dans les matériaux

4.1 Comportement des bulles de Xe dans UO_2

Si la formation de bulles de xénon a été maintes fois observée expérimentalement dans le combustible nucléaire UO_2, la mobilité de ces bulles reste encore mal comprise. Les nombreux modèles présents dans la littérature s'accordent toutefois sur un point : le rôle majeur des défauts de types lacunaires.
La mise en équilibre de bulles en surpression tout comme la mobilité des bulles une fois cet équilibre atteint, vont ainsi dépendre de l'apport de lacunes par le matériau environnant. Deux cas distincts sont alors envisageables selon que l'apport de lacunes est isotrope ou anisotrope (proximité d'une source de lacunes).

4.1.a Croissance et migration de bulles de gaz

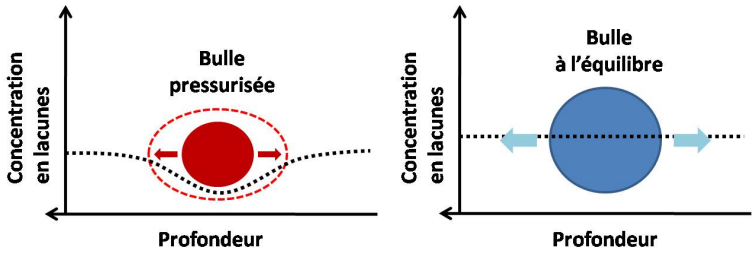
Apport isotrope de lacunes

Une fois les lacunes thermiques capturées, la croissance de bulles en surpression n'interviendra que selon deux modes d'apport de lacunes : la création d'une paire de Frenkel, *i.e.* interstitiel-lacune, ou auprès des défauts cristallins étendus comme les dislocations. En réalité, la création de tels types de défauts, en plus de la quantité due à l'équilibre thermodynamique (température donnée), sera largement minoritaire du fait du coût énergétique trop élevé (hors irradiation). La mise à l'équilibre ne sera donc pas permise par la capture de lacunes en l'absence d'un important apport extérieur de lacunes.
Deux mécanismes sont généralement mentionnés pour décrire le phénomène de croissance des bulles dans de telles conditions :

- le premier est le processus dit de migration et coalescence, où la bulle va se déplacer dans son ensemble jusqu'à en rencontrer une seconde pour coalescer. Ce processus va conduire à la disparition des petites bulles au bénéfice des plus grosses afin de réduire la surface des interfaces matériau-bulle de gaz.
- le deuxième mécanisme est la maturation d'Oswald, qui consiste en la remise en solution [4] puis la réabsorption des atomes de gaz présents dans les bulles. Ce phénomène nécessite une solubilité assez importante du gaz formant les bulles dans la matrice pour permettre une re-dissolution. Il faut également noter que la présence d'une surpression des bulles inhibe la maturation d'Oswald car une bulle en surpression ne peut pas accepter un nouvel atome de gaz. En effet, ce nouvel atome augmenterait la pression interne de la bulle, ce qui accentuerait le déséquilibre.

Dans les deux cas, la bulle en surpression va croître jusqu'à atteindre l'équilibre de manière isotrope (cf. figure I.9(a)). Une fois l'équilibre atteint, les bulles vont migrer au cours de mouvements browniens, c'est à dire équiprobables dans toutes les directions, comme les échanges de lacunes (cf. figure I.9(b)).

4. Peu comprise à ce jour, débat encore ouvert



(a) Croissance (b) Migration

FIGURE I.9 – *Schémas à une dimension de croissance (flèches rouges) et de migration (flèches bleues) des bulles sous pression (a) et à l'équilibre (b), éloignées des surfaces libres. La ligne pointillée noire représente la concentration en lacunes.*

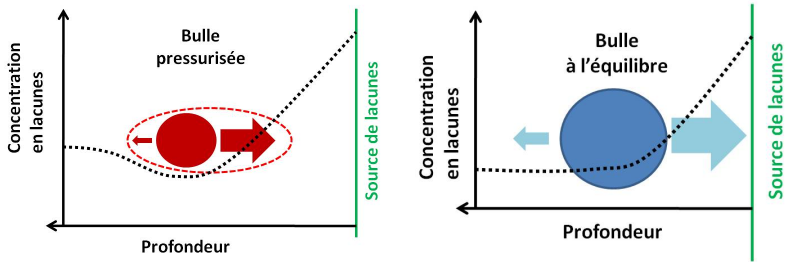
Apport anisotrope de lacunes

La proximité d'un gradient de lacunes, induit un apport dirigé de lacunes agissant comme une brisure de symétrie, un déséquilibre dans cet apport. On parle généralement de source (« donneur ») pour un surplus de lacunes et de puits (« accepteur ») pour un déficit de lacunes. La conséquence immédiate est de provoquer une croissance et un mouvement dirigés des bulles de gaz.

Ainsi, les bulles en surpression vont majoritairement capter les lacunes provenant de la source et croître en direction de celle-ci afin d'atteindre l'équilibre.Une fois à l'équilibre, deux possibilités sont envisageables :

- lorsque le gradient de lacunes n'est plus maintenu, le mouvement redevient équiprobable dans toutes les directions donc brownien puisque l'échange de lacunes redevient isotrope (cf. figure I.9(b)).
- si cet apport anisotrope est maintenu, le mouvement des bulles à l'équilibre restera dirigé vers les fortes concentration en lacunes (figure I.10(b)). Un tel mouvement est généralement appelé transport ou diffusion dirigée. Lorsque la bulle capte une lacune, elle la transmet derrière elle et se faisant, avance d'un pas équivalent au pas de lacune, c'est-à-dire le paramètre de maille du matériau. Il faut cependant distinguer deux cas selon que le gradient de lacunes en question se trouve hors équilibre thermodynamique (présence d'un flux de lacunes de la source vers le puits) ou dans un tel équilibre (absence d'un flux de lacunes).
  Dans le premier cas, on parlera de « vent de lacunes » [Phi85], les bulles remontant « sous le vent » vers la source de lacunes. Ce type de mouvement dirigé peut par exemple être la conséquence de la présence d'une couche adjacente de bulles en surpression agissant comme un puits de lacunes [Eva94, Eva95, Eva96a, Eva96b, Eva04a, Eva04b] ou d'une concentration anisotrope de défauts lacunaires (dégâts d'irradiation, trempe).
  Dans le second cas, les échanges de lacunes entre les bulles et le matériau se feront

également dans la direction privilégiée dans de fortes concentrations en lacunes. En effet, à probabilité de capture égale, la bulles se déplacera en moyenne vers le surplus de lacunes. Ce type de migration est la plupart du temps la conséquence d'un gradient thermique ou de contraintes [Ola76] .



(a) Croissance (b) Migration

FIGURE I.10 – *Schémas à une dimension de croissance (flèches rouges) et de migration (flèches bleues) des bulles proches d'une source de lacune sous pression (a) et à l'équilibre lorsque le gradient de lacunes est maintenu (b). La ligne pointillée noire représente la concentration en lacunes.*

4.1.b Mécanismes atomiques de migration des bulles de gaz

Les mécanismes atomiques de migration des bulles de gaz sont identiques selon que le mouvement est brownien ou dirigé. En effet, il est possible de considérer le mouvement brownien et le transport dirigé comme une succession de pas atomiques à la différence près, que chaque pas suivant sera, dans le premier cas, équiprobable dans toutes les directions et, dans le second cas, particulièrement probable dans une direction donnée. Ainsi, la distinction entre les deux mécanismes est d'avantage de l'ordre d'une commodité d'usage que d'une différence fondamentale.

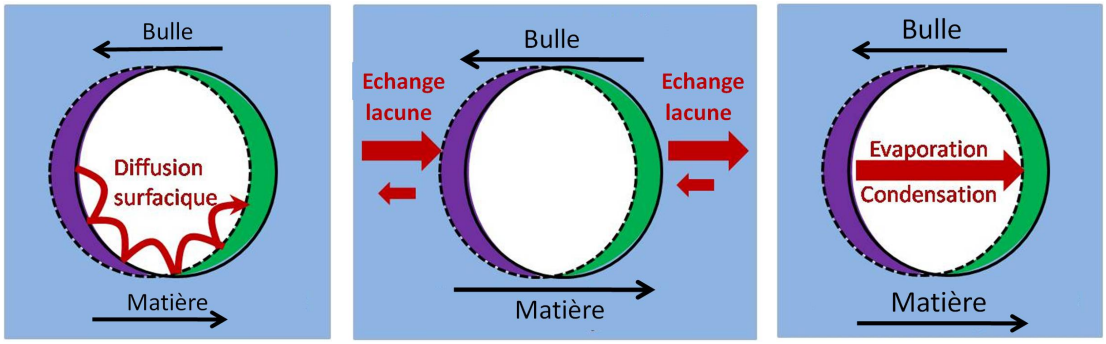
Afin d'appréhender les mécanismes de migration des bulles à l'échelle atomique, il est utile d'introduire la notion de mobilité M_{bulles}. Cette mobilité des bulles peut intervenir selon trois mécanismes distincts (hors redissolution).

Le premier est la diffusion [5] surfacique qui fait intervenir le déplacement d'adatomes, c'est-à-dire les atomes protubérants d'une surface (cf. figure I.11(a)). Il est possible de voir cela comme un « cabotage » des adatomes le long de l'interface bulle/matrice. A chaque pas, la bulle se sera déplacée dans la direction opposée à celle du « cabotage ».

Le deuxième est la diffusion volumique qui met en jeu des déplacements d'atomes dans la matrice par diffusion interstitielle. Il est possible d'appréhender ce phénomène en considérant un échange de lacune de manière anisotrope (voir figure I.11(b)), ce qui est le cas à chaque pas du mouvement qu'il soit brownien ou dirigé. Par conséquent, l'apport de matière n'est pas isotrope à chaque pas, d'où le mouvement de la bulle dans la direction d'arrivée de la lacune.

5. au sens large du terme

Enfin, le dernier mode possible est la diffusion en phase vapeur (évaporation / condensation) des atomes du matériau au travers de la bulle (figure I.11(c)). Notons que ce type de mécanisme est important dans le cas particulier d'un gradient thermique, l'évaporation/condensation se faisant de la zone chaude vers la zone froide. Par ailleurs, il est peu probable dans le cas de bulles de gaz hors équilibre (fortement préssurisées), puisque cela consiste à ajouter un atome supplémentaire au sein d'un système qui en possède déja « trop » vis-à-vis de l'équilibre thermodynamique.



(a) (b) (c)

FIGURE I.11 – *Représentations schématiques des diffusions surfacique (a), volumique (b) et par phase vapeur (c) responsables de la migration d'une bulle de gaz se déplaçant ici d'un pas atomique de droite à gauche. Dans les trois cas, il y a départ de la matière se trouvant à l'avant de la bulle (en violet) et arrivée de matière en arrière (en vert).*

La mobilité est à la fois définie pour la diffusion et le transport dirigé des bulles. Dans le cas de le diffusion, la mobilité est donnés par la relation :

$$M_{bulles} = \frac{D_{bulles}}{kT}, \tag{4.1}$$

où D_{bulles} est le coefficient de diffusion associé au mécanisme atomique considéré.

Selon Marochov [Mar87], Evans [Eva94] et Olander [Ola76], le coefficient de la diffusion des bulles contrôlée par la diffusion surfacique peut être donnée par l'équation suivante :

$$D_{bulles}^{Surfacique} = \left(\frac{3}{2\pi}\right)\left(\frac{a}{r}\right)^4 D_{Surfacique}. \tag{4.2}$$

a est le pas moyen à chaque déplacement (généralement pris égal au paramètre de maille), r le rayon de la bulle. $D_{Surfacique}$ est le coefficient de diffusion surfacique du matériau considéré. Dans le combustible UO_2, il est généralement pris égal au coefficient de diffusion d'une molécule UO_2 à la surface du matériau.

De plus, selon Evans [Eva94], l'équation régissant le coefficient de la diffusion des

bulles par le processus de diffusion volumique est :

$$D_{bulles}^{Volumique} = \left(\frac{\Omega}{\pi}\right)\left(\frac{1}{r}\right)^3 D_{Volumique}. \tag{4.3}$$

r est le rayon de la bulle et Ω est le volume atomique (généralement pris égal à $\frac{3}{4}a^3$). $D_{Volumique}$ est le coefficient de diffusion volumique des constituants du matériau considéré. Dans UO_2, il s'agit généralement du coefficient de diffusion d'une trilacune mixte (une lacune d'uranium et deux lacunes d'oxygène).

Dans le cas du transport dirigé, la mobilité de bulles de gaz [Ola76] introduit le concept de force comme source de ce mouvement. Cela traduit le fait que les échanges de matière ne se font plus de manière isotrope mais anisotrope, c'est-à-dire comme soumis à une force (brisure de symétrie).
La mobilité M_{bulles} est ensuite définie à partir de la vitesse V_{bulles} atteinte lorsque cette force F_{bulles} est appliquée. Elle est donnée par la relation :

$$V_{bulles} = M_{bulles}F_{bulles}, \tag{4.4}$$

La mobilité ainsi définie peut être reliée au coefficient de diffusion (volumique ou surfacique) des bulles par la relation (4.1). En associant les deux équations (4.4) et (4.1), nous obtenons finalement la relation dite de Nernst-Einstein suivante :

$$V_{bulles} = \frac{D_{bulles}F_{bulles}}{kT}. \tag{4.5}$$

Finalement, le lien étroit entre diffusion et transport est matérialisé par l'application de la force de transport.

Concernant les propriétés de diffusion de TiN vis-à-vis des produits de fission, peu d'études existent dans la littérature. Il est cependant possible de trouver quelques travaux autour du comportement du Xe dans le nitrure de titane.

4.2 Xenon dans le nitrure de titane

Dans le nitrure de titane, la formation de bulles de Xe a notamment été observée par Weber et al. [Web90] après implantation ionique du Xe dans un film Ti/TiN. La formation de ces bulles de xénon s'est située à l'interface Ti/TiN, aucune bulle n'a été observée dans les grains même de TiN. Le mécanisme conduisant à la mobilité des bulles depuis l'intérieur des grains de TiN à l'interface Ti/TiN, n'a pas été mis en évidence. D'après ces auteurs, la limite d'agrégation du Xe serait inférieure à 0,5 % atomique dans TiN tandis qu'au delà de 7 % atomique, la présence de bulles aurait provoquée la destruction de la couche de TiN.

Gavarini et al. [Gav07] ont étudié le comportement thermique du Xe implanté en subsurface (profondeur moyenne de 150 nm) à hauteur de 0,3 % atomique dans du TiN monolithique obtenu par frittage sous presse à chaud. Ils ont essentiellement observé un

transport général du Xe intragranulaire vers la surface sur une gamme de températures allant de 1400 à 1650°C. La formation de bulles intragranulaires a été supposée mais non observée. Ce transport a été interprété comme étant la composante de migration non brownienne de bulles de Xe soumises à un gradient de lacunes thermiques depuis la surface. Néanmoins, des écarts au modèle, probablement dus à l'influence d'autres forces de transport sur la mobilité du xénon, ont été mis en évidence.

5 Rôle de la microstructure sur la diffusion

Largement utilisé pour ses propriétés mécaniques notamment dans la fabrication d'outils de découpe et d'abrasion [Rus04], le TiN a aussi été l'objet de nombreuses études en micro-électronique comme barrière de diffusion entre des métaux dans des structures en couches minces [Gao04, Che03, Män90, Mor02, Par96, Shi04, Wan01] en raison de sa faible résistivité électrique. Parmi les nombreuses études publiées sur TiN, certaines ont mis en avant une corrélation entre la microstructure et les propriétés de résistance à la diffusion d'éléments comme le cuivre et le silicium. Néanmoins, la plupart de ces études ne traitent que du rôle des joints de grains et de leur structure. En effet, les joints de grains sont réputés pour être des « court-circuits » pour la diffusion d'espèce par rapport à la diffusion intragranulaire. A notre connaissance, dans TiN, peu d'études ont porté sur le rôle de la structure et de la microstructure des grains vis-à-vis des propriétés de diffusion intragranulaire d'espèces atomiques comme le xénon.
Parmi les rares études traitant de la diffusion intragranulaire dans divers matériaux, nous pouvons citer Manova *et al.* [Man07] qui ont observé que la taille des grains pouvait avoir une incidence sur la diffusion intragranulaire de l'azote au cours de la nitruration d'aciers inoxydables austéniques : plus les grains sont gros, plus lente est la diffusion. Ce phénomène, encore mal compris, pourrait, selon Manova [Man07], être la conséquence d'une densité de dislocations (ou d'autres types de défauts) dépendant de la taille des grains.

Dans le combustible UO_2, une corrélation entre la taille des grains et le relâchement des gaz de fission a été de nombreuses fois rapportée dans la littérature [Nog94, Eva95, Eva96a, Une00], sans que cela soit bien compris.Il est également connu que les petits grains permettent aux matériaux de mieux évacuer les défauts générés lors de l'irradiation du fait de leur évacuation par les joints de grains [Pri73, Ros97]. Cet effet peut par ailleurs devenir très important dans le cas de grains nanométriques [Vas01, Wan07]. Le rôle des joints de grains et plus généralement des surfaces libres sur la diffusion intragranulaire d'espèce atomique est cependant encore sujet à débat.
La question posée ici est donc de savoir si les conditions de synthèse, qui influencent grandement la structure finale des céramiques (taille, structure et microstructure par exemple), pourraient jouer un rôle important dans la rétention des produits de fission, cette propriété étant particulièrement importante dans le cadre des matrices d'enrobage du combustible nucléaire.

6 Positionnement de notre étude

Notre étude se place dans le cadre Recherche & Développement d'une problématique majeure des réacteurs du futur : le comportement des gaz de fission dans les matrices de confinement du combustible des réacteurs de génération IV. Ce travail de thèse a pour but principal l'apport de données sur la migration thermique du xénon, un des produits de fission les plus abondants, dans le nitrure de titane, une des matrices inertes envisagées dans le cadre des RNR-G. Au regard de l'état des connaissances actuelles, les conditions de synthèse influencent grandement les résultats des études de comportement thermique d'éléments diffusant dans les matériaux sans que cela soit encore bien compris.
Notre étude va donc porter sur l'effet des conditions de synthèse et plus particulièrement de l'environnement structural du Xe sur son comportement thermique dans le nitrure de titane polycristallin.

Chapitre II

Rôle des conditions de synthèse de TiN sur la migration thermique du Xe

Ce deuxième chapitre sera consacré à l'étude de l'effet des conditions de synthèse sur la migration thermique du xénon dans le nitrure de titane. Dans une première partie, nous décrirons succinctement la méthodologie utilisée avant de traiter plus en détail, dans une deuxième partie, de la préparation des échantillons du frittage à leur implantation en xénon. Dans une troisième partie, nous aborderons les traitements thermiques effectués sur les échantillons, puis, dans une quatrième partie nous nous intéresserons à l'évolution des profils de concentration en profondeur du xénon en fonction de la température et de la durée de recuit, pour différents lots de TiN. Des grandeurs physiques seront extraites de ces profils de concentration en appliquant la loi de Fick (coefficient de diffusion, vitesse de transport, énergie d'activation et relâchement en Xe)

Sommaire

1 Méthodologie 33
2 Préparation des échantillons 34
2.1 Synthèse du TiN par frittage sous presse à chaud 34
2.2 Caractérisation des frittés obtenus 36
2.3 Découpe et polissage 37
2.4 Guérisons des défauts de polissage 39
2.5 Implantation ionique 39
2.6 Guérison des défauts d'implantation 41
3 Traitements thermiques à haute température 42
4 Loi de Fick : méthodologie et rappels théoriques 44
4.1 Extraction des profils de concentration en xénon 44
4.2 Application de la théorie de la diffusion 46

4.2.a Rappels théoriques 46
4.2.b Méthode d'analyse numérique 48
5 Migration thermique du xénon hors oxydation 50
5.1 Rôle du fractionnement du recuit 50
5.2 Comportement général du Xe dans TiN 52
5.3 Evaporation de la surface 52
5.4 Etude des cinétiques de migration 54
5.5 Rôle de la température 57
5.5.a Coefficients de diffusion moyens 58
5.5.b Vitesse moyenne de transport 58
5.6 Rôle des conditions de synthèse 59
5.6.a Influence de la température de frittage 60
5.6.b Influence de la poudre initiale 63
6 Conclusions du chapitre 64

1 Méthodologie

Dans cette étude de l'effet des conditions de synthèse sur la diffusion du xénon dans TiN, le choix d'un protocole expérimental précis a été défini. Ce protocole comprend plusieurs étapes illustrées par la figure II.1.

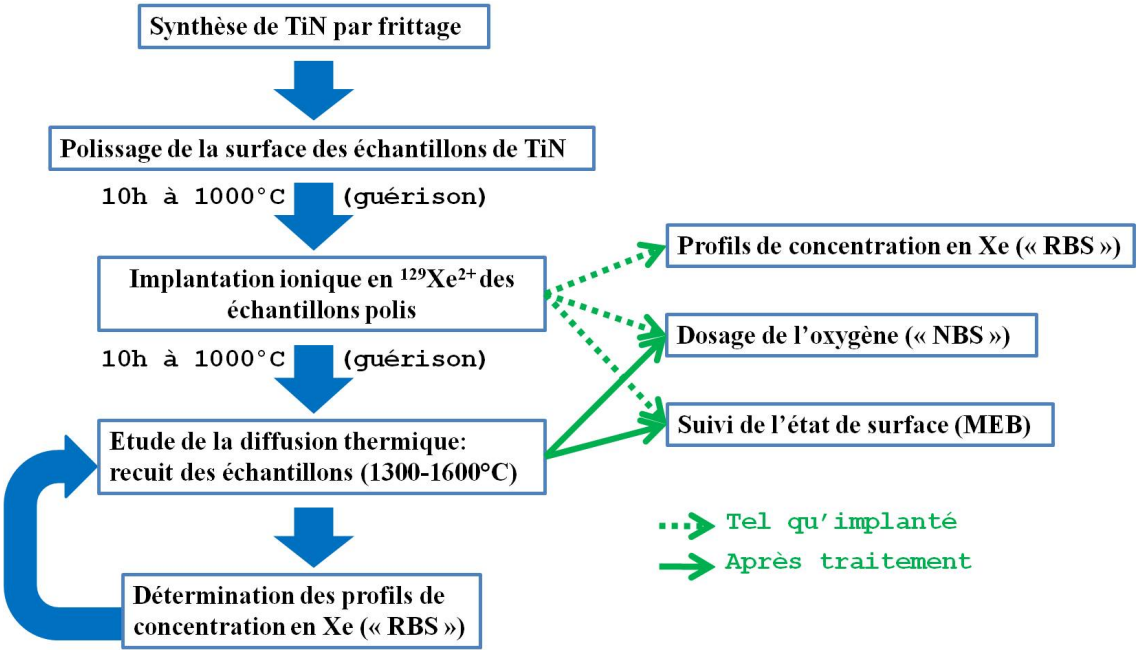


FIGURE II.1 – *Description schématique du protocole mis en place pour étudier le rôle des conditions de synthèse sur la migration thermique du xénon dans le nitrure de titane polycristallin.*

Les différents choix effectués au niveau des conditions de synthèse ont permis l'obtention de plusieurs lots de nitrure de titane polycristallin. Ces derniers se différencient notamment par leur taille de grain après frittage.
Puis, ces lots de TiN sont découpés et polis. Un isotope stable du xénon est implanté dans les échantillons afin de simuler la présence de ce produit de fission. L'avantage de cette technique est la possibilité de maîtriser la quantité de xénon introduite ainsi que la profondeur correspondante.
Des traitements thermiques sont ensuite effectués afin de suivre la diffusion thermique du xénon sur la gamme de température [1300°C ;1600°C]. Rappellons que ces températures correspondent aux conditions incidentelles et accidentelles envisagées au niveau du cœur dans les RNR-G.
L'évolution des profils de xénon au cours des traitements thermiques est suivie par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (« *RBS* », « Rutherford Backscattering Spectrometry »).
En parallèle, des contrôles systématiques de l'état de surface de TiN sont menés en microscopie électronique à balayage (MEB) à chaque étape. De même, le dosage de l'oxygène

est réalisé à l'aide d'analyses par réactions nucléaires (« *NBS* », « *Nuclear Backscattering Spectrometry* »).

Enfin, les grandeurs physiques que sont le coefficient de diffusion, la vitesse de transport et la vitesse de relâchement, ont été extraites de l'évolution des profils de concentration en xénon, pour chaque lot de TiN synthétisé. Le rôle des conditions de synthèse sur les propriétés de rétention du matériau vis-à-vis du xénon a été déterminé en comparant ces grandeurs physiques.

2 Préparation des échantillons

2.1 Synthèse du TiN par frittage sous presse à chaud

L'élaboration de TiN fritté a été effectuée à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA), au sein du groupe MATEIS [1]. Le protocole de frittage employé a été défini par Russias *et al.* [Rus04]. Les différentes étapes de ce processus sont indiquées dans le tableau II.2.

Etapes	Atmosphère	Charge (MPa)	Température ($°C$)
1	vide secondaire	0	$T_{ambiante} \rightarrow 600$
2	argon	$0 \rightarrow 50$	$600 \rightarrow 1050$
3	argon	50	$1050 \rightarrow T_{frittage}$
4	argon	50	$T_{frittage}$ pendant 1h
5	argon	50	$T_{frittage} \rightarrow T_{ambiante}$
6	argon	$50 \rightarrow 0$	$T_{ambiante}$

TABLE II.1 – *Protocole d'élaboration des différents lots de TiN.*

Afin de pouvoir mettre en évidence d'éventuels effets des conditions de synthèse, deux lots de TiN ont été élaborés dans des conditions de températures différentes (1800 et 2000°C) puisque la température de frittage conditionne le grossissement des grains et par conséquent leur taille finale.
Ce phénomène est lié aux processus de synthèse qui font appel à l'agglomération de composés pulvérulents comme le frittage au cours duquel la densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains.

1. Matériaux : Ingénierie et Science

Il est possible de distinguer 3 étapes durant le frittage [BA05] :

1. lors de la première étape, les grains de la poudre initiale restent distincts (voir figure II.2(1)). La soudure des grains s'effectue sans grossissement. Elle passe par la formation de « ponts » qui croîssent en formant les joints de grains. Le volume initial varie peu, il n'y a donc pas de phénomène de retrait et la porosité n'est pas réduite.
2. quand les « ponts » reliant les grains atteignent une dimension d'équilibre, le grossissement des grains débute (voir figure II.2(2)). La porosité ouverte est éliminée au bénéfice de la porosité fermée.
3. la dernière étape commence quand la structure se compose de grains polyédriques soudés et d'une porosité fermée. A ce stade, la croissance granulaire (diffusion superficielle majoritaire) et le densification (diffusion intergranulaire principalement) sont en compétition. Si le grossissement est prépondérant, il se fera au détriment de l'élimination de la porosité fermée. Nous aurons donc une microstructure composée de gros grains ayant une porosité intragranulaire conséquence de l'absorption des pores résiduels par les grains (voir figure II.2(3a)). Au contraire, si le grossissement des grains est limité, la porosité isolée résiduelle coalesce et se concentre aux joints de grains. L'agglomérat sera donc composé de grains plus petits qui présenteront une faible porosité intragranulaire et une forte porosité intergranulaire (cf figure II.2(3b)). Dans les deux cas, le volume est réduit, c'est le phénomène de retrait.

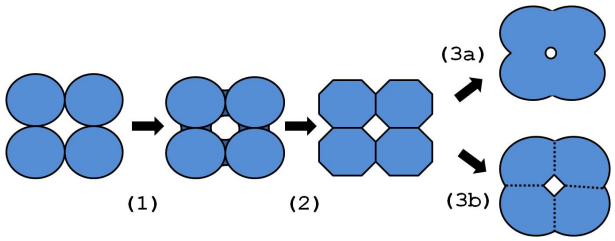


FIGURE II.2 – *Description schématique des différentes étapes de frittage.*

Le grossissement et la densification ont généralement lieu simultanément dans des proportions qui sont fonction des conditions de frittage. Selon Bernache et Bonnet [BA05], une faible granulométrie favorise d'avantage la diffusion superficielle (responsable de la croissance granulaire) que la diffusion aux joints de grains (responsable de la densification) durant le frittage.
En outre, la température de frittage aura également un effet sur le grossissement des grains puisqu'elle favorisera ou non, l'un des deux phénomènes (diffusion intergranulaire et superficielle). En effet, plus la température de palier est élevée, plus les zones de jonction entre les grains de la poudre initiale vont avoir tendance à disparaître en donnant des grains plus gros. De plus, les déplacements de matière lors du frittage ont des énergies d'activation différentes en fonction qu'ils affectent les joints de grains, les pores intragranulaires, les grains eux-mêmes [Phi85], voire en fonction des impuretés de la poudre

(couche d'oxyde autour des grains par exemple). Durant notre étude, des essais de frittage à partir d'une poudre oxydée ont d'ailleurs conduit à un grossissement moins important des grains dans les mêmes conditions. Il est à noter que le phénomène de grossissement augmente également la dispersion en taille des grains.
Deux poudres commerciales (Starck®) de taille de grains initiales différentes, nommées grade A et grade C, ont été utilisées pour décorréler l'effet du grossissement de celui de la taille de grain initale. Les caractéristiques des poudres (données du fournisseur) sont indiquées au tableau II.2.

Impureté	Grade C	Grade A
C	max. 0,38 %at.	max. 0,19 %at.
O	max. 2,86 %at.	max. 1,10 %at.
Al	max. 0,02 %at.	max. 0,02 %at.
Ca	max. 0,02 %at.	max. 0,02 %at.
Fe	max. 0,47 %at.	max. 0,47 %at.
S	max. 0,02 %at.	max. 0,02 %at.
Si	max. 0,04 %at.	max. 0,02 %at.
Taille de grain	0,8 à 1,2 μm	2,0 à 5,0 μm
Numéro de production	01000359	01000357

TABLE II.2 – *Données fournisseur sur les poudres de TiN employées.*

On peut remarquer que les taux de carbone et d'oxygène de la poudre de grade C sont supérieurs d'un facteur 2 à ceux de la poudre de grade A. De même, il est à noter la présence d'une plus grande quantité de silicium dans la poudre aux petits grains (grade C). Les autres impuretés sont en quantités équivalentes dans les deux poudres.

2.2 Caractérisation des frittés obtenus

La méthode d'Archimède, autrement nommée double pesée (ici air/eau), a été employée afin de déterminer la densité des monolithes. Elle est calculée à partir de la formule suivante :

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{eau}} \times \rho_{eau}, \tag{2.1}$$

où

- ρ est la masse volumique hydrostatique du fritté,
- ρ_{eau} la masse volumique de l'eau,
- m_{air} la masse du fritté sec dans l'air,
- m_{eau} la masse du fritté dans l'eau.

Le taux de densification est ici exprimé en pourcentage de la densité théorique (5,39 g.cm^{-3}) afin de caractériser la porosité des frittés. Notons que le frittage de TiN à un taux de densification satisfaisant (supérieur à 98%) à partir de la poudre grade A n'a pas été possible à la température de 1800°C. Le tableau II.3 récapitule les densités mesurées pour chacun des 3 lots de TiN étudiés.

Lot	Poudre employée	$T_{frittage}$	Taille de grain	Taux de densification
1	grade C	1800°C	8 ± 3 μm	> 99%
2	grade C	2000°C	38 ± 10 μm	> 98%
3	grade A	2000°C	18 ± 6 μm	> 98%

TABLE II.3 – *Caractéristiques des différents lots synthétisés au cours de cette étude.*

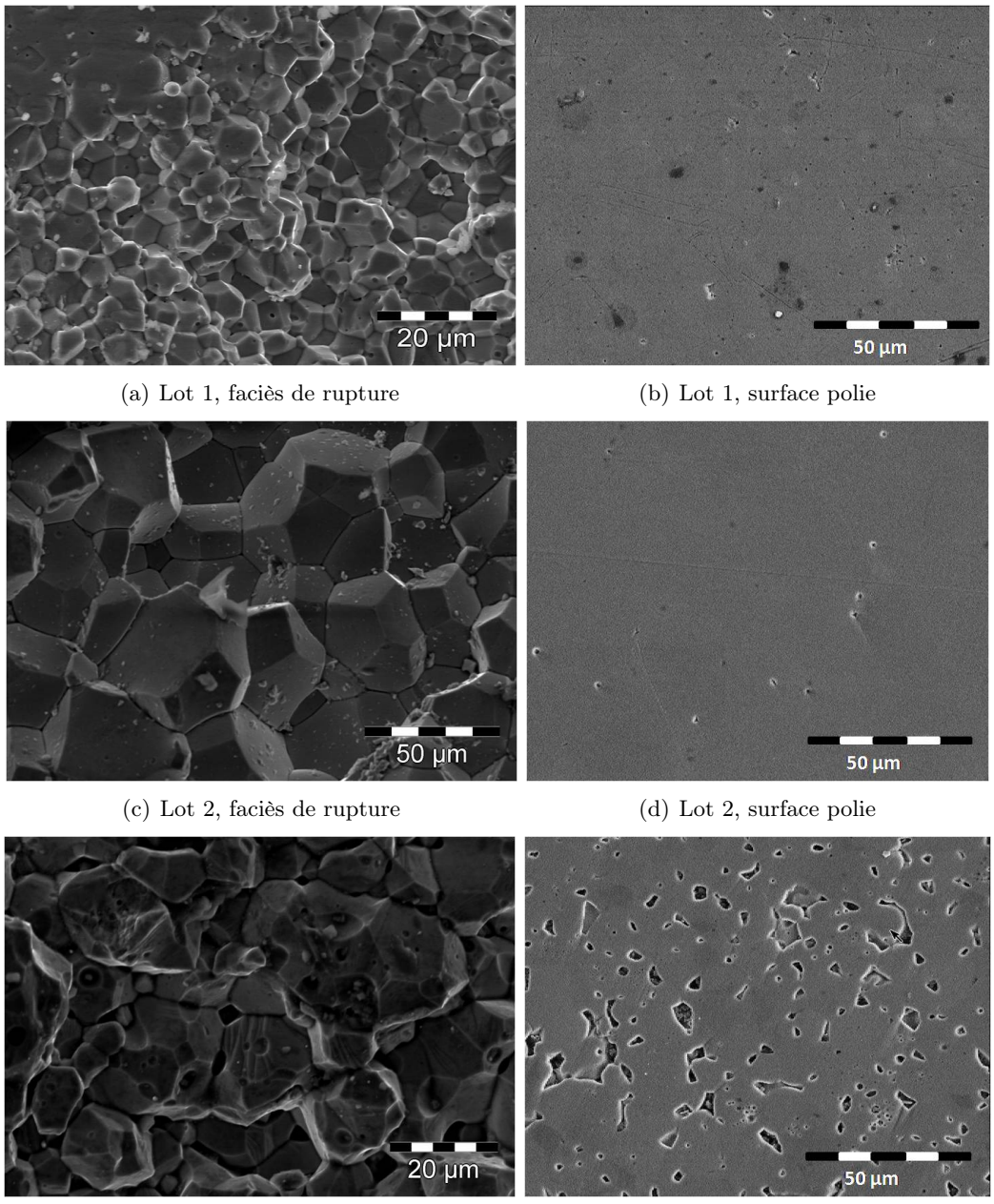
La taille finale des grains des frittés, reportée au tableau II.3, a été déterminée par analyse d'images obtenues à l'aide de la microscopie optique et de la microscopie électronique à balayage (cf. figure II.3).

2.3 Découpe et polissage

Le TiN fritté, élaboré par pressage à chaud, se présente sous la forme d'une pastille d'un diamètre de 37 mm et d'une épaisseur de 5 mm environ. La pastille de chaque lot est découpée par électro-érosion à fil [2] en parallélépipèdes dont les dimensions (L×l×h) sont de l'ordre de 5 mm × 5 mm × 2 mm.
Les échantillons ainsi obtenus sont polis mécaniquement à l'aide de pâtes diamantées dont les granulométries s'échelonnent de 15 μm à 1 μm jusqu'à l'obtention d'un aspect miroir. Un suivi régulier à la loupe binoculaire de la surface est effectué afin d'avoir le meilleur état de surface possible. Des exemples de clichés MEB de la surface polie des frittés sont également donnés à la figure II.3.

Il est possible de remarquer la nette différence de microstructure du lot 3 vis-à-vis des deux autres notamment en ce qui concerne les nombreuses porosités existant au niveau des joints triples. Ces différences sont probablement dues à la taille des grains de la poudre initiale ainsi qu'à leur composition, le frittage étant, à température égale, influencé par les transports de matière aux interfaces des grains. Ainsi, les lots 1 et 3 présentent majoritairement des porosités intergranulaires, ce qui est concordant avec leur faible croissance granulaire durant le frittage. Comme attendu, le fort grossisement des grains durant le frittage du lot 2 a conduit à la diminution des pores intergranulaires au bénéfice des pores intragranulaires.

2. Société EDM PRECISION, Villeurbanne, France



(a) Lot 1, faciès de rupture

(b) Lot 1, surface polie

(c) Lot 2, faciès de rupture

(d) Lot 2, surface polie

(e) Lot 3, faciès de rupture

(f) Lot 3, surface polie

FIGURE II.3 – *Exemples de clichés des faciès de rupture et des surfaces polies des frittés obtenus par microscopie électronique à balayage.*

2.4 Guérisons des défauts de polissage

Un traitement thermique de guérison des défauts de polissage avant implantation, à 1000°C pendant 10h et sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar, est ensuite effectué. Ces conditions ont été définies dans le but de relaxer les contraintes créées par le polissage tout en réduisant une oxydation éventuelle. Elles ont été choisies sur la base des résultats décrits par Hultman *et al.* [Hul00]. Selon ces auteurs, la relaxation des contraintes des couches minces de TiN est effective après quelques heures à 900°C.

2.5 Implantation ionique

L'implantation en xénon a été réalisée à l'aide de l'implanteur 400 kV de l'IPNL : l'IMIO400+. Des ions $^{129}Xe^{2+}$ de 800 keV à une fluence de 5.10^{15} at.cm^{-2} ont ainsi été implantés dans les échantillons de TiN fritté. Notons que deux autres fluences ont aussi été employées lors d'expériences spécifiques : 10^{16} at.cm^{-2} et 10^{17} at.cm^{-2} (cf. chapitre IV). La figure II.4 présente, pour nos conditions d'implantation, la simulation, effectuée à l'aide du code de calcul SRIM-08 [SRI], des profils de concentration en xénon comparée au profil mesuré expérimentalement par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (cf. Annexe page 171). La simulation des profils de déplacements par atome induits par l'implantation du xénon a également été ajoutée. Notons que les profils tels qu'implantés se superposent parfaitement quel que soit le lot considéré.

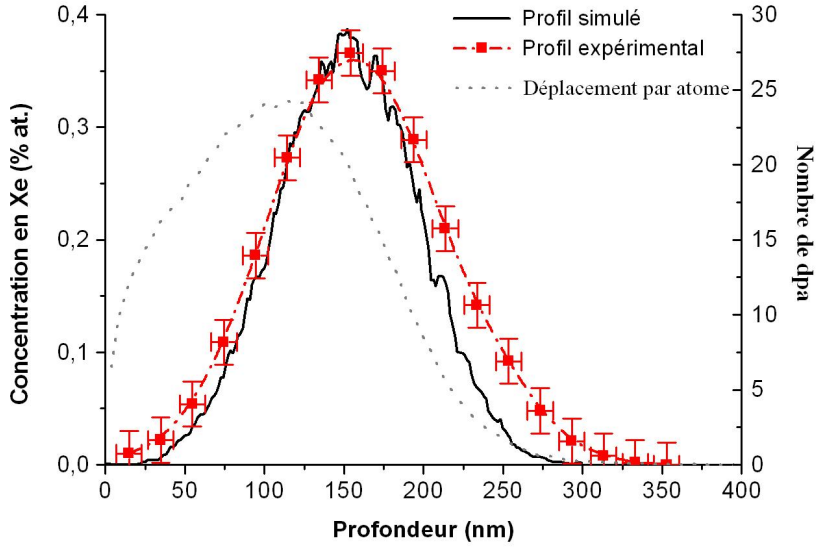


FIGURE II.4 – *Profil expérimental et simulations du profil de concentration du Xe en fonction de la profondeur et du profil du nombre de déplacements par atome à l'aide du logiciel SRIM-08 [SRI].*

Nous pouvons constater sur cette figure que la simulation et les données expérimentales sont en bon accord. Néanmoins, les écarts observés par de nombreux auteurs [Dea73], entre expérience et simulation au-delà de 250 nm de profondeur, sont probablement dus au phénomène bien connu de canalisation non pris en compte dans SRIM-08 [SRI] puisque ce dernier considère le matériau comme étant amorphe. Rappelons que le phénomène de canalisation est une conséquence de l'arrangement cristallin du matériau. En effet, certaines orientations cristallographiques présentent une distance d'arrêt supérieure par rapport à une direction incidente aléatoire, les atomes étant positionnés pour de telles orientations de manière à laisser un espace libre (« canal ») le long de la direction incidente.

La concentration atomique en atome implanté [Xe], simulée par SRIM, est calculée à partir de :

$$[Xe] = \left(\frac{C_{SRIM}^{Xe} \times \Phi}{C_{SRIM}^{Xe} \times \Phi + N_{atomes}} \right), \tag{2.2}$$

avec C_{SRIM}^{Xe} la concentration locale de Xe donnée par SRIM en cm^{-1}, Φ la fluence d'implantation en $at.cm^{-2}$ et N_{atomes} le nombre d'atomes par unité de volume dans la matrice TiN.

Le calcul du nombre de défauts créés par rapport au nombre total d'atomes, N_{dpa}, est donné par la relation suivante :

$$N_{dpa} = \frac{C_{SRIM}^{defauts} \times \Phi}{N_{atomes}}, \tag{2.3}$$

avec $C_{SRIM}^{defauts}$ la concentration locale de lacunes donnée par SRIM-08 en cm^{-1}.

Le tableau II.4 suivant rappelle les différentes grandeurs associées aux implantations réalisées.

Fluence (cm^{-2})	[Xe] max. (%.at)		Parcours projeté (nm)		Largeur à mi-hauteur (nm)	
	Exp.	SRIM-08	Exp.	SRIM-08	Exp.	SRIM-08
5×10^{15}	0,38±0,03	0,39	152±8	154	108±16	89
10^{16}	0,79±0,05	0,78	152±8	154	110±16	89
10^{17}	7,95±0,05	7,8	142±8	154	109±16	89

TABLE II.4 – *Grandeurs physiques associées aux implantations de $^{129}Xe^{2+}$ effectuées à 800 keV. Mesures expérimentales et simulations SRIM-08 [SRI].*

De plus, durant l'implantation, le phénomène de pulvérisation conduit à une abrasion de la surface du fait de l'éjection possible des atomes de la cible au cours des cascades de collisions. La simulation SRIM-08 donne le rendement de pulvérisation, c'est-à-dire

le nombre d'atomes éjectés par ion incident $N_{SRIM}^{pulverisation}$. Nous pouvons remonter à l'épaisseur abrasée $L_{abrasee}$ en appliquant la relation suivante :

$$L_{abrasee} = \frac{N_{SRIM}^{pulverisation} \times \Phi}{N_{atomes}}. \tag{2.4}$$

Les valeurs calculées pour chacune des fluences utilisées Φ sont reportées au tableau II.5.

Fluence (cm^{-2})	Epaisseur abrasée (nm)
5×10^{15}	2,3
10^{16}	4,6
10^{17}	45,8

TABLE II.5 – *Résultats des simulations de pulvérisation obtenues avec SRIM-08 [SRI].*

Nous pouvons voir que pour les deux plus faibles fluences, *i.e.* 5×10^{15} et 10^{16} cm^{-2}, l'épaisseur abrasée est négligeable devant la profondeur d'implantation ($\simeq$150 nm) et devant la résolution spatiale de nos analyses (de l'ordre de 16 nm). Cependant, pour les implantations à 10^{17} cm^{-2}, la simulation SRIM-08 [SRI] donne une valeur non négligeable, puisque proche de 46 nm. Néanmoins, les résultats des analyses montrent que le décalage vers la surface du profil initial est inférieur à cette épaisseur ($\simeq$ 10 nm) au regard du décalage du maximum vers la surface mesuré au tableau II.4. De plus, aucun élargissement de la largeur à mi-hauteur des profils n'est observé en fonction de la fluence. Par conséquent, la simulation surestime probablement l'épaisseur abrasée.

2.6 Guérison des défauts d'implantation

L'implantation d'un isotope lourd dans un matériau de masse plus faible conduit à la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes et atomes interstitiels par exemple), linéaires (dislocations) et tri-dimensionnel (boucles de dislocations). Afin de guérir un maximum de ces défauts, les échantillons ont été recuits systématiquement à 1000°C pendant 10 heures sous vide secondaire. Il est généralement admis que les dislocations ne sont pas complètement guéries en dessous d'une température égale à la moitié de la température de fusion (en Kelvin) de TiN, c'est-à-dire en dessous de 1350°C environ. Cependant, la température de ce traitement thermique post-implantation a été choisie afin d'optimiser la guérison des défauts dus à l'implantation tout en limitant la migration de l'espèce implantée [Gav07]. En effet, un suivi systématique par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (annexe page 171) n'a pas révélé, aux erreurs expérimentales près, de modification notable des profils de concentration en Xe au cours de ces traitements thermiques à 1000°C (cf. figure II.5), ce qui n'est pas le cas lors de traitements thermiques à plus haute température.

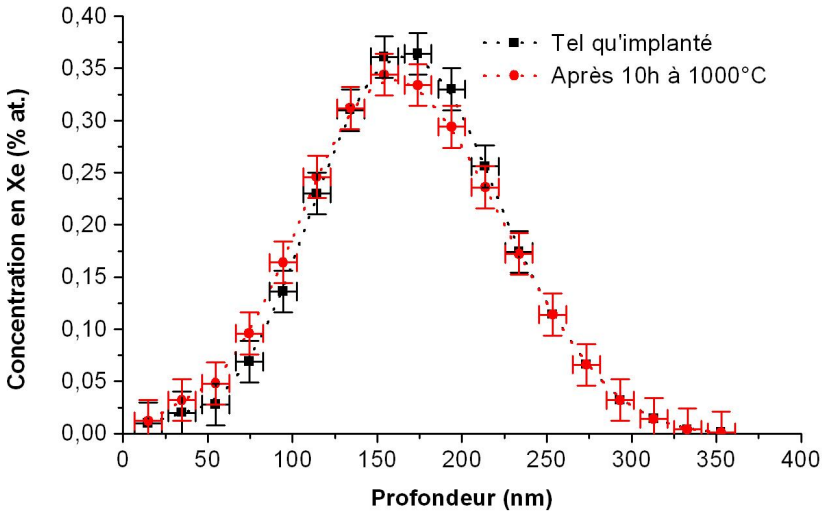


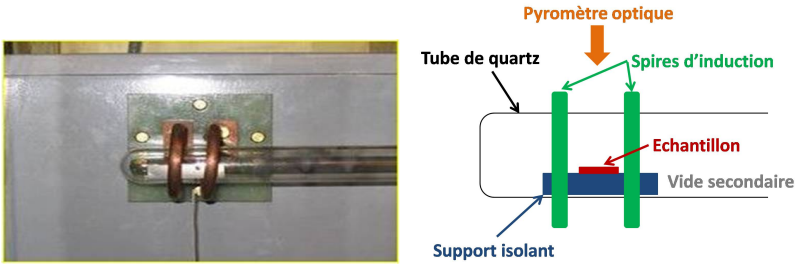
FIGURE II.5 – *Evolution de la concentration en xénon en fonction de la profondeur après un traitement thermique de guérison des défauts de surface à 1000° C pendant 10 heures.*

3 Traitements thermiques à haute température

Afin d'étudier la migration du xénon dans TiN en conditions thermiques incidentelles et accidentelles, plusieurs traitements ont été effectués sur une gamme de température allant de 1300 à 1650°C pour des durées de 0,5 à 15 heures, sous un vide secondaire inférieur à 5×10^{-6} mbar. Le tableau II.6 récapitule l'ensemble des traitements thermiques appliqués à chacun des lots étudiés pour la fluence d'implantation de 5×10^{15} cm^{-2}. Nous avons utilisé le four à induction (12 kW EFD®) de l'IPNL couplé à un système de vide secondaire pour atteindre de telles températures. La température a été mesurée à l'aide d'un pyromètre optique bichromatique (Impac®) au niveau des longueurs d'onde infrarouge à 0,9 et 1,1 μm. Le rapport des émissivités entre les deux longueurs d'onde a été pris égal à l'unité dans la gamme de température considérée. La figure II.6 présente une photographie et une représentation schématique du système à induction de l'IPNL.

Lot	Température (°C)	Durée (heures)
1	1300	1, 3*, 5*, 10, 15
1	1400	1, 3*, 4, 6
1	1500	1
1	1600	1
2	1300	1, 3*, 5*, 10, 15
2	1400	1, 3*, 6, 10
2	1500	1, 3, 5
2	1600	1, 2, 3
3	1300	1, 3, 5, 10, 15
3	1400	1, 3, 6, 10
3	1500	1, 3, 5
3	1600	1, 2, 3
3	1650	1

TABLE II.6 – *Les traitements thermiques appliqués aux différents lots de TiN implantés à 5×10^{15} cm^{-2}. Pour chaque température, chaque échantillon a subi l'ensemble des durées indiquées, la durée suivante étant atteinte en complétant la durée précédente sur ce même échantillon (recuits itératifs). * Cas pour lesquels la durée de recuit a été également obtenue sur un autre échantillon en une seule fois (voir paragraphe 5.1).*



(a) Photographie (b) Schéma

FIGURE II.6 – *Photographie (a) et représentation schématique (b) du système à induction, utilisé pour les traitements thermiques hautes températures.*

4 Loi de Fick : méthodologie et rappels théoriques

4.1 Extraction des profils de concentration en xénon

Afin d'étudier la migration thermique du xénon, l'évolution des profils de concentration de l'espèce implantée au cours des différents traitements thermiques a été suivie par « *RBS* » (cf. Annexe page 171). Ces traitements ont été effectués sous vide secondaire ($< 10^{-6}$ mbar).

Les conditions expérimentales que nous avons choisies ont été l'utilisation de particules $^4He^+$ de 2,5 MeV et un angle de détection de 172°. Le choix de telles valeurs permet d'obtenir un bon compromis entre la résolution en masse ($\simeq$17 u autour de la masse du Xe) et la résolution en profondeur ($\simeq$16 nm à 150 nm de profondeur) calculée et mesurée expérimentalement. Le faisceau utilisé à l'IPNL présente une section de l'ordre de 1 mm^2. Par conséquent, lors d'une analyse, il nous permettra d'obtenir une information moyenne du comportement du Xe en englobant un grand nombre de grains et de joints de grains dans leur ensemble.

Les spectres obtenus expérimentalement, *i.e.* le nombre de particules en fonction de l'énergie des particules rétrodiffusées (cf. figure II.7), doivent être traités afin d'obtenir les spectres sous la forme de la concentration en fonction de la profondeur par rapport à la surface.

Ce traitement s'effectue à l'aide du logiciel SIMNRA [May08] qui permet de simuler les spectres expérimentaux. Ce logiciel reconstitue un profil expérimental en sommant les signaux de différentes couches. Il faut donc décomposer virtuellement le matériau en couches d'épaisseurs définies auxquelles correspond une concentration fixée de l'élément implanté. L'épaisseur de ces couches est choisie de manière à optimiser l'analyse, c'est-à-dire en prenant en compte les valeurs expérimentales de la résolution en profondeur. Dans un souci de commodité, l'épaisseur des couches a été fixée à la valeur moyenne de 16 nm, *i.e.* la résolution expérimentale à 150 nm de profondeur.

Les concentrations sont déterminées de manière à ajuster la courbe simulée au spectre expérimental. En effet, pour un signal correspondant à un élément donné, et pour une gamme d'énergie des particules rétrodiffusées $E \pm \Delta E$, on peut associer une profondeur $x \pm \Delta x$. Les données de chaque couche permettent ensuite de reconstruire le profil en concentration comme le montre la figure II.8.

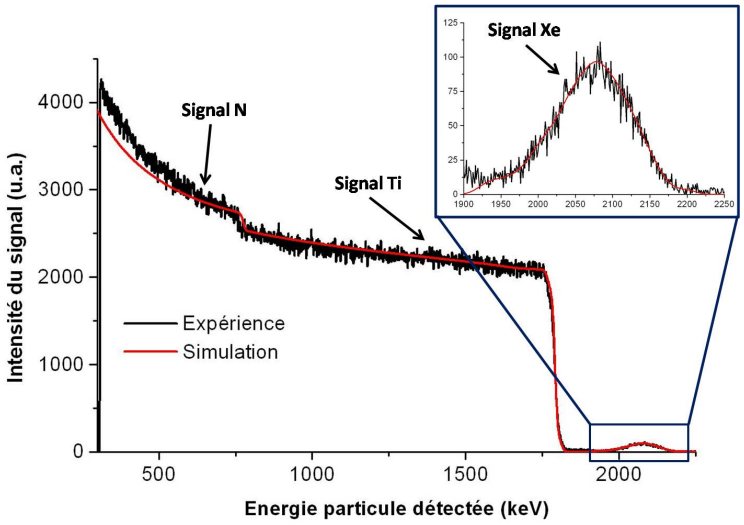


FIGURE II.7 – *Spectre « RBS » typique obtenu sur un échantillon de TiN tel qu'implanté en* $^{129}Xe^{2+}$ *de 800 keV à* 5×10^{15} $at.cm^{-2}$. *Le spectre simulé avec SIMNRA [May08] est aussi indiqué.*

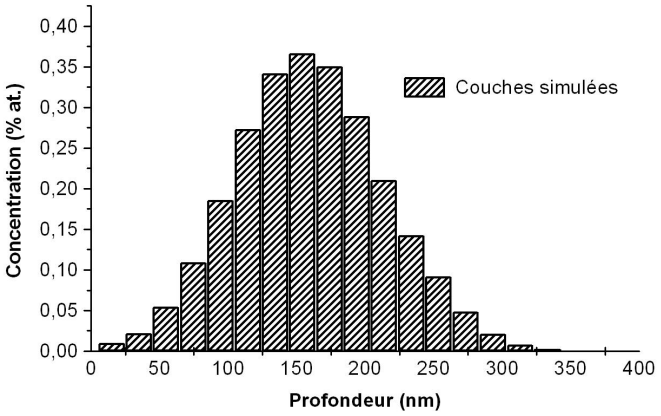


FIGURE II.8 – *Schéma de principe de la simulation couche par couche effectuée avec le logiciel SIMNRA [May08].*

4.2 Application de la théorie de la diffusion

4.2.a Rappels théoriques

Afin d'appréhender les évolutions des profils de concentration en xénon au cours des différents traitements thermiques, il faut se placer dans un modèle adéquat, c'est-à-dire représentatif de la situation réelle. L'information que nous obtenons par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford est la variation de la concentration du Xe en fonction de la profondeur, normale à la surface. Nous pouvons donc nous limiter à un modèle unidimensionnel.
Soit $C(x,t)$ la concentration en Xe exprimée en % atomique à la profondeur x et au temps t de recuit. En présence d'un gradient de concentration, il est admis qu'une densité de flux J de particules s'établit, proportionnellement à ce gradient [Phi85], des fortes concentrations vers les faibles concentrations. Cela est traduit par la première loi de Fick :

$$J = -D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}, \tag{4.1}$$

avec D le coefficient de diffusion, exprimé en $m^2.s^{-1}$. Cependant, « l'écoulement » de particules dans une direction donnée peut aussi résulter de l'action d'une force extérieure qui provoque un déplacement translatoire. Sous l'effet de cette force de transport, les atomes se déplacent dans la direction x avec une vitesse moyenne V. L'expression précédente (4.1) devient donc :

$$J = -D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} + VC(x,t). \tag{4.2}$$

Le premier terme est généralement qualifié de flux diffusionnel tandis que le second de terme de transport. Cette distinction provient d'avantage d'une notion de commodité que d'une réalité physique car il s'agit dans les deux cas de diffusion. Cependant, nous conserverons par la suite cette terminologie afin de ne pas obscurcir le discours.

En régime non permanent, *i.e.* quand $C(x,t)$ dépend de t, il faut compléter l'équation de Fick par une équation de continuité :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C(x,t)}{\partial t}. \tag{4.3}$$

En combinant les équations (4.2) et (4.3), nous en arrivons à l'équation générale de la diffusion, communément appelée seconde équation de Fick :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(VC(x,t)\right). \tag{4.4}$$

En outre, la quantité de matière totale peut être modifiée selon qu'il y ait perte de matière indépendante de toute diffusion. Cela traduit la volatilisation instantanée, appelée aussi relâchement, de l'espèce implantée selon une grandeur cinétique k exprimée en s^{-1}. Ce phénomène, généralement proportionnel à la concentration $C(x,t)$, se superpose

aux deux mécanismes déja évoqués. L'équation (4.4) devient ainsi de manière *ad hoc* :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C(x,t)}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(VC(x,t)\right) - kC(x,t). \tag{4.5}$$

Cette relation peut être simplifiée si D et V sont indépendants de x. Nous obtenons donc l'équation générale de la diffusion simplifiée :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} - V\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - kC(x,t). \tag{4.6}$$

L'équation (4.6) nous a servi de base à l'interprétation de nos résultats.
Par la suite, nous considérons également le taux de relâchement R. Ce dernier est le rapport, en pourcentage, de la concentration totale de Xe après traitement thermique sur la concentration totale initiale.

La figure II.9 représente l'évolution d'un profil gaussien soumis aux effets isolés des trois processus décrit dans l'équation (4.6) :

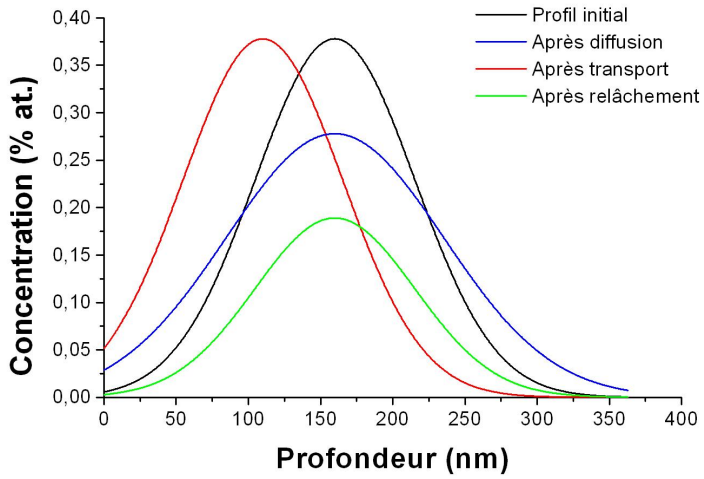


FIGURE II.9 – *Evolution d'un profil initial gaussien selon les processus isolés de diffusion, de transport et de relâchement.*

- Le premier est le phénomène de diffusion à proprement parler, c'est-à-dire le mouvement aléatoire ou brownien. Il conduit à un élargissement du profil sans diminution de la quantité globale de Xe, ni déplacement du maximum de la distribution. Il est traduit par un coefficient de diffusion D de l'élément dans la matrice.
- Le deuxième est le phénomène de transport, *i.e.* la translation uniforme du profil dans une direction donnée sans aucune autre modification de ce dernier (aire et largeur à mi-hauteur constantes). La quantification d'un tel déplacement nous permet d'obtenir des vitesses de transport V en fonction des différents traitements thermiques.

– Enfin, le dernier processus est le phénomène de relâchement, c'est-à-dire une diminution de l'aire sous le profil. Sa connaissance permet de donner le pourcentage de perte de l'élément lors des différents traitements thermiques et de remonter ainsi à la vitesse de relâchement k.

L'extraction des grandeurs associées à ces trois processus, à partir de l'évolution des profils de concentration, nécessite de se placer dans un cadre théorique adéquat. Nous allons donc tout d'abord rappeler le formalisme de la théorie de la diffusion avant de décrire la méthode de résolution numérique mise en œuvre au cours de cette étude.

4.2.b Méthode d'analyse numérique

Il est possible de trouver dans la littérature de nombreuses solutions pour cette équation différentielle du second ordre selon les conditions initiales et le système étudié via les conditions aux limites. Dans notre cas, nous pouvons considérer notre système comme semi-infini, puisque l'implantation a été réalisée en extrême surface ($\simeq$150 nm) par rapport à la taille moyenne des grains largement supérieure au μm. De même, lorsque le Xe atteint la surface, il est immédiatement relâché. Ainsi, les conditions aux limites sont les suivantes :

$$C(0,t) = C(\infty,t) = 0. \tag{4.7}$$

De plus, nous avons fait le choix de ne pas représenter la distribution initiale $C(x,0)$, par une fonction connue. En effet, il est généralement admis que les profils d'implantation ne sont pas gaussiens, notamment dans les solides polycristallins du fait des phénomènes de canalisation. Par conséquent, la distribution initiale $C(x,0)$ a été prise égale à la distribution mesurée expérimentalement, *i.e.* sans intermédiaire mathématique.
Pour normaliser l'analyse et résoudre numériquement l'équation différentielle (4.6), il est nécessaire d'utiliser des variables adimensionnées. Ces nouvelles variables réduites sont les suivantes :

$$C = \frac{C(x,t)}{C_0}, \quad \text{et} \quad X = \frac{x}{x_0}.$$

C_0 désigne le maximum de la distribution initiale ($\simeq$ 0.38 % at.) et x_0 la profondeur maximum, soit 400 nm. Le temps est adimensionné sous la forme :

$$T = \frac{t}{\tau}.$$

T est le temps nécessaire à la superposition de la distribution simulée à la distribution expérimentale finale $C(x,t_{recuit})$. L'équation (4.6) devient donc :

$$\frac{\partial C}{\partial T} = A\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - E\frac{\partial C}{\partial X} - BC, \tag{4.8}$$

en posant $A = \frac{\tau D}{x_0^2}$, $E = \frac{\tau V}{x_0}$ et $B = \tau k$.
τ est le temps caractéristique de l'expérience. Sa détermination est guidée par le com-

portement prédominant du Xe, *i.e.* transport, diffusion ou relâchement. Dans le cas où le transport est prédominant, cela revient à prendre $E = 1$ soit $\tau = \frac{x_0}{V}$. Ainsi, nous aurons $A = \frac{D}{x_0 V}$ et $B = \frac{x_0 k}{V}$.
Afin de résoudre numériquement l'équation (4.8), nous avons utilisé la méthode des différences finies selon un schéma explicite (logiciel Matlab®). Elle consiste à diviser l'axe des X et le temps T en intervalles ΔX et ΔT respectivement. Les coordonnées d'un point sur cette grille d'espace (X, T) peuvent s'écrire (iΔX,nΔT), avec i et n entiers.
La concentration adimensionnée à une profondeur $i\Delta X$ et au temps $n\Delta T$ sera ainsi notée C_i^n. Les autres termes de l'équation (4.8) s'expriment donc comme suit :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial C}{\partial T} = \dfrac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta T} \ , \\ \dfrac{\partial^2 C}{\partial X^2} = \dfrac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{\Delta X^2} \ , \\ \dfrac{\partial C}{\partial X} = \dfrac{C_{i+1}^n - C_{i-1}^n}{2\Delta X} \ . \end{cases} \tag{4.9}$$

L'équation (4.8) devient ainsi :

$$C_i^{n+1} = C_i^n(1 - B\Delta T) + rE(C_{i+1}^n - C_{i-1}^n) + \frac{2rA}{\Delta X}(C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n) \ , \tag{4.10}$$

en posant $r = \frac{\Delta T}{2\Delta X}$. On notera que dans ce type de schéma, le calcul convergera si et seulement si $\Delta T < \Delta x^2$.
Enfin, la détermination des paramètres A, E et B, c'est-à-dire les « poids » respectifs de la diffusion, du transport et du relâchement, permet l'ajustement des profils de concentration après traitement thermique. Cette méthode a été utilisée sur l'ensemble des profils de cette étude en prenant comme point de référence le profil obtenu après 10 heures à 1000°C. Ainsi, nous avons pu extraire les grandeurs physiques que sont D, V et k, à partir des profils expérimentaux de concentration en Xe .

5 Migration thermique du xénon hors oxydation

5.1 Rôle du fractionnement de la durée de recuit

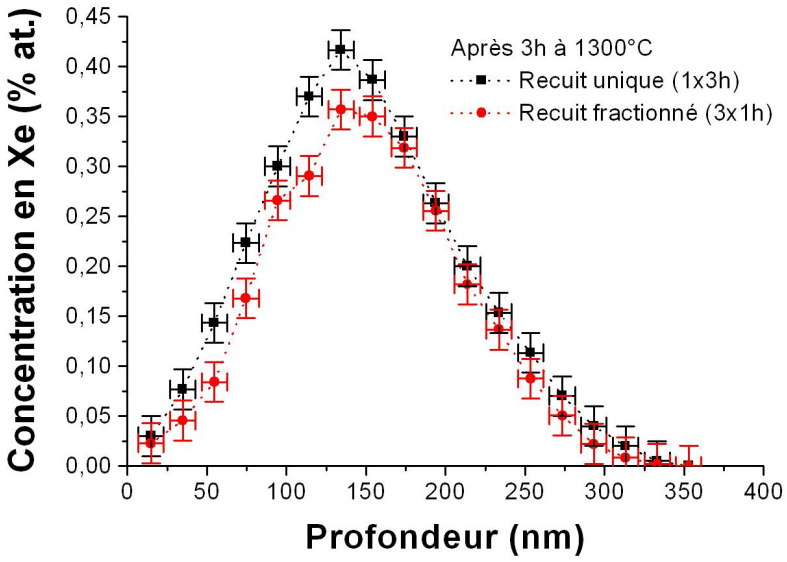
La reproductibilité des résultats passe tout d'abord par le choix des conditions de traitements thermiques que l'on fait subir aux échantillons selon que l'on souhaite étudier l'influence de la température ou celle de la durée sur la migration thermique d'un élément implanté. Dans notre cas, deux démarches sont envisageables :

1. la première consiste à fractionner les recuits d'un seul et unique échantillon. A une température donnée, cela permet d'explorer toute une gamme de durées sans introduire le biais de la comparabilité entre échantillons. Néanmoins, il est nécessaire de tenir compte lors de chaque analyse de l'état de l'échantillon après le recuit précédent. Il suffit ensuite d'étudier plusieurs échantillons identiques de manière à affirmer ou infirmer la reproductibilité de l'expérience.
2. la deuxième possibilité demande de multiplier les échantillons en n'en utilisant qu'un seul par durée. Il faut donc supposer que les échantillons sont comparables entre eux. Cette démarche permet cependant d'explorer toute la gamme de durées accessible à une température donnée sans prendre en compte l'histoire de l'échantillon. En effet, tous les échantillons utilisés ne diffèreraient qu'à travers l'histoire de l'unique recuit, le point de départ étant identique pour tous.

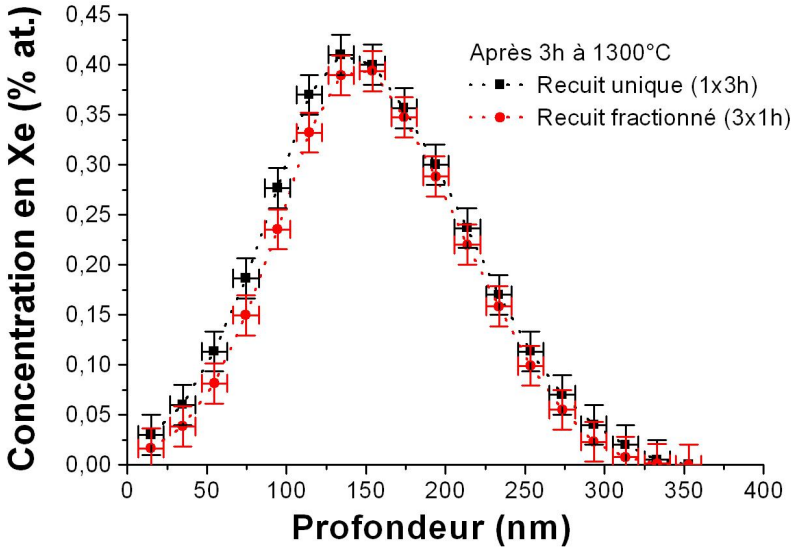
Le fractionnement des recuits, *i.e.* la première démarche, peut influencer la migration thermique du Xe puisqu'il s'agit d'une succession de refroidissements et de montées en température (5 à 10 min de rampe de montée maximum, grâce à l'induction). Il est donc important de vérifier son effet sur la reproductibilité des mesures. Quelques exemples de comparaison entre traitements uniques et fractionnés dans le cas des lots 1 et 2 sont donnés à la figure II.10. Notons que pour des raisons pratiques, aucun essai de fractionnement n'a été effectué sur le lot 3.

Sur cette figure, nous constatons que vis-à-vis des résolutions expérimentales, le fractionnement des recuits n'a pas d'effet mesurable sur la migration thermique du Xe, les profils se superposant. Ainsi, si l'on compare les profils de concentration en xénon, la position du maximum ne semble pas différente, aux températures considérées, que ce soit dans le cas d'un recuit unique ou d'un recuit fractionné (signalé par une astérisque au tableau II.6).
Cependant, une très faible diminution de la quantité totale de xénon a été observée pour le lot 1 lors d'un fort fractionnement. Ce phénomène n'est pas quantifiable, avec précision, en raison des incertitudes expérimentales, mais il pourrait être lié à l'oxydation du matériau. La corrélation possible entre oxydation et relâchement en xénon sera détaillée plus avant au chapitre III.

Lors des traitements thermiques hautes températures, les trois phénomènes que sont le transport, la diffusion et le relâchement ont généralement lieu simultanément, dans des proportions variables. Dans ce qui suit, nous allons essayer de les quantifier afin de décorréler les paramètres intervenant dans la migration thermique du xénon.
Par ailleurs, dans un souci de clarté, les résultats expérimentaux obtenus sur le lot 2



(a) Lot 1



(b) Lot 2

FIGURE II.10 – *Effet du fractionnement des recuits sur la migration thermique du xénon observé sur les profils de concentration en fonction de la profondeur après 3 heures à 1300° C pour le lot 1 (a) et le lot 2 (b).*

serviront de « fil rouge » tout au long de cette partie. Une comparaison avec les autres lots sera ensuite entreprise.

5.2 Comportement général du Xe dans TiN

La figure II.11 représente l'évolution du profil de concentration en Xe au cours d'un traitement thermique à 1500°C pendant 3 heures, telle qu'observée pour le lot 2.

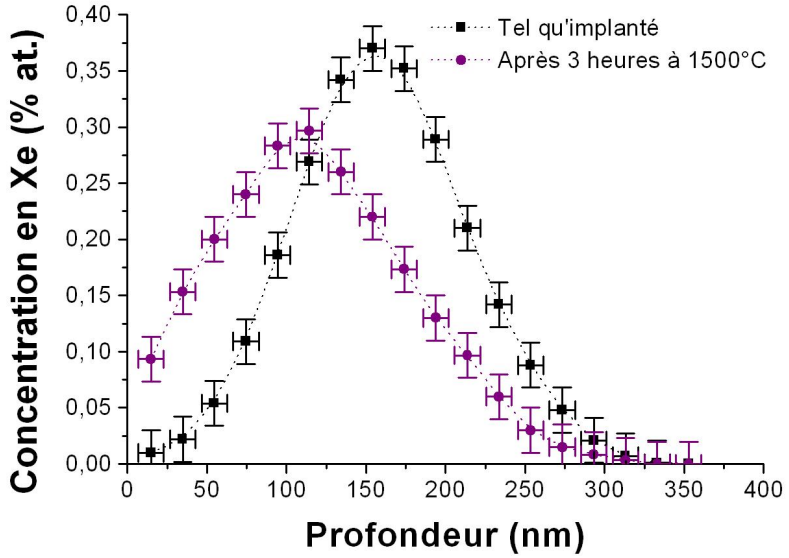


FIGURE II.11 – *Evolution typique des profils de concentration en Xe du lot 2 après un traitement thermique haute température (3 heures à 1500° C).*

Sur cette figure, il est possible de retrouver les trois composantes de migration. Le transport vers la surface semble le phénomène prépondérant lors des recuits hautes températures. On notera tout de même une légère diffusion du profil ainsi qu'un peu de relâchement. Ces résultats sont cohérents avec les résultats préliminaires obtenus par Gavarini *et al.* [Gav07].

5.3 Evaporation de la surface

Le transport observé expérimentalement peut avoir deux origines distinctes : soit une mobilité du xénon (surface immobile), soit une évaporation de la surface (xénon immobile). En effet, les traitements thermiques sous vide secondaire peuvent entraîner une sublimation de la surface de l'échantillon [Gus98]. Cette sublimation est généralement précédée d'une évaporation de l'azote dans des proportions correspondantes à la pression partielle d'équilibre thermodynamique de cette espèce avec le matériau. Des expériences ponctuelles ont été réalisées afin de déterminer lequel des deux processus intervient.

Ces expériences ont consisté d'une part en l'implantation d'un marqueur de la profondeur (^{15}N) servant de référence indépendante de la surface et du Xe, et, d'autre part, en un dépôt métallique (W/Mo) sur la moitié de la surface de l'échantillon, afin d'inhiber l'éventuelle évaporation de TiN. Les échantillons ont ensuite subi un traitement thermique d'une heure à 1500°C.

Marqueur de la profondeur

Dans le but de marquer la profondeur, l'isotope ^{15}N a été implanté à 400 nm de profondeur. Son comportement a été suivi en analyse par réaction nucléaire suivant la réaction résonante ^{15}N(p,$\alpha\gamma$)^{12}C. Cette résonance possède les caractéristiques [Tes95] suivantes :

- $E_{resonance}$=897 keV,
- $\sigma_{resonance}$ = 800 mbarn,
- Largeur du pic de résonance Γ = 1,7 keV,
- Photon émis d'énergie E_{gamma} = 4,43 MeV.

Inhibiteur d'évaporation

Dans le but d'inhiber l'éventuelle évaporation de surface, un dépôt métallique composé pour moitié de tungstène et de molybdène respectivement a été utilisé. Il a été déposé par évaporation/condensation sur la moitié de la surface de l'échantillon pour une épaisseur moyenne de 5 à 10 nm. L'évolution du dépôt métallique a été suivie par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford, dans les mêmes conditions que pour la détermination des profils de concentration en xénon.

Mobilité du xénon

Les détails de cette étude spécifique ne seront pas présentés ici afin ne pas alourdir le discours. Néanmoins, les résultats de ces analyses ont montré un transport du Xe et de ^{15}N indépendant l'un de l'autre. Cet état de fait implique une mobilité de ces deux espèces dans TiN.
De plus, le transport est également indépendant de la présence du dépôt métallique. Notons qu'aucune évaporation du dépôt n'a été observée après 1 heure à 1500°C. Par conséquent, il est fort probable que l'évaporation de la surface, non encore exclue totalement, soit négligeable devant la mobilité du xénon. Nous verrons par ailleurs que la formation et le grossissement de bulles de Xe (cf. chapitre IV) ne peuvent se concevoir sans une certaine mobilité des atomes de xénon.
Nous ne considérerons donc, par la suite, le transport du xénon que comme conséquence de la mobilité de cette espèce dans TiN.

Dans ce qui suit, nous allons déterminer la cinétique de migration du xénon. Puis nous aborderons l'effet de la température sur cette cinétique. Enfin, nous traiterons des conditions de synthèses en comparant les résultats obtenus pour chaque lot. Nous illustrerons

le propos à l'aide d'exemples précis de température et de durée.

5.4 Etude des cinétiques de migration

L'évolution des profils de concentration en Xe du lot 2 à 1600°C est représentée à la figure II.12 pour des durées de recuit de 1, 2 et 3 heures.

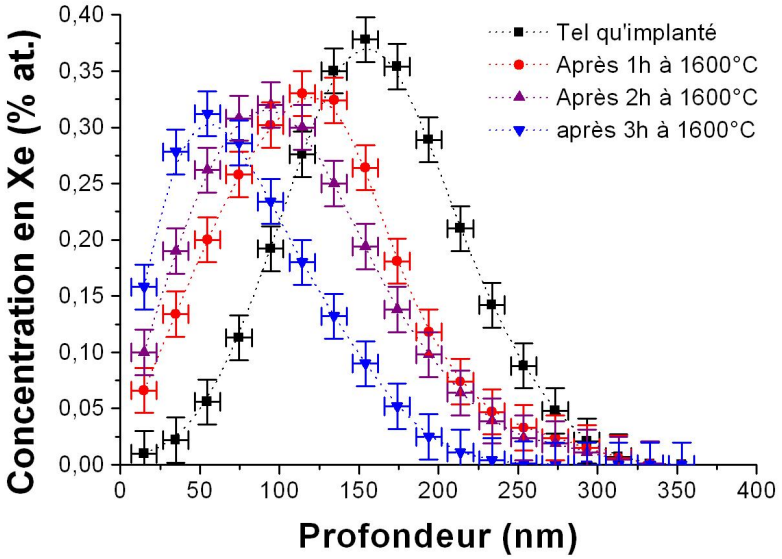
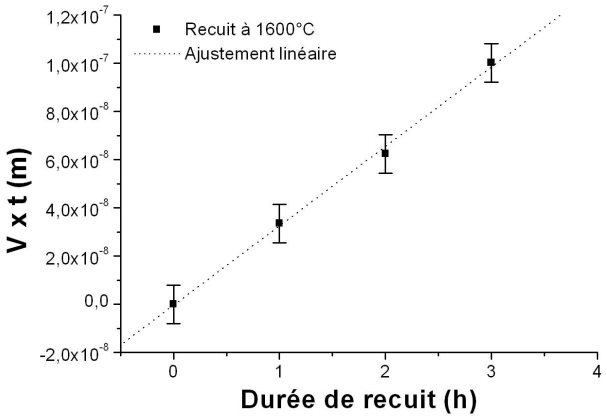


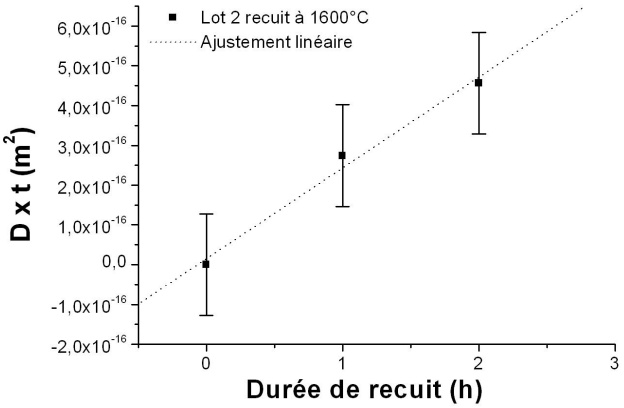
FIGURE II.12 – *Evolution du profil de concentration en Xe du lot 2 recuit à 1600° C pendant 1, 2 et 3 heures.*

Comme on peut l'observer, l'évolution des profils de concentration semble monotone avec la durée de recuit. La vitesse de transport V a été déterminée pour chaque durée de recuit, tout comme les coefficients de diffusion D et le taux de relâchement R à partir de ces profils de concentration. Rappelons que le taux de relâchement R est le rapport, en pourcentage, de la concentration totale de Xe après traitement thermique sur la concentration totale initiale. Ce terme tient donc compte de deux termes. Le premier, que nous noterons R_1, est la part de xénon relâchée directement selon une cinétique donnée par k. Le deuxième, noté R_2, est la partie du xénon relâchée des suites de la diffusion et du transport dont la conséquence est la troncature du profil en surface. Les valeurs correspondantes sont reportées au tableau II.7.

Les composantes de transport et de diffusion sont relativement constantes avec la durée de recuit pour une température donnée (ici 1600°C). Par conséquent, des valeurs moyennes de vitesse de transport et de coefficient de diffusion ont été déterminées par régression linéaire des courbes cinétiques $Vt = f(t)$ et $Dt = f(t)$ (cf. figure II.13).



(a)



(b)

FIGURE II.13 – *Détermination (a) des vitesses moyennes de transport et (b) des coefficients de diffusion moyens à chaque température par régression linéaire des courbes cinétiques $Vt = f(t)$ et $Dt = f(t)$.*

Durée (h)	V (10^{-12} m.s^{-1})	D (10^{-20} m^2.s^{-1})	R %
1	10,5 ± 0,7	7,6 ± 2,3	≤ 7
2	8,8 ± 0,7	6,4 ± 2,3	≤ 7
3	9,2 ± 0,7	N.m.	30 ± 7

TABLE II.7 – *Grandeurs physiques extraites après traitements thermiques à 1600° C sur les échantillons du lot 2, pour des durées de recuit de 1 à 3 heures. N.m. signifie non mesurable.*

Il faut noter que l'utilisation du code d'analyse numérique a révélé des fluctuations importantes dans la détermination de la grandeur cinétique de relâchement k, cette composante étant trop faible pour être obtenue avec des incertitudes raisonnables.

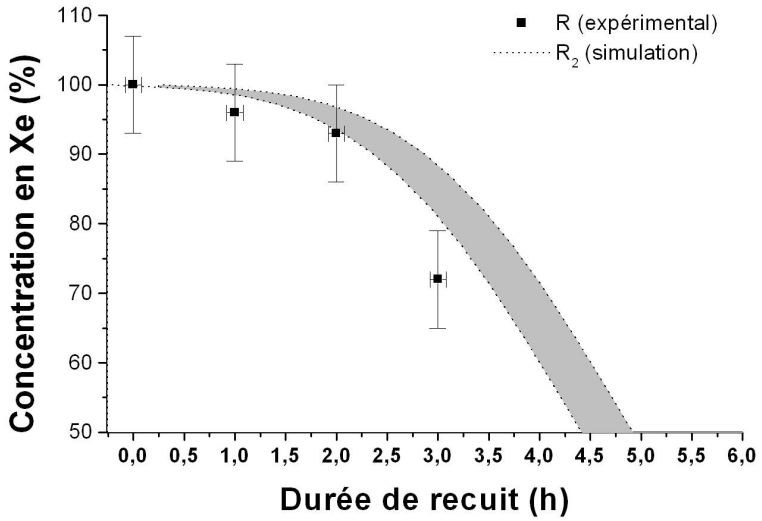


FIGURE II.14 – *Comparaison de l'évolution de la quantité théorique de xénon après transport et diffusion R_2 (zone grisée délimitée par les lignes pointillées) à la concentration totale R mesurée expérimentalement (points expérimentaux), du lot 2 recuit à 1600° C pour des durées de 1, 2 et 3 heures.*

De plus, la superposition des termes R_1 et R_2 rend difficile l'exploitation de l'évolution de l'aire des profils, *i.e.* la quantité globale de Xe, pour déterminer avec précision des vitesses de relâchement.
Néanmoins, nous pouvons avoir une idée de la nature du relâchement en comparant l'évolution du terme R_2 simulée après transport et diffusion avec celle de la concentration totale mesurée expérimentalement R. Une telle comparaison est représentée en

figure II.14.

Sur cette figure, l'écart entre les points expérimentaux et la simulation (zone grisée entre les lignes pointillées) augmente avec le temps. Un faible relâchement R_1, indépendant du transport et de la diffusion, semble donc présent. Il est cependant très faible devant le relâchement R_2. Nous le négligerons par la suite, le relâchement du xénon étant principalement dû à la composante R_2. Notons également que des résultats similaires ont été obtenus pour l'ensemble des températures et des durées étudiées.

5.5 Rôle de la température

L'évolution des profils de concentration en Xe du lot 2 à différentes températures après 3 heures de recuit est représentée à la figure II.15.

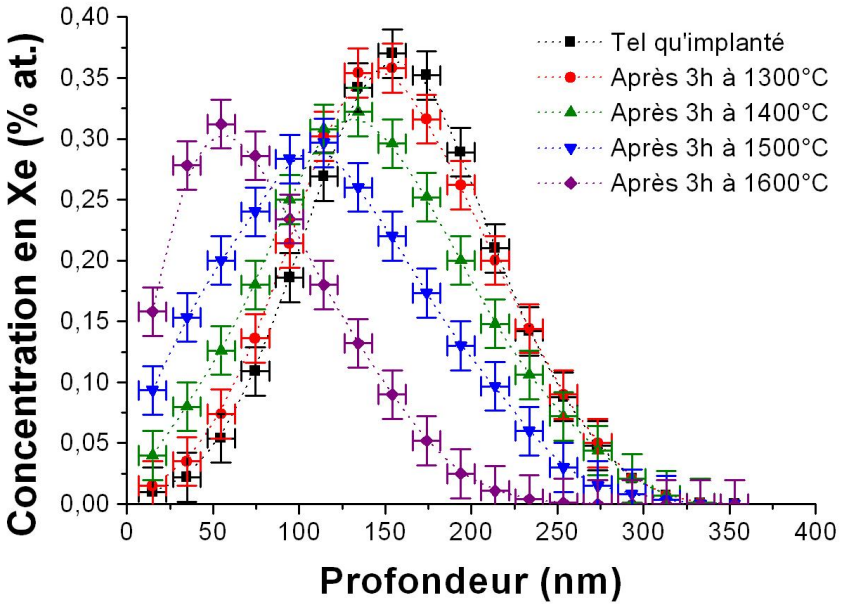


FIGURE II.15 – *Evolution des profils de concentration en Xe du lot 2 après 3 heures de traitements thermiques de 1300 à 1600° C.*

Comme nous pouvons le constater, le transport vers la surface semble augmenter avec la température. De même, l'élargissement des profils dû à la diffusion croît avec la température.

Nous avons vu que le transport et la diffusion étaient constants avec la durée du recuit. Nous avons donc déterminé des valeurs moyennes de vitesse de transport et de coefficient de diffusion pour chacune des températures étudiées. Ces valeurs sont reportées au tableau II.8.

Comme indiqué dans ce tableau, les deux composantes de migration augmentent avec

Température (°C)	V_{moyen} (10^{-12} m.s^{-1})	D_{moyen} (10^{-20} m^2.s^{-1})
1300	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,2
1400	1,3 ± 0,1	1,6 ± 0,3
1500	3,8 ± 0,4	4,4 ± 0,5
1600	9,1 ± 0,3	6,3 ± 0,7

TABLE II.8 – *Valeurs des vitesses moyennes et coefficients de diffusion moyens mesurés pour le lot 2.*

la température. Le phénomène est donc activé thermiquement.

5.5.a Coefficients de diffusion moyens

Pour un mécanisme donné, on considère généralement que le coefficient de diffusion suit la loi empirique d'Arrhénius :

$$D = D_0 e^{-(\frac{E_a}{k_B T})}. \tag{5.1}$$

D_0 est le facteur pré-exponentiel exprimé en m^2.s^{-1}. E_a est l'énergie d'activation de la diffusion du xénon dans le nitrure de titane, donnée en eV. Cette énergie représente généralement l'énergie nécessaire à un atome (ou un groupe d'atomes) pour se déplacer d'une position stable à une autre, ce mouvement aléatoire ou brownien conduisant à la diffusion. Enfin, k_B est la constante de Boltzman, elle vaut 8,65 × 10^{-5} eV.K^{-1}.
Le logarithme des coefficients de diffusion moyens a été représenté en fonction de l'inverse de la température en figure II.16, afin de tracer un diagramme dit d'Arrhénius.

Les valeurs ainsi obtenues sont indiquées au tableau II.9. Les résultats obtenus semblent concordants avec ceux publiés par Gavarini *et al.* [Gav07].

Référence	E_a (eV)	D_0 (m^2.s^{-1})
Ce travail	2,1 ± 0,2	(4,2 ±0,2) × 10^{-14}
[Gav07]	2,2 ± 0,3	7 × 10^{-13}

TABLE II.9 – *Valeurs de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel mesurées à partir des coefficients de diffusion moyens du lot 2.*

5.5.b Vitesse moyenne de transport

Nous avons exprimé les vitesses moyennes de transport selon un schéma identique au coefficient de diffusion à savoir un diagramme de type Arrhénius (cf. figure II.17). Dans ce cas, l'énergie d'activation $E_a(V)$ obtenue n'a pas vraiment de sens physique reconnu, nous la nommerons pseudo-énergie d'activation. Néanmoins, le transport peut

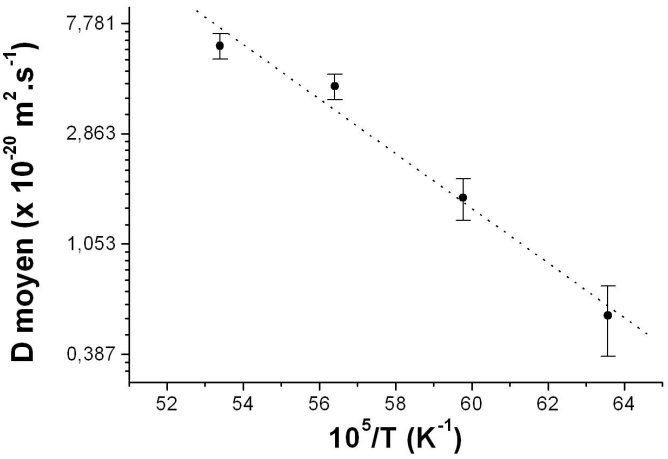


FIGURE II.16 – *Diagramme de type Arrhénius du coefficient de diffusion, mesuré sur le lot 2.*

être vu comme une diffusion dirigée. Cette idée est généralement traduite par l'équation de Nernst-Einstein, dont une description dans le cas de bulles de gaz a été donnée au chapitre I page 28. Par conséquent, il est raisonnable de penser que représenter les vitesses de transport de cette manière n'est pas dénué de sens.

Sur cette figure, la dépendance de la vitesse de transport avec la température semble suivre une loi exponentielle. La loi de type Arrhénius permet de reproduire avec un très bon accord, les données expérimentales. A titre indicatif, les valeurs de la pseudo-énergie d'activation $E_a(V)$ et du facteur pré-exponentiel sont présentées au tableau II.10.

Référence	$E_a(V)$ (eV)	V_0 (m.s^{-1})
Ce travail	2,7 ± 0,1	(1,3 ±0,3) × 10^{-16}
D'après [Gav07]	5,5 ± 0,7	(1,2 ±0,6) × 10^{-8}

TABLE II.10 – *Valeurs de la pseudo-énergie d'activation $E_a(V)$et du facteur pré-exponentiel mesurées à partir des vitesses moyennes de transport du lot 2.*

Les résultats ne concordent pas avec ceux déduits des données publiées par Gavarini *et al.* [Gav07]. La force reponsable du phénomène de transport est donc différente dans notre cas. Cela peut être expliqué par les conditions de synthèse.

5.6 Rôle des conditions de synthèse

Nous avons montré, dans le cas du lot 2 à 1600°C, que les composantes de transport et de diffusion étaient activées par la température et relativement constantes avec la durée

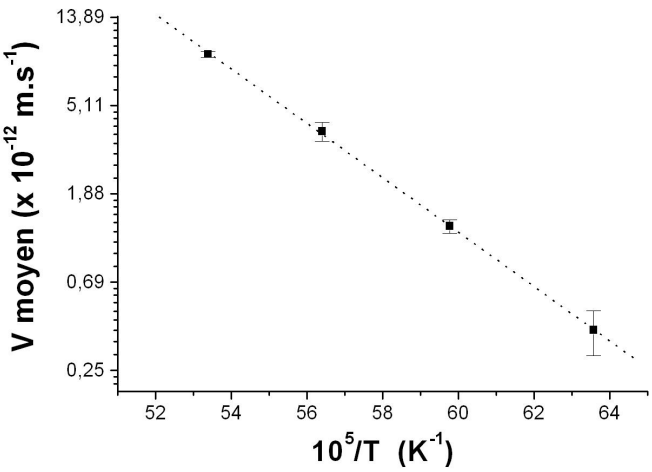


FIGURE II.17 – *Diagramme de type Arrhénius de la vitesse de transport, mesurée sur le lot 2.*

des traitements thermiques. Des données quantitatives ont, par ailleurs, été extraites de ces résultats par ajustements.
Cependant, il peut exister des différences entre les lots du fait des conditions de synthèse. En effet, la microstructure est directement liée au processus de frittage, et plus particulièrement aux transports de matière, eux-mêmes déterminés par les conditions de synthèse.

Tout comme pour le lot 2, l'étude des courbes cinétiques des lots 1 et 3, a révélé que les composantes de diffusion et de transport étaient constantes avec la durée des traitements thermiques. Cette tendance est donc indépendante des conditions de synthèse étudiées au cours de ce travail, à savoir la température de frittage et la nature de la poudre initiale.

De manière analogue au lot 2, des valeurs moyennes de vitesse de transport et de coefficient de diffusion ont été obtenues par régression linéaire des courbes cinétiques (cf. tableau II.11).

Dans ce tableau, de nettes différences apparaissent entre les lots, révélant le rôle joué par la température de frittage d'une part (lots 1 et 2), et celui de la nature de la poudre initiale (lots 2 et 3).

5.6.a Influence de la température de frittage

La comparaison des lots 1 et 2 nous renseigne sur l'influence de la température de frittage. Ainsi, comme il est possible de le voir à la figure II.18, la mobilité générale (V et D) du xénon est plus importante pour le lot 1 ($T_{frittage}$= 1800°C) par rapport au lot 2 ($T_{frittage}$= 2000°C).

(a) Transport

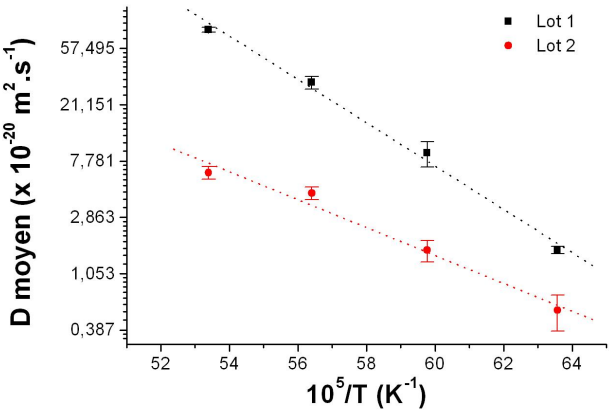
T_{recuit} (°C)	V_{moyen} (10^{-12} m.s^{-1})		
	Lot 1	Lot 2	Lot 3
1300	0,8 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,1 ± 0,1
1400	2,8 ± 0,7	1,3 ± 0,1	0,3 ± 0,2
1500	13,6 ± 2,2	3,8 ± 0,4	0,7 ± 0,4
1600	45,5 ± 2,2	9,1 ± 0,3	17,0 ± 7,0
1650	-	-	31,9 ± 2,2

(b) Diffusion

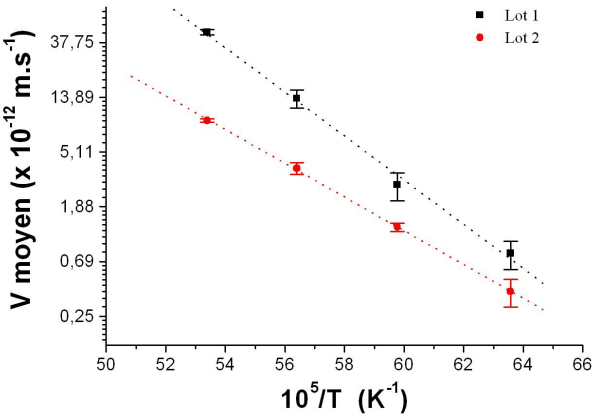
T_{recuit} (°C)	D_{moyen} (10^{-20} m^2.s^{-1})		
	Lot 1	Lot 2	Lot 3
1300	1,6 ± 0,1	0,5 ± 0,2	0,009 ± 0,005
1400	9 ± 2	1,6 ± 0,3	0,7 ± 3,6
1500	31,4 ± 3,5	4,4 ± 0,5	1,4 ± 1,4
1600	80 ± 3,5	6,3 ± 0,7	5,5 ± 1,3
1650	-	-	16,7 ± 3,5

TABLE II.11 – *(a) Vitesses moyennes de transport et (b) coefficients de diffusion moyens, mesurés sur l'ensemble des lots.*

La vitesse de transport est ainsi 5 fois plus importante à 1600°C pour le lot 1 par rapport à celle du lot 2. A titre indicatif, la pseudo-énergie d'activation et le terme pré-exponentiel seront respectivement égaux à 3,5±0,2 eV et (1,2±0,6)×10^{-12} m.s^{-1} pour le lot 1 (2,7±0,1 eV et (1,3 ±0,3) × 10^{-16} pour le lot 2).
De même, les coefficients de diffusion mesurés pour le lot 1, seront, à 1600°C, un ordre de grandeur au-dessus des coefficients de diffusion obtenus pour le lot 2. Cela se traduit par une pente plus importante du diagramme d'Arrhénius et une énergie d'activation de 3.3±0.2 eV (2,1±0,2 eV pour le lot 2).
Par conséquent, la température de frittage modifie considérablement la mobilité de l'espèce implantée. Pour rappel, les conséquences d'une température de frittage plus basse sont une croissance granulaire moindre (tailles de grains finales égales à 8±3 μm et 38±3 μm pour les lots 1 et 2 respectivement) et une structure des grains différente avec notamment une porosité intergranulaire plus importante. Nous discuterons plus en détail de ces différences au chapitre VI.



(a) Diffusion

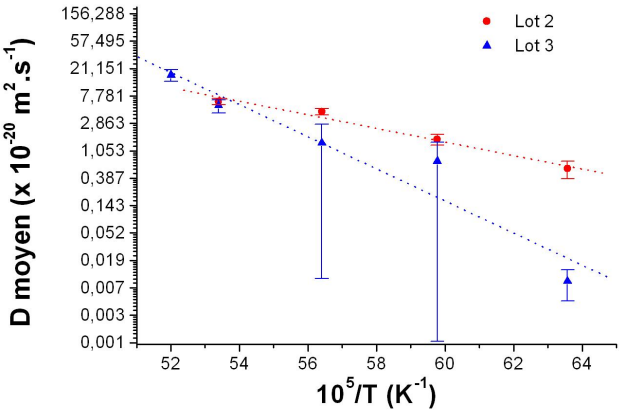


(b) Transport

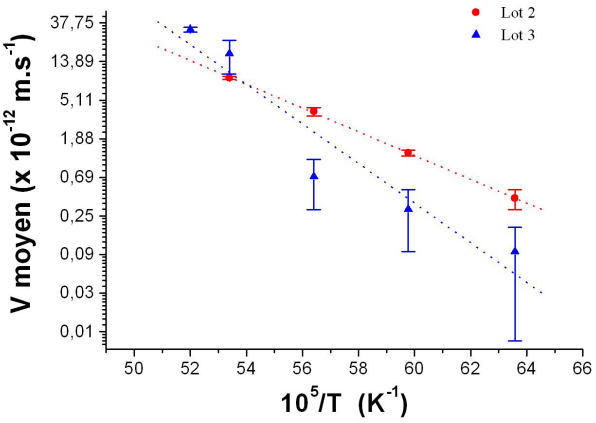
FIGURE II.18 – *(a) Diagramme d'Arrhénius de la diffusion et (b) ajustement exponentiel (ligne pointillée) du transport, mesurés sur les lots 1 et 2.*

5.6.b Influence de la poudre initiale

L'influence de la poudre initiale peut être observée par comparaison des lots 2 et 3. Sur la figure II.19, des différences importantes existent entre ces deux lots.



(a) Diffusion



(b) Transport

FIGURE II.19 – *(a) Diagramme d'Arrhénius de la diffusion et (b) ajustement exponentiel (ligne pointillée) du transport, mesurés sur les lots 2 et 3.*

Si la mobilité générale (V et D) est activée thermiquement dans les deux cas, l'ajustement exponentiel des vitesses de transport n'est pas possible pour le lot 3. En effet, la vitesse de transport connaît une brusque croissance dès 1600°C. En dessous de cette température « seuil », le transport est très faible. Ainsi, il est possible de considérer deux composantes dans le transport de part et d'autre de la température de 1600°C. Notons

qu'aucune pseudo-énergie d'activation n'a été extraite pour les deux compostante du fait d'un nombre de points expérimentaux insuffisant.
De même, les coefficients de diffusion traduisent une accélération importante de la diffusion. L'énergie d'activation calculée est en effet égale à 5,0±0,8 eV, ce qui correspond à une valeur deux fois plus importante que pour le lot 2. Cependant, les incertitudes importantes, notamment dues à la dispersion des points expérimentaux sur les courbes cinétiques et les erreurs expérimentales, rendent impossible la mesure d'un éventuel effet de « seuil » identique à celui observé pour les vitesses.
Ainsi, l'utilisation d'une poudre initiale comportant des grains plus gros (3,5±1,5μm et 1±0,2μm pour les poudres de grade A et de grade C respectivement) et des taux d'oxygène et de carbone deux fois plus faibles, conduit à une mobilité du xénon différente dans TiN, notamment à 1600°C. Un seuil de mobilité semble également exister à cette température, alors que pour des températures inférieures, la mobilité est fortement ralentie par rapport au lot 2.

6 Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre, la migration thermique du xénon dans le nitrure de titane polycristallin a été décrite en fonction de la température (de 1300 à 1650°C) et de la durée de recuit (de 0,5 à 15 heures). Le rôle des conditions de synthèse a également été étudié. Les résultats suivants ont pu être dégagés.

La mobilité du xénon dans TiN, pour les températures étudiées, est majoritairement due à un transport vers la surface, ce qui est concordant avec l'étude de Gavarini *et al.* [Gav07]. En outre, ce phénomène est activé par la température. La vitesse de transport est relativement constante avec la durée de recuit. Des vitesses moyennes de transport ont donc été extraites pour chaque lot synthétisé.

Le léger élargissement des profils de concentration initiaux au cours des recuits indique une faible composante de diffusion. Des coefficients de diffusion apparents moyens ont cependant pu être extraits. La loi d'arrhénius a permis d'obtenir les énergies d'activation de la diffusion pour chacun des lots étudiés.

Le relâchement du xénon observé est principalement la conséquence du transport. En effet, celui-ci conduit à la troncature du profil de concentration au niveau de la surface. Une très faible diminution de la quantité totale de xénon (hors transport) a aussi été observée pour le lot 1 lors d'un fort fractionnement du traitement thermique. Ce phénomène n'a pu être quantifié avec précision, en raison des incertitudes expérimentales. Une hypothèse avancée est que l'oxydation du matériau favorise le relâchement du xénon à haute température.

La température de frittage joue un rôle non négligeable dans la mobilité du xénon au regard de la comparaison des lots 1 et 2. En effet, le transport est plus important (de 2 à 5 fois plus rapide dans la gamme de température considérée) dans le cas de grains ayant peu grossi, donc pour une température de frittage moins élevée (1800°C par rapport à 2000°C).

La granulométrie et la composition de la poudre initiale pourraient également jouer

un rôle dans la mobilité du xénon. Cette dernière présente, en effet, des singularités pour le lot 3 (poudre de grade A, $T_{frittage}$=2000°C) comparativement au lot 2 (poudre de grade C, $T_{frittage}$=2000°C).

Au regard de l'ensemble de ces résultats, les conditions de synthèse (température de frittage et nature de la poudre initiale), influencent la migration thermique du Xe implanté dans les monolithes obtenus. Afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la mobilité du xénon dans le nitrure de titane, il est nécessaire de déterminer, d'une part, l'influence de la microstructure sur le comportement du xénon et d'autre part l'état physique de cette espèce après implantation et au cours des traitements thermiques.

Chapitre III

Rôle de la microstructure sur la migration du xénon dans TiN

Dans ce troisième chapitre, nous allons mettre en lumière le lien entre la microstructure du nitrure de titane et la mobilité du xénon dans ce matériau. Dans une première partie, nous décrirons les expériences de micro-sonde d'analyses (« μ-RBS ») mises en place afin de répondre à cette question. Puis, au cours d'une deuxième partie, nous discuterons de la mobilité du xénon et de l'influence de l'oxydation sur cette dernière. Enfin, l'influence de l'orientation cristalline sur ces deux phénomènes, à savoir oxydation de TiN et mobilité du xénon dans ce matériau, sera abordée dans une troisième et dernière partie.

Sommaire

1 Mobilité du xénon et microstructure 69
1.1 Expériences en micro-sonde d'analyse 69
1.1.a Dosage du xénon par « μ-*RBS* » 69
1.1.b Dosage des éléments légers par « μ-*NRA* » 69
1.2 Distributions du xénon 70
1.2.a Cartographie en xénon 70
1.2.b Profils de concentration en xénon 70
1.2.c Disparités inter-granulaires 72
1.2.d Disparités intra-granulaires 72
1.3 Caractérisation de la zone centrale sombre 73
1.3.a Cartographie en oxygène 73
1.3.b Morphologie de surface 75
1.3.c Nature des « cristallites » 75
1.4 Corrélation entre xénon et oxydation 76
2 Oxydation de TiN et relâchement en xénon 77
2.1 Dosage de l'oxygène 77
2.2 Suivi de la teneur en oxygène au cours des recuits 80

2.2.a Echantillon tel qu'implanté 80
2.2.b Echantillon recuit 15 heures à 1300°C 80
2.3 Evolution de la morphologie de surface avec les recuits 82
2.3.a Cas du lot 2 82
2.3.b Comparaison avec les deux autres lots 83
2.4 Forte oxydation et relâchement du Xe 84
3 Rôle de l'orientation cristalline 84
3.1 Diffraction d'électrons rétrodiffusés 84
3.2 Cartographie « EBSD » 86
4 Conclusions du chapitre 88

1 Mobilité du xénon et microstructure

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en exergue le rôle joué par les conditions de synthèse que sont la température de frittage et la nature (composition et taille de grain) de la poudre initiale vis-à-vis du comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane. Il a été évoqué que les différences observées pourraient être expliquées par la structure même des grains du fritté. En effet, durant le frittage, les différents processus de migration de matière qui se produisent, influent sur la microstructure et la structure interne des grains.
Afin de mettre en évidence le rôle de la microstructure sur la migration thermique du xénon, nous avons utilisé la « *μ-RBS* », technique d'analyse élémentaire permettant de visualiser d'éventuelles disparités entre les grains et au sein même des grains, au niveau de la répartition surfacique du xénon. De même, le dosage des éléments légers a été suivi au cours d'expériences en « *μ-NRA* » (« *micro-Nuclear Reaction Analysis* »).
Dans ce qui suit, nous présenterons les résultats des analyses effectuées sur le lot 2. En effet, la taille minimale du faisceau que nous avons employé en micro-sonde d'analyse, *i.e.* 3×3 μm^2, n'a pas permis de caractériser d'éventuelles sous-structures au sein des grains des lots 1 et 3 du fait de leur taille de grains (8±3 μm et 18±6 μm respectivement).

1.1 Expériences en micro-sonde d'analyse

1.1.a Dosage du xénon par « *μ-RBS* »

Le suivi de l'évolution locale des profils de concentration en Xe a été effectué à l'aide d'expériences de micro-rétrodiffusion Rutherford avec un faisceau de section moyenne proche de 5×5 μm^2. Le faisceau d'ions $^4He^+$ de 2,5 MeV, délivré par l'accélérateur Van de Graaff du laboratoire Pierre Süe du CEA Saclay avec une intensité de 500 pA, a également permis d'obtenir des cartographies de la répartition latérale du Xe grâce au mode balayage [Kho01]. L'ensemble des données, collectées avec un détecteur annulaire positionné à 170°, a ensuite été traité à l'aide des logiciels SIMNRA 6.04 [May08] et RISMIN 4.1 [Dau03]. Le premier permet de déduire les profils de concentration en Xe en fonction de la profondeur (cf. Chapitre II page 44) tandis que le second extrait les cartographies de la répartition latérale du Xe. Par ailleurs, à chaque « *pixel* » de la cartographie correspond un spectre « *RBS* ».

1.1.b Dosage des éléments légers par « *μ-NRA* »

Des analyses par réactions nucléaires, utilisant des deutons de 1,9 MeV, ont fourni des informations complémentaires en dosant les éléments légers. Pour ce faire, le même dispositif de détection que pour la « *μ-RBS* » a été utilisé.
Cette expérience a été optimisée pour le suivi de la teneur en ^{14}N à l'aide des réactions $^{14}N(d,p_x)^{15}N$ et $^{14}N(d,\alpha_y)^{12}C$ produites à cette énergie. Notons que nous avons pu observer les réactions pour l'état fondamental x, y = 0 et les états excités x,y ∈ [1 ;6] sur les spectres expérimentaux. En effet, le but premier de cette analyse était de vérifier l'éventuelle évaporation d'azote lors des traitements thermiques sous vide secondaire.

A cette énergie, des réactions supplémentaires ont lieu. Il est notamment possible d'observer les réactions nucléaires sur l'oxygène $^{16}O(d,p_1)^{17}O$, $^{16}O(d,p_0)^{17}O$ et $^{16}O(d,\alpha_0)^{14}N$. De même, la réaction sur le carbone $^{12}C(d,p_0)^{13}C$ nous a permis de suivre la teneur en carbone dans nos échantillons.

1.2 Distributions du xénon

Dans ce qui suit, nous ne présentons que les résultats obtenus sur le lot 2, les grains de 38 μm permettant de bien distinguer différentes zones d'un même grain ainsi que les joints de grains. En effet, la section du faisceau n'a pas permis d'effectuer de telles distinctions sur les échantillons des lots 1 et 3 au regard de la moindre taille moyenne des grains (cf. tableau II.3 page 37).

1.2.a Cartographie en xénon

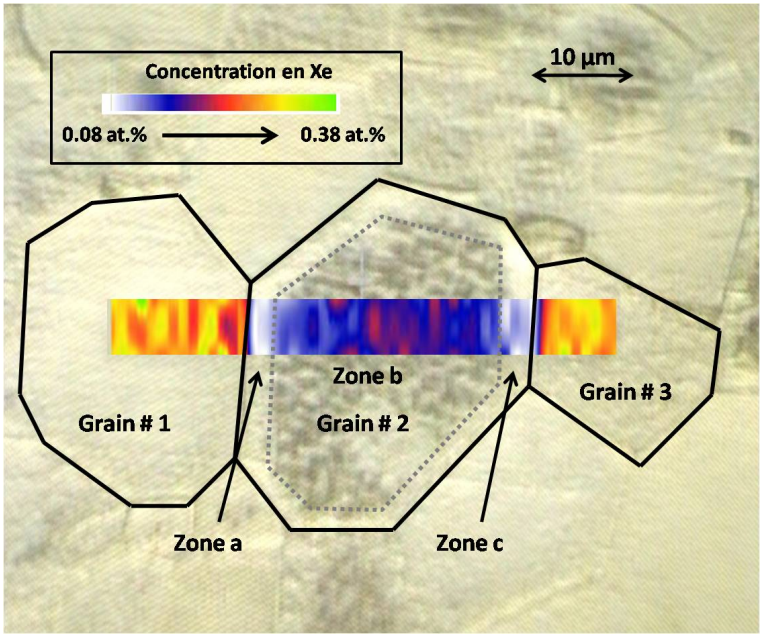
Après implantation et traitement thermique de guérison, *i.e.* sous vide secondaire à 1000°C pendant 10 heures, la distribution du Xe est homogène sur toute la surface de l'échantillon. Cette distribution n'évoluera qu'avec les traitements thermiques à haute température. Un exemple de cette évolution est indiqué à la figure III.1 après un recuit de 5 heures à 1500°C. Notons qu'une évolution similaire a également été observée sur d'autres zones à la surface de ce même échantillon.

Cette cartographie de la distribution latérale de la concentration en xénon a été obtenue suivant une ligne traversant 3 grains distincts d'un échantillon du lot 2 recuit cinq heures à 1500°C.
La première chose que l'on peut remarquer sur cette figure est que la distribution latérale de la concentration en Xe devient hétérogène après traitement thermique haute température. Des disparités apparaissent entre les grains.
Dans le cas du grain 2, la forme de la distibution en xénon peut être corrélée à la présence d'une zone centrale (zone b) plus sombre en comparaison de la périphérie de ce même grain (zones a et c). Nous discuterons plus avant de ce point particulier à la section 1.3.

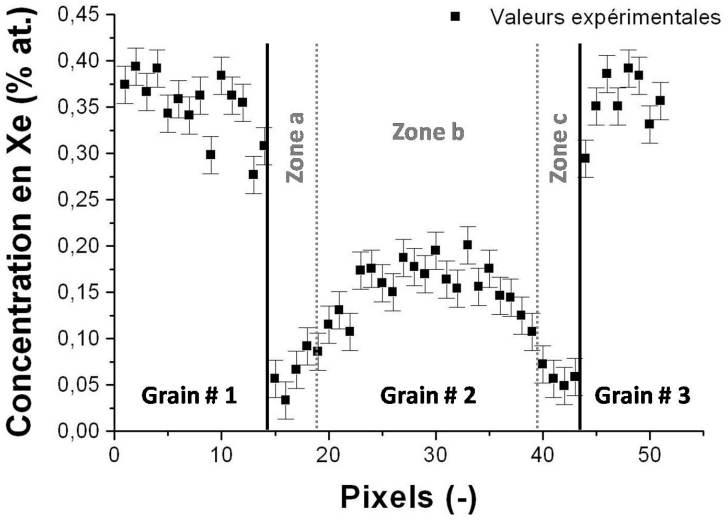
1.2.b Profils de concentration en xénon

Nous avons obtenu une information complémentaire en étudiant les profils de concentration du Xe en fonction de la profondeur dans chacune des zones évoquées ci-dessus (cf. figure III.2).

Ainsi, le xénon est transporté vers la surface. Ce transport conduit au relâchement de l'élément, tel qu'observé à la figure III.1.
Il est également possible de retrouver les disparités entre les grains et, dans le cas du grain 2, la sous-structure au sein même du grain.



(a) Cartographie Xe et micrographie optique en superposition



(b) Distribution latérale de Xe en fonction de la position

FIGURE III.1 – *(a) Cartographie de la distribution latérale de concentration en Xe après 5 heures à 1500°C mesurée sur le lot 2. (b) Concentration en Xe en fonction de la position latérale. Les lignes noires en trait plein indiquent la position des joints de grains. Les lignes pointillées grises représentent la limite approximative entre la région centrale plus sombre (zone b) et les régions près des joints de grains (zones a et c).*

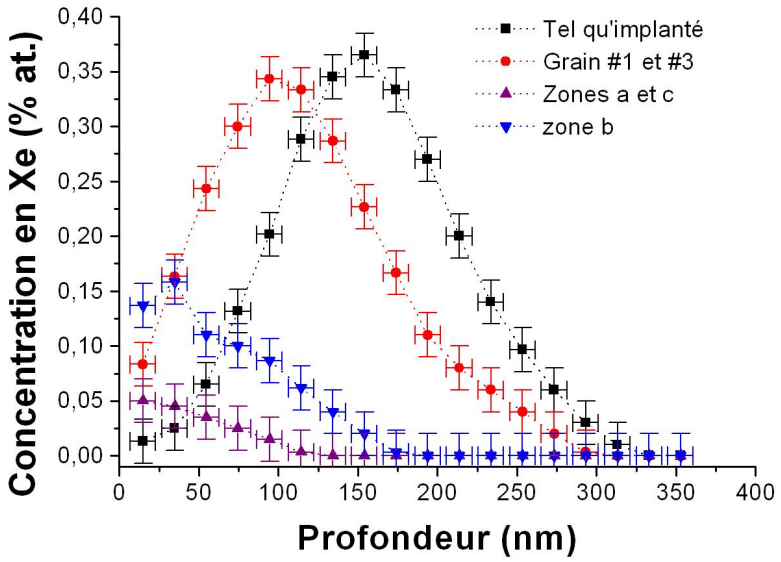


FIGURE III.2 – *Profils de concentration en Xe du lot 2 obtenus sur les zones analysées en micro-sonde après 5 heures à 1500° C. Le profil tel qu'implanté est identique quelle que soit la zone sondée.*

1.2.c Disparités inter-granulaires

La concentration en xénon varie selon le grain considéré (cf figure III.1). En effet, pour les grains 1 et 3, elle semble identique à la concentration avant recuit ($\simeq$ 0,38 % atomique) tandis qu'elle a diminué de moitié dans le cas du grain 2 ($<$ 0,2 % atomique). Ce phénomène ne semble pas directement lié à la taille même des grains puisque les grains 1 et 3 présentent des teneurs équivalentes malgré des tailles relativement différentes. Les variations de la concentration en xénon semble donc dépendre d'un paramètre différent de celui de la taille de grains. Ce paramètre pourrait être l'orientation cristalline des grains.
L'intensité du transport est différente selon le grain considéré (cf. figure III.2). Un faible transport vers la surface ($\simeq$ 60 nm) est observé pour les grains 1 et 3 tandis que celui-ci est important ($>$ 110 nm) pour le grain 2.
De telles différences de comportement d'un grain à un autre peuvent trouver leur origine dans l'orientation cristalline de chacun des grains de TiN. Nous traiterons ce point particulier au sein de la partie 3.

1.2.d Disparités intra-granulaires

Dans le cas du lot 2, le centre du grain (zone b) se distingue de la périphérie (zones a et c). La concentration en xénon varie ainsi de 0,05 % atomique au niveau des zones

a et c situées près des joints de grains à près de 0,2 % atomique au centre de ce même grain (zone b). Cette distribution centre-périphérie semble être corrélée à la présence de la zone sombre (voir figure III.1).
Le transport semble également différent selon la zone du grain que l'on considère (cf. figure III.2). Dans le cas du grain 2, le transport est plus important en périphérie du grain (transport >140 nm dans les zones a et c) qu'en son centre (transport ≃110 nm en zone b).
De plus, le xénon semble s'accumuler très légèrement en surface au centre du grain 2 (zone b). Cela pourrait indiquer un effet « ralentisseur » de la zone sombre par rapport à la zone périphérique à proximité des joints de grains.
Une modification de la structure du grain 2 au voisinage des joints de grains pourrait expliquer les différences de comportement entre centre et périphérie. Ces dernières seraient dues à la présence de défauts structuraux comme les dislocations. Par exemple, au voisinage des joints de grains, la désorientation des grains entre eux peut être responsable de la formation de dislocations nécessaires au maintien de la géométrie du grain [Mar98, Eve02].
Enfin, la nature même de la zone sombre pourrait être la raison du comportement du xénon, différent selon qu'il se trouve en périphérie ou au centre du grain de TiN (voir ci-après).

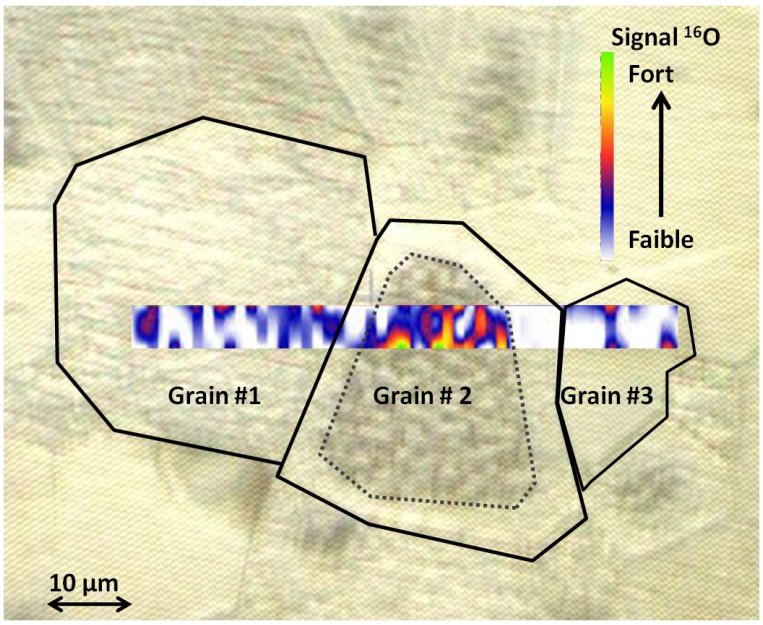
1.3 Caractérisation de la zone centrale sombre

L'étude des spectres expérimentaux obtenus en « *μ-NRA* » (non présentés ici) n'a révélé aucune évaporation d'azote dans les limites de détection. De même, le dosage du carbone n'a pas indiqué, dans les limites de détection, d'évolution importante de la teneur de cette espèce.

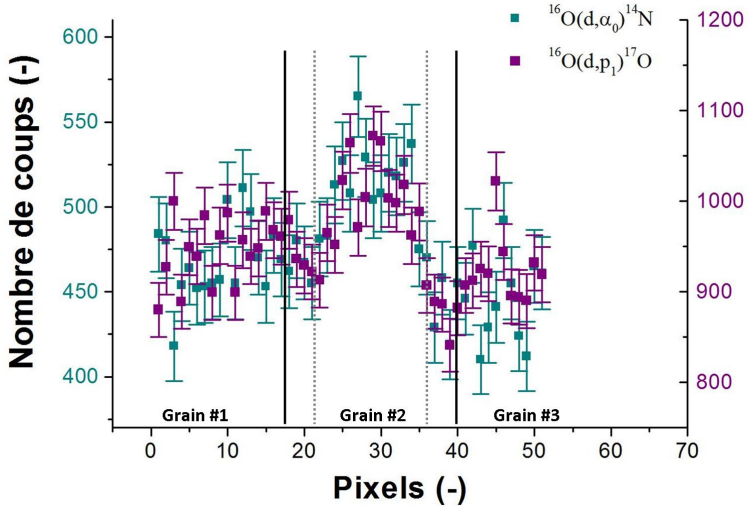
1.3.a Cartographie en oxygène

Le traitement des spectres expérimentaux à l'aide du logiciel RISMIN 4.1 [Dau03] au niveau des réactions $^{16}O(d,p_1)^{17}O$ et $^{16}O(d,\alpha_0)^{14}N$ a permis d'obtenir une cartographie de la teneur en oxygène le long de lignes traversant plusieurs grains. Un exemple d'une telle cartographie, obtenue sur un échantillon du lot 2 recuit 5 heures à 1500°C, est donné à la figure III.3.

Sur cette figure, il est possible de constater qu'il existe des disparités entre les grains. De plus, une corrélation entre la zone centrale du grain 2 et une légère augmentation de la teneur en oxygène, cette dernière étant proche des limites de détection, est observée. Par conséquent, la nature de la zone sombre est probablement un oxyde formé au cours des traitements thermiques. Sa nature exacte sera déterminée à la section 1.3.c.



(a) Cartographie O et micrographie optique en superposition



(b) Distribution latérale en O en fonction de la position

FIGURE III.3 – *(a) Cartographie de la distribution latérale de concentration en O après 5 heures à 1500° C mesurée sur le lot 2. (b) Concentration en oxygène en fonction de la position latérale obtenue par les réactions $^{16}O(d,p_1)^{17}O$ et $^{16}O(d,\alpha_0)^{14}N$. Les lignes noires en trait plein indiquent la position des joints de grains. Les lignes pointillées grises représentent la limite approximative entre la région centrale plus sombre et les régions près des joints de grains.*

1.3.b Morphologie de surface

Afin de caractériser la nature de la zone sombre, la morphologie de surface des échantillons a été suivie en microscopie électronique à balayage (MEB). Un des clichés obtenu sur le lot 2 après 5 heures à 1500°C est présenté à la figure III.4.

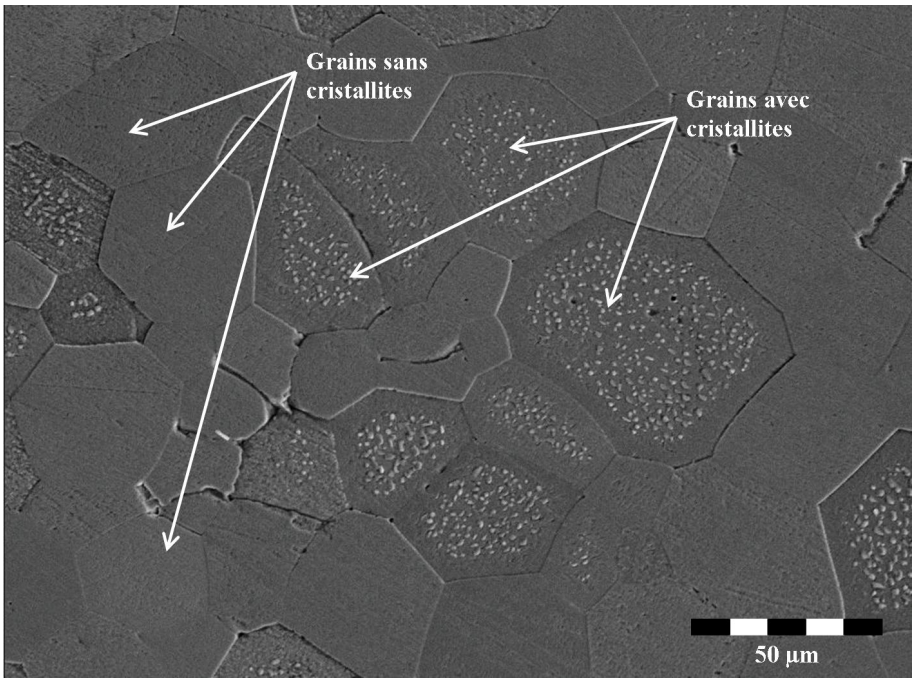


FIGURE III.4 – *Exemples de clichés MEB de la surface du lot 2 après 5 heures à 1500° C*

Après 5 heures à 1500°C, le centre de certains grains du lot 2 est recouvert d'aspérités. Leur taille et leur nombre varient d'un grain à un autre de TiN. Nous les nommerons « cristallites » par la suite.

1.3.c Nature des « cristallites »

Des analyses de diffraction X rasante (0,5 et 1°) n'ont pas révélé la formation d'une nouvelle phase dans cette étude. Cependant, la présence d'une nouvelle phase n'est pas totalement à exclure du fait de la sensibilité de la technique puisque l'épaisseur sondée (200 nm) est très importante devant la faible épaisseur probable des « cristallites » et leur répartition en surface fortement inhomogène.
Néanmoins, une étude, menée en parallèle de celle-ci sur d'autres échantillons de TiN, a permis de mettre en évidence la présence de Ti_3O_5 en surface du matériau soumis à des recuits sous de fortes pressions partielles d'oxygène ($P_{O_2} \in [6.10^{-6};2.10^{-4}]$ mbar) [Gav10]. Il est donc raisonnable de supposer que ces « cristallites » sont une phase oxyde (probablement Ti_3O_5).

1.4 Corrélation entre xénon et oxydation

Aucune donnée quantitative n'a pu être extraite de cette expérience du fait des nombreuses fonctions d'excitation sur l'azote contribuant fortement au signal expérimental et par l'absence des sections efficaces pour nombre d'entre elles dans la littérature. Rappelons également que cette expérience a été optimisée pour l'étude de l'azote.

Cependant, des tendances générales ont été déterminées. La comparaison des spectres expérimentaux des trois grains étudiés (voir figure III.3) est indiquée à la figure III.5.

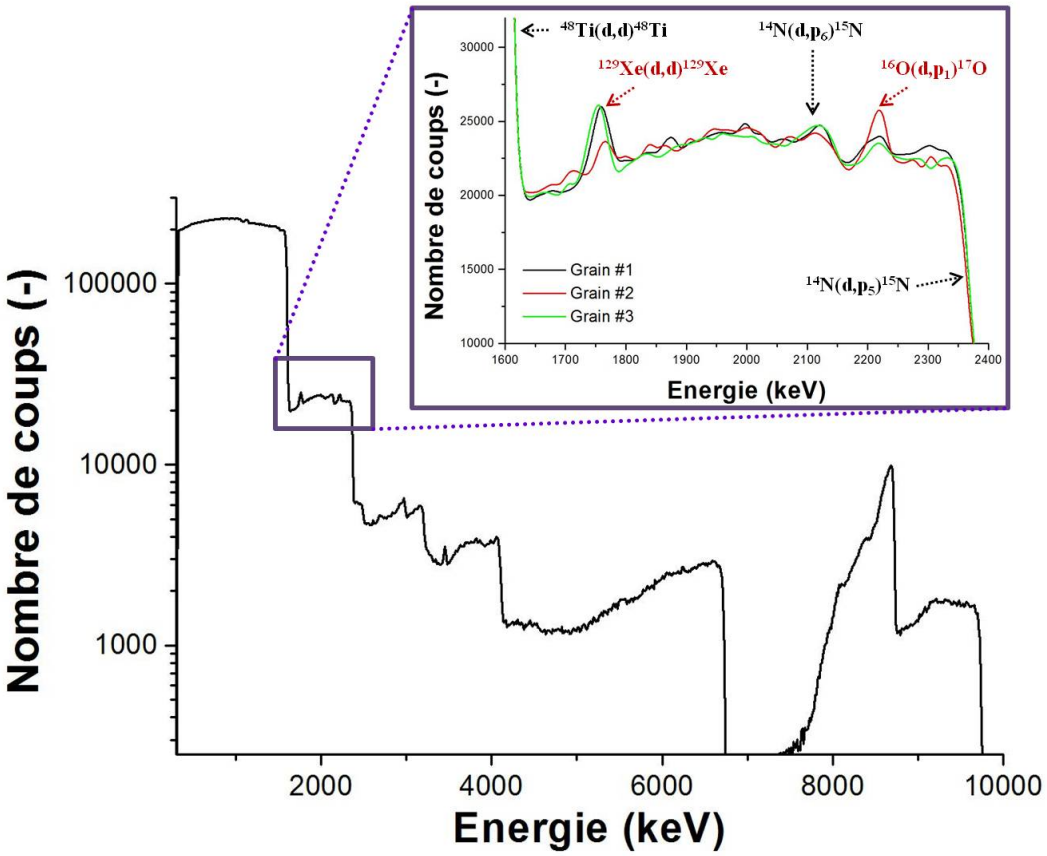


FIGURE III.5 – *Spectre typique obtenu avec des deutons de 1,9 MeV, sur un échantillon du lot 2 implanté en xénon après 5 heures à 1500°C. Le zoom de la zone d'intérêt pour le signal de xénon ($^{129}Xe(d,d)^{129}Xe$) et celui d'oxygène ($^{16}O(d,p_1)^{17}O$) est donné en médaillon.*

Sur cette figure, il est possible de constater une diminution de la quantité de xénon, corrélée à un enrichissement en oxygène au niveau du grain 2. Les deux autres grains conduisent à des spectres qui se superposent.

A la lumière de ces résultats, l'orientation cristalline pourrait expliquer les différences de comportement de l'oxygène d'un grain de TiN à un autre tout comme celui du xénon (voir partie 3).
En outre, il semble important d'étudier l'influence de l'oxydation du nitrure de titane sur le comportement thermique du xénon et notamment sur le relâchement de cette espèce (voir ci-après).

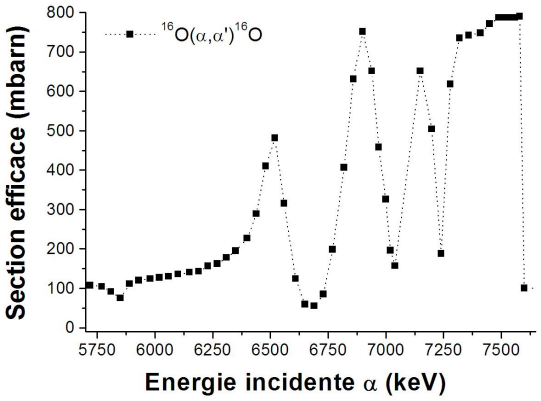
2 Oxydation de TiN et relâchement en xénon

Un relâchement plus important du Xe a été observé lors de certains traitements thermiques. Une des hypothèses avancée est le possible rôle de l'oxydation de surface sur ce phénomène. Dans cette partie, nous allons mettre en exergue l'influence de l'oxydation (très faible sous vide secondaire) sur la migration thermique du Xe. La technique d'analyse par « *NBS* » (« *Nuclear Backscattering Spectrometry* ») a été mise en œuvre dans le but de doser et suivre l'évolution de la teneur en oxygène au cours des traitements thermiques.
Nous avons également vu que l'enrichissement en oxygène conduisait à la formation de « cristallites » oxydes au centre de certains grains du lot 2. Nous allons donc suivre la morphologie de surface en corrélation avec l'oxydation de TiN pour chacun des trois lots de cette étude.

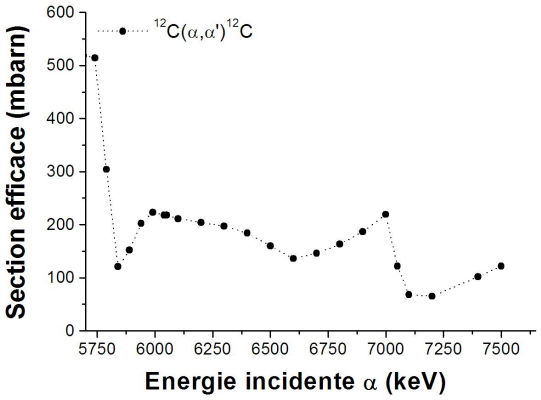
2.1 Dosage de l'oxygène

Afin de faire un dosage élémentaire de l'oxygène, nous avons choisi d'employer la réaction $^{16}O(\alpha,\alpha')^{16}O$ dont la fonction d'excitation est représentée à la figure III.6(a) dans le domaine d'énergie incidente de 5,7 à 7,6 MeV et pour un angle de détection de 170°.
La section efficace de cette réaction a particulièrement attiré notre attention puisqu'elle est bien supérieure à celle de rétrodiffusion « classique » (jusqu'à 150 fois à l'énergie incidente de 7,5 MeV). Son signal sera donc amplifié. L'énergie de l'ion incident a ainsi été choisie égale à 7,5 MeV.
A cette énergie, la fonction d'excitation présente également une forme en quasi-plateau, ce qui nous permet de sonder une profondeur de plusieurs nanomètres en une seule mesure et de ne pas avoir à déconvoluer fortement la forme de la résonance de celle du profil en concentration.

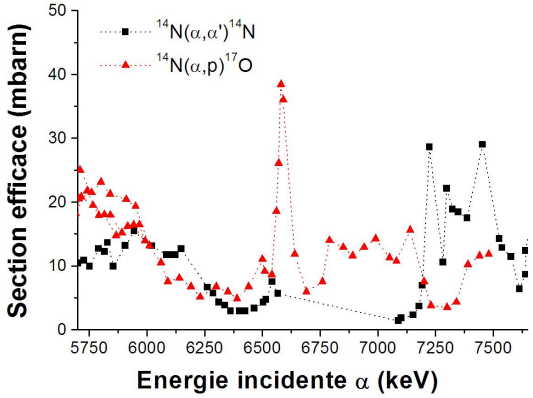
Lors de l'utilisation de la réaction $^{16}O(\alpha,\alpha')^{16}O$ avec des ions incidents de 7,5 MeV, d'autres résonances sur les éléments légers contenus dans l'échantillon peuvent avoir lieu et se superposer au signal d'oxygène. Le dosage d'oxygène sera donc limité par le recouvrement des signaux des différentes espèces. Dans notre cas, les autres éléments pouvant interférer sont l'azote, présent en grande quantité, et le carbone dont la section efficace est importante. Les figures III.6(b) et III.6(c) montrent les fonctions d'excitation de ces deux réactions supplémentaires.



(a) $^{16}\mathrm{O}(\alpha,\alpha')^{16}\mathrm{O}$



(b) $^{12}\mathrm{C}(\alpha,\alpha')^{12}\mathrm{C}$



(c) $^{14}\mathrm{N}(\alpha,\alpha')^{14}\mathrm{N}$ et $^{14}\mathrm{N}(\alpha,\mathrm{p})^{17}\mathrm{O}$

FIGURE III.6 – *Fonctions d'excitation des réactions nucléaires résonantes (a) $^{16}O(\alpha,\alpha')^{16}O$ [Che88b], (b) $^{12}C(\alpha,\alpha')^{12}C$ [Che88b], (c) $^{14}N(\alpha,\alpha')^{14}N$ [Fos93] et $^{14}N(\alpha,p)^{17}O$ [Xu99] pour un angle proche de 170° sur une gamme d'énergie allant de 5,7 à 7,6 MeV.*

La figure III.7 est un spectre expérimental typique d'un échantillon du lot 2 oxydé après 5h à 1500°C, obtenu dans les conditions de réactions résonantes à 7,5 MeV.

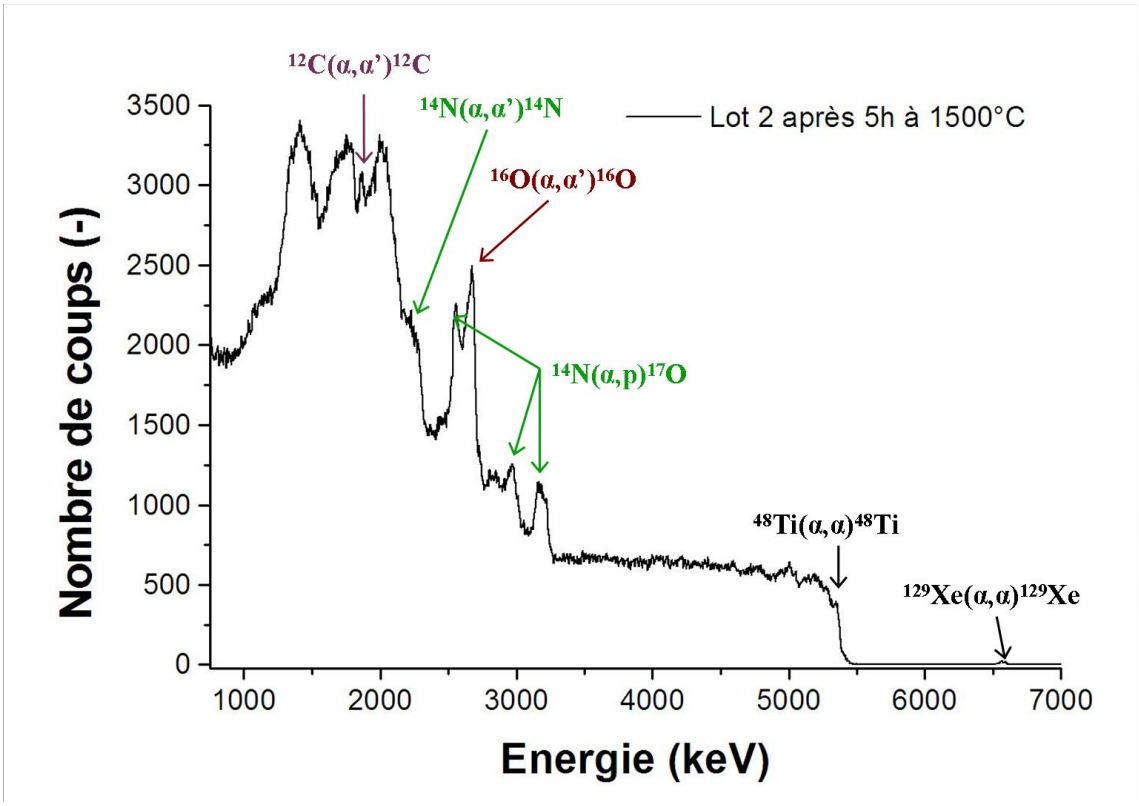


FIGURE III.7 – *Spectre expérimental typique, obtenus pour des ions $^4He^+$ incidents de 7,5 MeV sur un échantillon du lot 2 oxydé après 5h à 1500° C.*

Sur ce spectre, le signal d'oxygène apparaît à une énergie proche de 2700 keV. On remarquera qu'il n'est pas possible de déterminer la concentration en oxygène sans déconvoluer le signal de l'azote de celui de l'oxygène. En effet, une réaction supplémentaire sur l'azote, $^{14}N(\alpha,p_0)^{17}O$, ajoute un signal qui interfère avec celui de l'oxygène. Elle possède en particulier un pic à l'énergie de 2560 keV.
L'azote étant présent en grande quantité dans TiN, ce signal sera favorisé. Un traitement est par conséquent nécessaire afin de séparer les deux signaux. Celui-ci a été effectué sous SIMNRA [May08] selon un *modus operandi* identique à l'extraction des profils de concentration en Xe décrit au chapitre II.

2.2 Suivi de la teneur en oxygène au cours des recuits

2.2.a Echantillon tel qu'implanté

La figure III.8 présente un exemple de profils de concentration en oxygène obtenus sur les 3 lots par « *NBS* » après implantation. Nous pouvons distinguer sur cette figure trois zones distinctes.
La première correspond au pic de surface d'environ 4,5 % atomique sur les 20 premiers nanomètres de profondeur. Il est probablement dû à une contamination en oxygène durant le polissage et le recuit de guérison de 10 heures à 1000°C.
La deuxième zone est celle correspondant à l'oxydation de surface pour des profondeurs comprises entre 20 et 220 nm. Dans cette zone, on pourra remarquer que la teneur en oxygène est proche de 3% atomique pour les deux lots issus de la poudre de grade C (lots 1 et 2) tandis qu'elle est proche de 1.5% atomique dans le cas du lot 3, issu de la poudre de grade A. Ainsi l'oxydation de surface semble dépendre de la nature de la poudre initiale.
La troisième zone est celle qui s'étend au delà de 220 nm de profondeur et qui correspond au matériau massif. La teneur en oxygène est dans ce cas semblable la limite de détection pour les trois lots, c'est-à-dire environ 1% atomique. On rappelle que la teneur initiale en oxygène est de 2,8% atomique maximum dans le cas de la poudre de grade C et de 1,1% atomique maximum dans le cas de la poudre de grade A (cf. tableau II.2 page 36).

2.2.b Echantillon recuit 15 heures à 1300°C

Les profils de concentration en oxygène mesurés sur les 3 lots après 15 heures à 1300°C sont donnés en figure III.9.

Sur cette figure, après un recuit de 15 heures à 1300°C, nous pouvons observer un enrichissement global en oxygène des échantillons des lots 1 et 2, ce qui est confirmé aux autres températures de cette étude. En effet, la teneur du pic de surface est passée de 5% atomique à 15 et 12% atomique pour les lots 1 et 2 respectivement. De même, l'oxydation de surface a fortement augmenté. Elle dépasse même 5% atomique sur les 150 premiers nanomètres de profondeur pour le lot 2 et les 250 premiers nanomètres dans le cas du lot 1. Ainsi, le lot 1, qui correspond à une température de frittage plus basse ($T_{frittage}$=1800°C) semble plus sensible à l'oxydation que le lot 2 ($T_{frittage}$=2000°C) dans les mêmes conditions.
Le lot 3 se distingue des deux autres lots en ne subissant pas d'oxydation particulière lors des traitements thermiques. La comparaison des lots 2 et 3 indique que la nature de la poudre initiale (taille des grains et impuretés) modifie la résistance à l'oxydation du nitrure de titane.

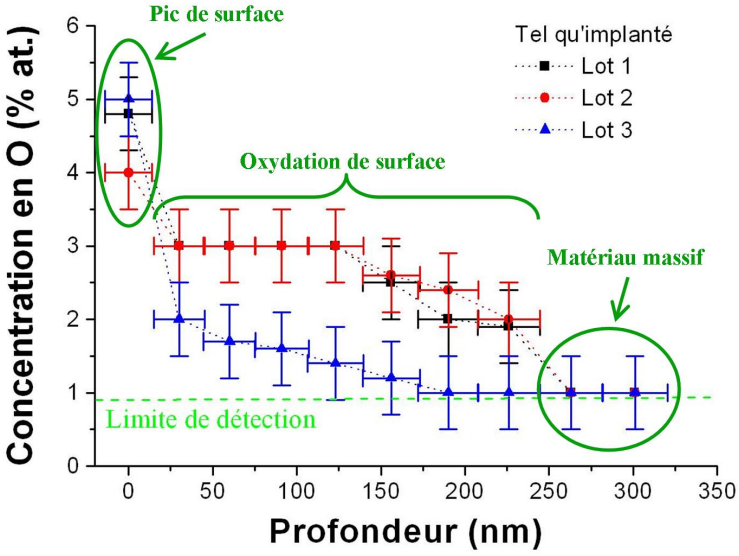


FIGURE III.8 – *Profils de concentration en oxygène en fonction de la profondeur obtenus pour les 3 lots tels qu'implantés.*

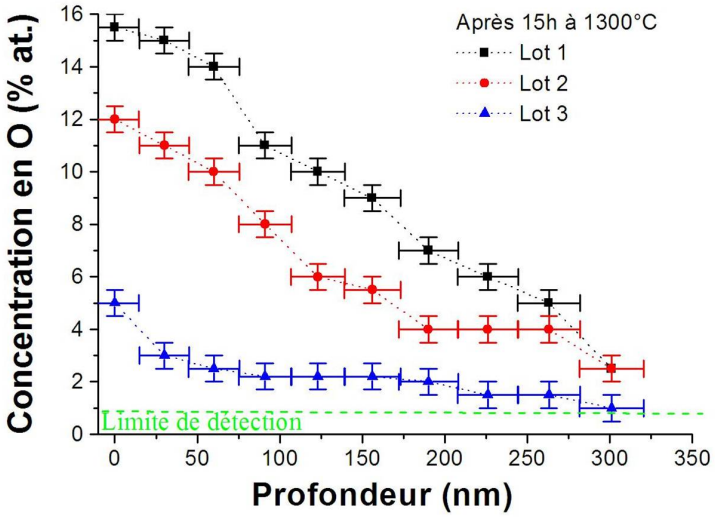
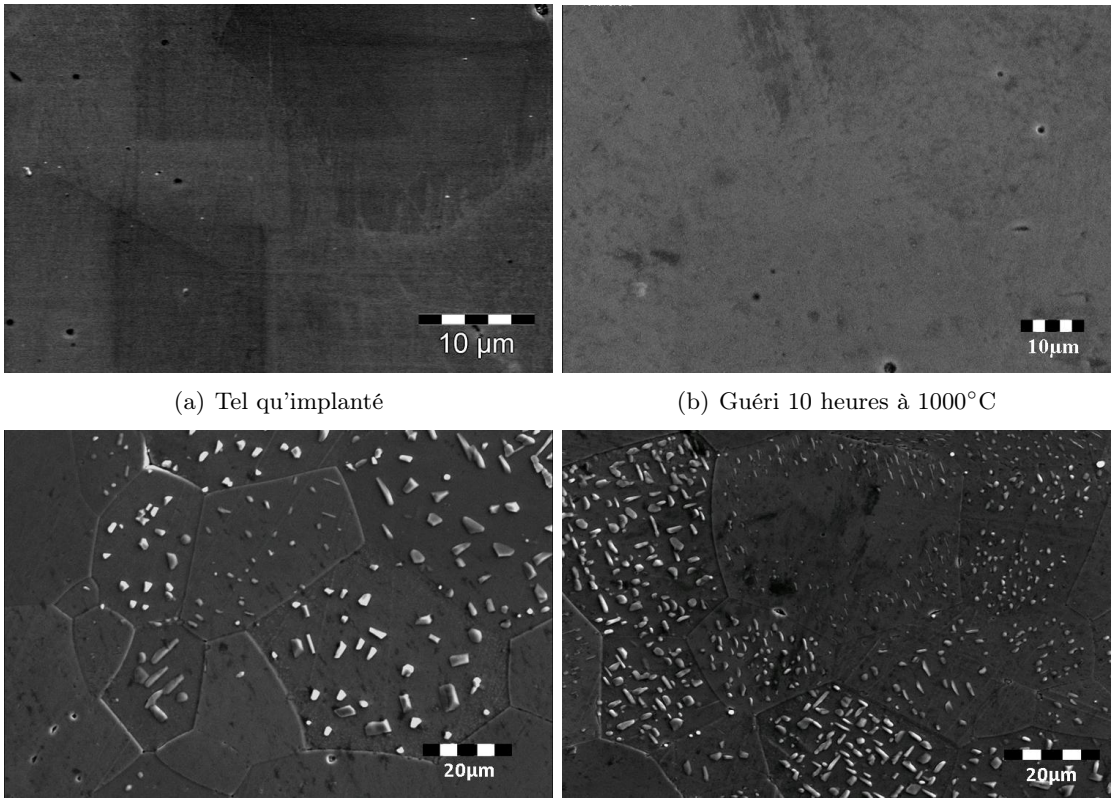


FIGURE III.9 – *Profils de concentration en oxygène en fonction de la profondeur obtenus pour les 3 lots, après 15 heures à 1300° C.*

2.3 Evolution de la morphologie de surface avec les recuits

2.3.a Cas du lot 2

L'implantation en xénon d'échantillons du lot 2 sur la moitié de leur surface a confirmé le caractère indépendant de la formation des « cristallites » vis-à-vis de la présence du xénon. La morphologie de surface de tels échantillons a été suivie en MEB et leur évolution au cours des différents traitements est représentée à la figure III.10.



(a) Tel qu'implanté

(b) Guéri 10 heures à 1000°C

(c) Recuit 1 heure à 1500°C

(d) Recuit 2 heures à 1500°C

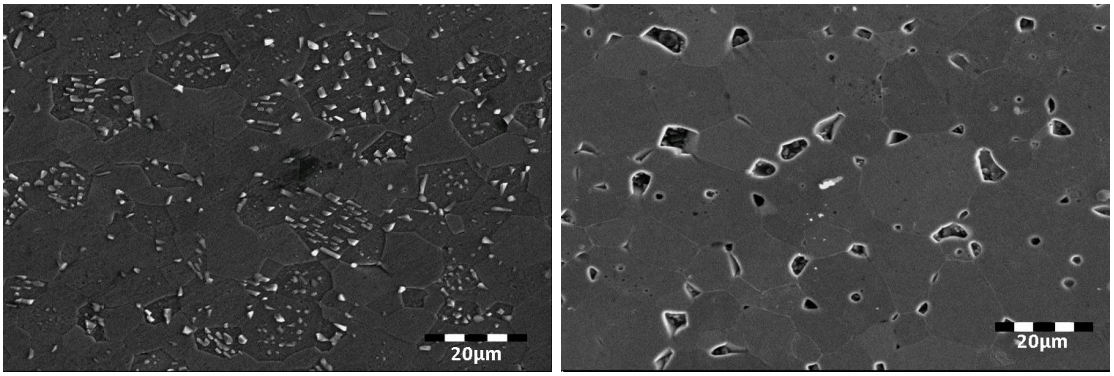
FIGURE III.10 – *Comparaison des clichés MEB de la surface non implantée d'un échantillon du lot 2 demi-implanté tel qu'implanté (a), après guérison à 1000°C pendant 10 heures (b) et après recuit à 1500°C pendant 1 heure (c) et 2 heures (d).*

Sur ces clichés MEB, nous pouvons remarquer que l'apparition des « cristallites » a principalement lieu au cours des traitements thermiques à haute température (ici, 1500°C). Elles se trouvent généralement au centre de certains grains mais s'étendent sur toute la surface des grains avec la durée de recuit. Le nombre et la taille des « cristallites » augmentent ainsi avec la durée des recuits comme nous pouvons le constater en comparant la morphologie de surface après 1 heure et 2 heures à 1500°C.
De plus, les « cristallites » croissent plus ou moins selon le grain. Elles sont par ailleurs

disposées suivant des orientations propres à chaque grain. Ainsi, la sensibilité des grains à l'oxydation semble dépendre du grain considéré. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'orientation cristalline de chaque grain (cf. partie 3).

2.3.b Comparaison avec les deux autres lots

A la figure III.11 sont représentés les clichés MEB de la surface des échantillons des lots 1 et 3 après 1 heure à 1500°C.



(a) Lot 1 (b) Lot 3

FIGURE III.11 – *Comparaison des clichés MEB de la surface non implantée après recuit à 1500° C pendant 1 heure du lot 1 (a) et du lot 3 (b).*

Sur la micrographie III.11(a), le lot 1 présente de nombreuses « cristallites » sur certains grains. Cependant, contrairement au lot 2 dans les mêmes conditions, ces « cristallites » ne sont pas disposées au centre des grains mais occupent toute la surface du grain disponible. Cet état de fait peut être la conséquence de deux phénomènes :

- soit la cinétique de formation des « cristallites » est plus rapide dans le cas du lot 1 que pour le lot 2,
- soit la structure (et/ou la taille des grains) du lot 1 est différente de celle du lot 2, cette dernière accentuant ou non l'oxydation du matériau.

Le premier cas expliquerait le fait que la surface du lot 1 après 1 heure à 1500°C possède une morphologie proche de celle du lot 2 après 2 heures à la même température. Cependant, aucune observation de « cristallites » uniquement au centre des grains n'a été avérée pour l'ensemble des échantillons du lot 1 de cette étude (cf. tableau II.6). Par conséquent, il est fort probable que la différence entre le lot 1 et le lot 2 soit principalement due aux conditions de synthèse, c'est-à-dire la température de frittage, soit 1800°C pour le lot 1 et 2000°C pour le lot 2.

Sur la micrographie III.11(b), nous pouvons remarquer l'absence de « cristallites » à la surface du lot 3 après 1 heure à 1500°C. Ce comportement différent a également été observé pour l'ensemble des températures et durées de recuit effectué sur ce lot. La nature de la poudre initiale (composition et taille de grain) semble donc influencer la formation de « cristallites » oxydes.

Ainsi, les tendances observées en « *NBS* », à savoir une forte oxydation du lot 1 et l'absence d'oxydation du lot 3 par rapport au lot 2, sont confirmées par le suivi de la morphologie de surface en microscopie électronique à balayage.

2.4 Forte oxydation et relâchement du Xe

Dans cette partie, nous nous focaliserons sur le lot 1 puisque ce dernier présente la plus forte sensibilité à l'oxydation, en comparaison avec les deux autres lots. Les phénomènes seront donc plus marqués pour le lot 1.

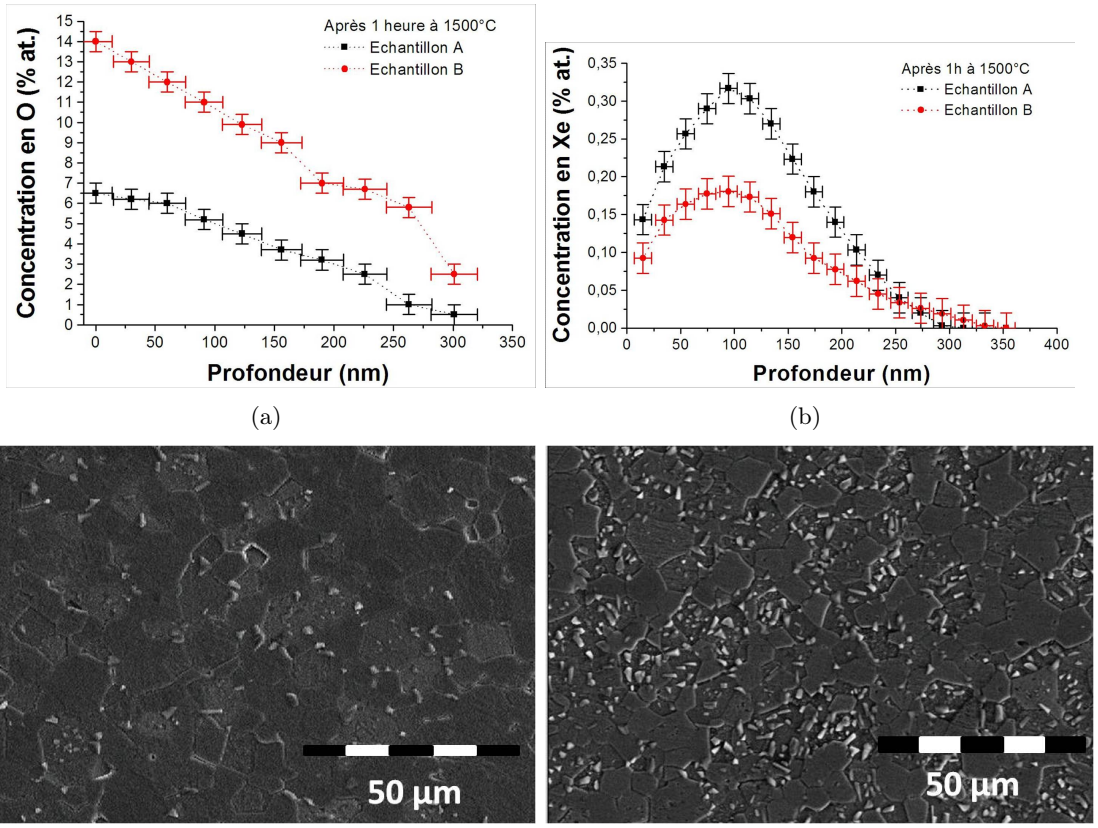
Au chapitre II, nous avons vu qu'un faible relâchement du xénon pouvait être observé lors d'un fort fractionnement des traitements thermiques. Une des hypothèses avancées était le rôle joué par l'oxydation du matériau.
Afin de mettre en évidence la corrélation entre relâchement du xénon et oxydation, nous avons étudié deux échantillons du lot 1, A et B, ayant subi des traitements thermiques d'une heure à 1500°C sous un vide secondaire respectivement nominal à cette étude ($<$ 10^{-6} mbar) et légèrement dégradé ($\simeq 10^{-5}$ mbar). Les résultats obtenus sont présentés à la figure III.12.

Les profils de concentration en oxygène, donnés à la figure III.12(a), indiquent que lors d'un traitement thermique sous un vide dégradé, le nitrure de titane est fortement oxydé. La teneur en oxygène est ainsi égale à 14 % atomique en extrême surface pour l'échantillon B, tandis qu'elle est égale à 7 % atomique pour l'échantillon A.
A la figure III.12(b), l'augmentation de la teneur en oxygène dans la zone implantée en xénon, semble conduire à un fort relâchement de cette espèce. Cependant, le transport, qui est le phénomène majoritaire dans la mobilité du Xe, ne semble pas avoir été affecté par cette oxydation. En effet, les maxima des profils de concentration en xénon des échantillons A et B se trouvent dans les deux cas à environ 150 nm de profondeur. Rappelons que lors de notre étude, seul un relâchement faible a été mis en évidence, les traitements thermiques s'étant déroulés sous un vide secondaire non dégradé.
Enfin, les micrographies MEB des échantillons A et B confirment la corrélation entre l'oxydation de TiN et la formation des « cristallites ». En effet, la croissance des « cristallites » est plus importante dans le cas de l'échantillon B, recuit sous un vide secondaire dégradé, que pour l'échantillon A.

3 Rôle de l'orientation cristalline

3.1 Diffraction d'électrons rétrodiffusés

Afin de mettre en évidence la microstructure des grains, la diffraction d'électrons rétrodiffusés (« *EBSD* » en anglais, soit « *Electron Backscattered Diffraction* ») a été utilisée sur le microscope électronique à balayage Jeol-840 de l'INSA de Lyon. Cette technique d'analyse permet de déterminer l'arrangement cristallographique des matériaux en indexant et en identifiant les systèmes cristallins. L'indexation des systèmes cristallins s'effectue de manière automatisée à partir des figures de diffraction formées



(a) (b)

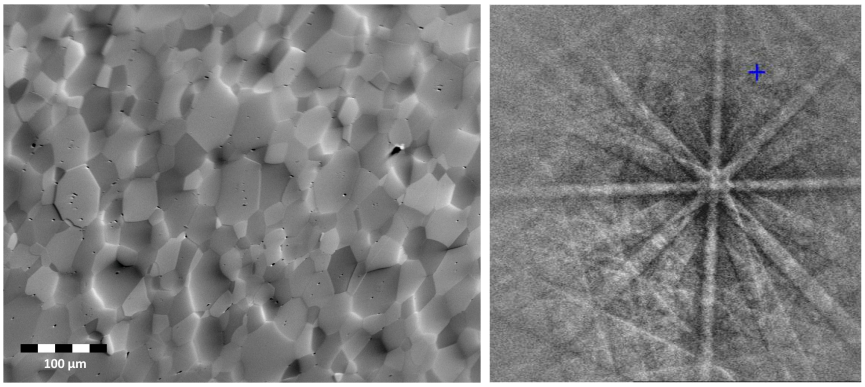
(c) Echantillon A (d) Echantillon B

FIGURE III.12 – *Profils de concentration (a) en oxygène et (b) en xénon, comme fonction de la profondeur après 1 heure à 1500° C pour deux échantillons du lot 1. Clichés MEB de la surface de ces échantillons A (c) et B (d).*

par les électrons rétrodiffusés en surface de l'échantillon. Cette technique est ainsi largement appliquée à la cartographie d'orientation cristalline, à l'étude des défauts et des micro-contraintes et à l'identification de phases.

La diffraction d'électrons rétrodiffusés étant fortement sensible à l'état de surface de l'échantillon, en particulier le niveau de rugosité, la cartographie de la surface de l'échantillon a été réalisée *a priori* c'est-à-dire avant tout traitement thermique, juste après le polissage. De plus, un polissage vibrationnel supplémentaire au polissage mécanique jusqu'au micron a été effectué à l'aide d'une suspension colloïdale à base de silice dans le but d'obtenir la surface la plus plane possible (cf. figure III.13(a)). Ceci a permis d'obtenir des clichés de diffraction de grande qualité (cf. figure III.13(b)).

Les cartographies d'orientation cristalline ont été acquises en mode balayage (tension d'accélération de 30 kV), à l'aide d'un microscope électronique (Jeol-JSM 840) équipé d'une caméra analogique CCD Oxford/HKL Argus 20. Des zones d'environ $540 \times 480\ \mu m^2$



(a) (b)

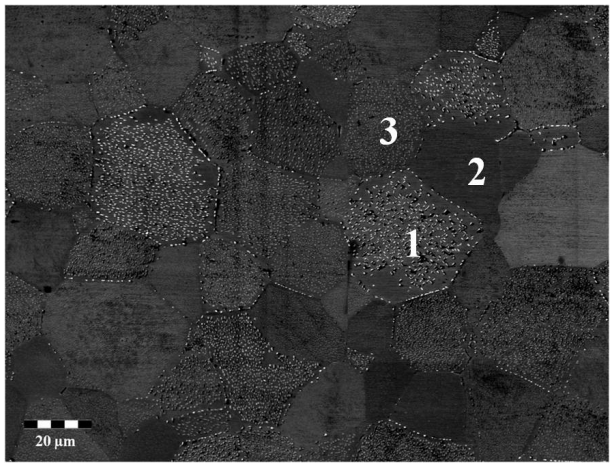
FIGURE III.13 – *(a) Cliché MEB de la surface de l'échantillon après polissage complémentaire. (b) Exemple de figure de diffraction obtenue sur l'échantillon analysé en « EBSD ».*

à la surface de l'échantillon ont été analysées avec un pas de 3 μm. Les données cristallographiques du δ-TiN, à savoir le groupe d'espace 225/Fm$\bar{3}$m pour un paramètre de maille de 0,424 nm, ont été choisies pour indexer de manière automatique les clichés de diffraction.
Après analyse « *EBSD* », l'implantation en Xe (voir les conditions données au chapitre II) a été réalisée et suivie d'un recuit de guérison, *i.e.* 10 heures à 1000°C sous vide secondaire. Des clichés de microscopie électronique à balayage ont ensuite été obtenus afin de suivre l'évolution de l'état de surface de la zone analysée en « *EBSD* » au cours de ces différents traitements.

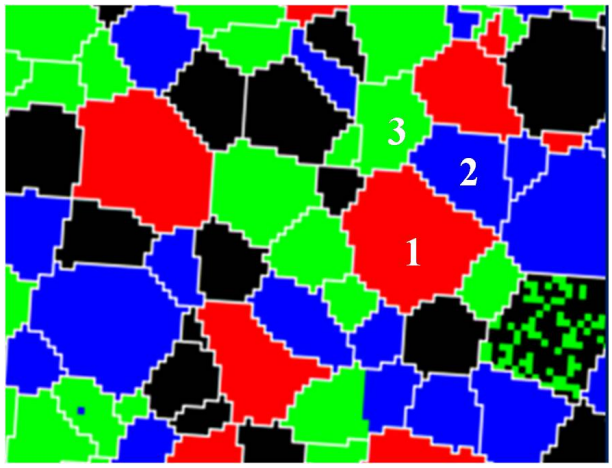
3.2 Cartographie « EBSD »

La comparaison de l'état de surface après traitement thermique et de la cartographie des orientations cristallines obtenue après polissage complémentaire pour le lot 2 est reportée en figure III.14.

Sur cette figure, nous pouvons constater que la formation des « cristallites » à la surface des grains et l'orientation cristalline de chaque grain sont corrélées. Les grains orientés selon le plan (100), en rouge, semblent préférentiellement recouverts de « cristallites » de grande dimension tandis que ceux qui sont orientés selon le plan (111) en sont majoritairement exempts. Des « cristallites » de petites tailles sont observées pour les grains en vert, c'est-à-dire orientés selon le plan (110).
Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Delblanc *et al.* [Bau97] sur la corrosion de film monocristallin de TiN. En effet, ces auteurs ont observé une meilleure résistance à la corrosion des films orientés selon les plans (111) et (110) devant (100).
Ainsi, l'oxydation du matériau, au travers de la croissance de « cristallites » en surface, est influencée par l'orientation cristalline des grains. Or, nous avons vu que le transport du Xe dans les grains présentant des « cristallites » était accéléré par rapport aux grains



(a) Micrographie MEB



(b) Cartographie « *EBSD* »

FIGURE III.14 – *Cliché MEB (a) de la surface d'un échantillon du lot 2 après 10 heures à 1000°C. Cartographie « EBSD » (b) de la zone correspondante obtenue avant tout traitement. Les normales à la surface des grains 1 (en rouge), 2 (en bleu) et 3 (en vert) sont orientées respectivement le long des plans cristallins (100), (111) et (110) à ± 20°. Les grains en noir possèdent des orientations aléatoires.*

qui en sont exempts. Par conséquent, l'orientation cristalline des grains est probablement le paramètre qui favorise d'une part, la formation de « cristallites » et d'autre part le transport du xénon. Cependant, le lien de cause à effet entre oxydation et transport du xénon est difficile à établir. Il est en effet possible que les deux phénomènes se produisent sans connection entre eux. Cette forte présomption reste, à ce jour, à confirmer par des expériences en microsonde nucléaire d'analyse sur les zones cartographiées en « *EBSD* ». Par ailleurs, les analyses en « *EBSD* » n'ont pas révélé de sous-structure centre-périphérie des grains, au regard de la précision du pas d'analyse.

4 Conclusions du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons vu que la microstructure joue un rôle important sur le comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane. Ainsi, nous avons pu mettre en exergue un relâchement du xénon (conséquence du transport) différent selon le grain considéré à la surface du lot 2. Ces différences intergranulaires sont probablement dues à l'orientation cristalline de chacun des grains du matériau. Par conséquent, la taille des grains n'est pas le paramètre pertinent pour expliquer ces différences intergranulaires comme nous l'avons montré dans le cas du lot 2.

Par ailleurs, les conditions de synthèse utilisées conduisent à une répartition homogène et aléatoire des orientations cristallines des grains. L'absence de texture pour chacun des monolithes indique que l'orientation cristalline ne peut pas expliquer à elle seule les différences de comportement du xénon observé d'un lot à l'autre. Néanmoins pour un orientation cristalline donnée, il est raisonnable de penser que les petits grains conduisent, en moyenne, à un transport plus rapide de l'espèce implantée comme l'a montré la comparaison des lots 1 et 2. Ainsi, la structure même des monolithes, dépendant des conditions de synthèse, expliquerait la mobilité accrue du xénon dans le cas du lot 1 (petits grains, $T_{frittage}$=1800°C) vis-à-vis du lot 2 (gros grains, $T_{frittage}$=2000°C). Un rôle non négligeable de la proximité et de la densité des joints de grains peut être envisagé dans ce cas.

Nous avons pu mettre également en lumière des différences de comportement intragranulaires dans la mobilité du xénon. En effet, dans le cas du lot 2, un transport plus important de l'espèce implanté a été observé en micro-sonde nucléaire en périphérie de certains grains suivant une couronne de plusieurs micromètres de largeur. Une sous-structure centre-périphérie des grains pourrait expliquer ce comportement singulier. Une hypothèse envisageable est un rôle particulier des joints de grains. Nous en discuterons plus en détail au chapitre VI.

Une attention particulière a été portée sur l'oxydation du nitrure de titane. Elle consiste en la formation de « cristallites » en surface de ce matériau. La nature de ces « cristallites » n'a pu être déterminée avec précision mais il s'agit probablement de Ti_3O_5. Cette oxydation ne s'effectue pas de manière homogène à la surface des échantillons pour un lot donné. En effet, un répartition préférentielle des « cristallites » (en taille et en nombre) en fonction du grain considéré a révélé que l'orientation cristalline des grains était le paramètre pertinent pour expliquer ce phénomène.

De plus, la sensibilité à l'oxydation dépend aussi des conditions de synthèse. Tout comme pour le xénon, la comparaison des lots 1 et 2 semble indiquer que ce phénomène est la conséquence de la taille des grains puisque le lot 1, qui présente en moyenne des grains plus petits que le lot 2, est plus sensible à l'oxydation que le lot 2. La nature de la poudre initiale (taille de grain et composition) influence également la sensibilité des monolithes obtenus après frittage face à l'oxydation comme l'indique la comparaison du lot 3 (poudre grade A) et du lot 2 (poudre grade C).

Enfin, une oxydation préférentielle du centre de certains grains a été observé dans le cas du lot 2. La sous-structure centre-périphérie évoquée dans le cas du xénon pourrait également aider à la compréhension de ce comportement singulier. Celui-ci a, par ailleurs, été corrélé à un transport du xénon moins important au niveau de la zone centrale oxydée. Néanmoins, seul un relâchement plus important de cette espèce a été mis en évidence lors de l'oxydation de TiN, le transport n'étant pas modifié dans les conditions de vide de cette étude. Par conséquent, l'oxydation et le transport du xénon sont probablement tous deux soumis à un autre paramètre favorisant ou non les deux phénomènes de manière simultané.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de migration du xénon, il est important de déterminer l'état physique de l'espèce implantée au sein du matériau. Nous allons donc, par la suite, nous intéresser à ce point particulier.

Chapitre IV

Etude de l'état physique du xénon dans TiN

Ce chapitre quatrième sera consacré à la détermination de l'état physique du xénon au sein du nitrure de titane. Ce point particulier est un paramètre important dans la compréhension du comportement thermique de cette espèce. En effet, les mécanismes de diffusion sont généralement différents selon qu'un gaz rare se trouve sous forme atomique (atomes isolés) ou sous forme de bulles (ensemble de plusieurs atomes) dans un matériau. Ce chapitre sera divisé en deux parties. Nous traiterons tout d'abord, dans une première partie, de la spectroscopie d'absorption X, et des résultats que cette technique d'analyse a permis de mettre en évidence. Puis, dans une deuxième partie, nous discuterons des résultats complémentaires fournis par la microscopie électronique à transmission.

Sommaire

1 Analyses par SAX 93
1.1 Principes généraux 93
1.1.a Région « *XANES* » 94
1.1.b Région « *EXAFS* » 94
1.2 Expérience auprès de la ligne de lumière FAME de l'ESRF . . 96
1.3 Préparation spécifique des échantillons 98
1.4 Traitement du signal expérimental 100
1.5 Traitement des spectres expérimentaux 101
1.5.a Simulation du « *XANES* » 101
1.5.b Ajustement des spectres « *EXAFS* » 102
2 Etude des spectres « *XANES* » 102
2.1 Echantillons du lot 2 implantés à 10^{17} cm^{-2} 102
2.2 Echantillons des lots 1 et 3 implantés à 10^{17} cm^{-2} 103
2.3 Comparaison entre simulation et expérience 105
2.4 Echantillons du lot 2 implantés à 10^{16} cm^{-2} 109
3 Etude des spectres « *EXAFS* » 110

3.1 Spectres « *EXAFS* » du lot 2 110
3.2 Spectres « *EXAFS* » des lots 1 et 3 111
3.3 Ajustement des spectres « *EXAFS* » 112
4 Imagerie par microscopie électronique à transmission 113
4.1 Préparation des lames 113
4.2 Modes d'imagerie utilisés 114
4.3 Echantillons implantés à 10^{17} cm^{-2} 115
4.3.a Lot 2 recuit à 1300°C 115
4.3.b Lot 2 recuit à 1500°C 118
4.3.c Lot 3 tel qu'implanté 119
4.3.d Lot 3 recuit à 1000°C 120
4.3.e Lot 3 recuit à 1600°C 122
4.4 Echantillons implantés à 5×10^{15} cm^{-2} 123
5 Conclusions du chapitre 124

1 Analyses par SAX

La spectroscopie d'absorption X est une technique d'analyse généralement utilisée pour l'étude de l'ordre local dans des systèmes désordonnés ou dilués. En effet, elle possède un caractère de sonde locale puisqu'elle n'est sensible qu'à une ou deux couches atomiques autour d'un atome donné, dit atome absorbeur. De plus, avec une bonne résolution en énergie, elle permet d'obtenir une grande précision dans la mesure des distances séparant l'atome absorbeur de ses premiers voisins. Enfin, il s'agit d'une technique très sélective car il est possible d'exciter séparément chacun des constituants d'un système complexe et obtenir ainsi leur ordre local respectif.

1.1 Principes généraux

La spectroscopie d'absorption X étudie la variation de l'absorption en fonction de l'énergie du photon X incident. En effet, il est possible d'arracher par effet photoélectrique un électron à un atome dans la mesure où l'énergie $\hbar\omega$ du photon incident est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron éjecté. On observe par conséquent des discontinuités dans la variation de l'absorption des photons X à chaque fois que leur énergie permet d'exciter un électron de l'atome absorbeur vers un des états du continuum. Nous parlerons ainsi de seuil d'absorption, la position de ces seuils correspondant à l'énergie de liaison des différentes couches électroniques.
Au delà du seuil, l'absorption décroît sur quelques centaines d'électrons-volts comme il est possible de le voir à la figure IV.1.

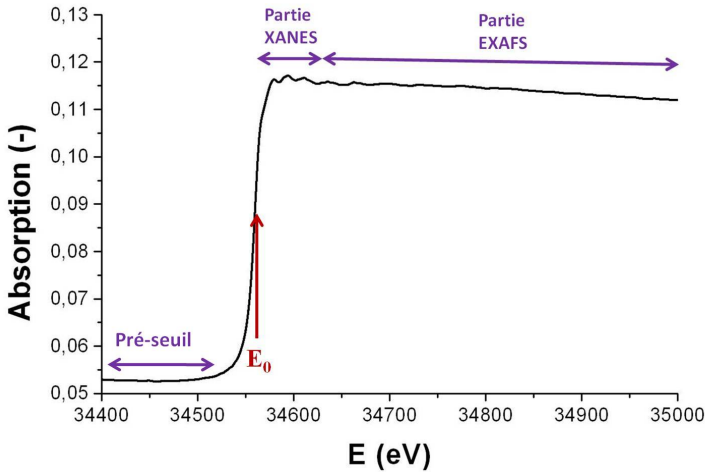


FIGURE IV.1 – *Spectre d'absorption X obtenue lors de cette étude par détection de fluorescence au seuil K du xénon, à une température de 15K (cryostat He)*

Nous pouvons également distinguer trois régions sur cette figure :

- **le pré-seuil** Lorsque l'énergie du photon X incident $E_{incident}$ est inférieure à l'énergie du seuil E_0, aucune transition n'est possible. Il n'y aura donc pas d'absorption au seuil, seules les absorptions dues aux autres couches électroniques de l'atome ou aux autres atomes de l'échantillon seront présentes. Dans ce domaine d'énergie, dit de pré-seuil, l'absorption varie peu et linéairement avec l'énergie incidente.
- **le seuil** Lorsque $E_{incident} \simeq E_0$, le coefficient d'absorption croît drastiquement, c'est le seuil d'absorption X ou raie blanche. L'électron photo-excité accède aux états vides au dessus du niveau de Fermi en respectant les règles de transition dipolaire $\Delta J=0$ et $\Delta l=\pm 1$. On rappelle que J est le moment angulaire tandis que l est le moment orbital de l'électron. Ainsi, les transitions permises au seuil K sont les transitions $1s^2 \rightarrow np^{2m+1}$. L'énergie de ces transitions est unique à chaque élément chimique.
- **les signaux « XANES » et « EXAFS »** Quand $E_{incident} > E_0$, la transition mène au continuum, l'électron possède donc une énergie cinétique. Selon la valeur de cette énergie, on parlera de région « XANES » (« X-ray Absorption Near Edge Structure ») sur les premiers 50 à 100 eV après le seuil et de région « EXAFS » (« Extented X-ray Absorption Fine Structure ») jusqu'à 1000 eV au delà. Dans les deux cas, l'électron va servir de sonde locale en diffusant sur les atomes voisins.

1.1.a Région « *XANES* »

Au delà du seuil jusqu'à une centaine d'électron volts, c'est la région du « *XANES* ». L'énergie cinétique de l'électron est faible. Il possède donc un long temps de vie et un parcours moyen élevé (de l'ordre du nanomètre). L'électron est ainsi diffusé majoritairement par les proches voisins de l'atome absorbeur lors de diffusions multiples et à longue distance en diffusion simple. Cet état de fait va introduire un bruit statistique important et rendre difficile l'interprétation (surtout à cause des diffusions multiples) notamment dans les milieux fortement dilués ou très désordonnés. Il est par conséquent de coutume de comparer les spectres expérimentaux avec des composés modèles simulés ou expérimentaux. Dans notre cas, l'absence de composés de Xe voire de cristaux de Xe, a nécessité l'utilisation exclusive des simulations. Ces simulations ont été réalisées à l'aide du code FDMNES [Jol01] (cf. paragraphe 1.5.a page 101).

1.1.b Région « *EXAFS* »

La région EXAFS s'étend sur un domaine d'énergie allant de la fin du « *XANES* » à 1000 eV environ au delà du seuil d'énergie E_0. L'énergie cinétique de l'électron est ici plus élevée. Elle lui confère une durée de vie et un parcours moyen plus faible. Le phénomène majoritaire sera donc la diffusion simple sur les deux premières sphères de coordination (premiers et deuxièmes voisins) autour de l'atome absorbeur. L'absorption présente dans cette région des oscillations dites de Kronig [Kro31a, Kro31b, Kro31c] ou modulations d'amplitude, qui sont la résultante des interférences entre l'onde de l'électron émis et celles rétrodiffusées par les premiers voisins (cf. figure IV.2).

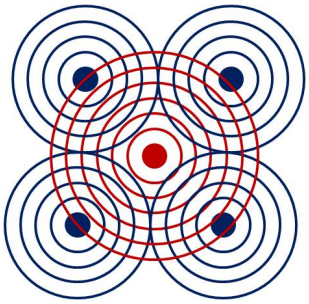


FIGURE IV.2 – *Représentation schématique des interférences entre l'onde de l'électron émis (en rouge) et les ondes rétrodiffusées par les premiers voisins (en bleu), responsables des oscillations de Kronig.*

En effet, l'absorption μ est donnée en mécanique quantique à partir de la règle d'or de Fermi, qui dans l'approximation dipolaire est de la forme :

$$\mu = 4\pi n \frac{e^2}{\hbar c} \sum_f |\langle i|\vec{\epsilon}.\vec{r}|f\rangle|^2 \, \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \, , \tag{1.1}$$

où

- $\langle i|$ et $|f\rangle$ sont respectivement les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final de l'électron.
- n est la densité d'atomes considérés,
- e est la charge de l'électron,
- $\hbar$ est la constante de Planck réduite,
- $\vec{\epsilon}.\vec{r}$ est le produit scalaire du champ électromagnétique $\vec{\epsilon}$ et du vecteur position $\vec{r}$ reliant l'atome absorbeur à l'un de ces voisins. Il s'agit de l'hamiltonien d'interaction entre le photon et l'électron dans l'approximation dipolaire.
- $\hbar\omega$ est l'énergie du photon incident.

La somme doit être effectuée sur l'ensemble des chemins de diffusion possibles conservant l'énergie totale du système.
La période des modulations « *EXAFS* » dépend des chemins de diffusion considérés et donc de la structure entourant l'atome excité. La spectroscopie « *EXAFS* » consiste ainsi à étudier les fréquences de ces oscillations, qui sont proportionnelles aux distances entre atome absorbeur et premiers voisins. Notons que l'« *EXAFS* » est très sensible au degré d'ordre radial, le signal sera donc amorti avec la température et avec la dispersion des distances.
La partie « *EXAFS* » $\chi(E)$ est extraite du spectre d'absorption $\mu(E)$ en différenciant les oscillations (absorption de l'atome entouré de ses voisins) de l'absorption atomique $\mu_0(E)$ (atome absorbeur seul) selon la relation suivante :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}. \tag{1.2}$$

Afin de relier $\chi(E)$ aux paramètres structuraux, l'énergie E est convertie en vecteur d'onde de l'électron k selon la relation suivante :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar}(\hbar\omega - E_0)}. \tag{1.3}$$

m_e est la masse d'un électron et E_0 la valeur d'énergie du seuil étudié. $\chi(E)$ devient donc en sommant sur tous les chemins possibles :

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_0^2 F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \frac{\sin(2kr_j + \phi_j(k))}{kr_j^2} \ . \tag{1.4}$$

- F_j est l'amplitude de rétrodiffusion sur chacun des N_j atomes j voisins.
- σ_j est le facteur de Debye-Waller, traduisant la fluctuation des distances entre atomes (thermique et désordre radial local).
- r_j est la distance absorbeur-diffuseur.
- S_0^2 est le facteur de pertes électroniques inélastiques intrinsèque à chaque structure, car dû aux effets d'interaction à plusieurs corps.
- $\phi_j(k)$ est le déphasage total subit par l'électron lors de la diffusion.
- $e^{-2r_j/\lambda}$ est un terme lié aux pertes d'énergies inélastiques avec λ le libre parcours moyen de l'électron.

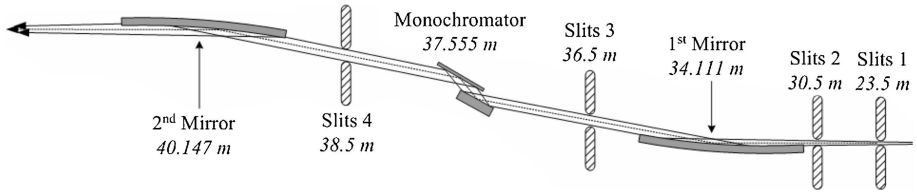
Dans cette formulation, les paramètres structuraux, *i.e.* liés à la structure sondée, sont σ_j, r_j et N_j. De même, les paramètres électroniques, c'est-à-dire inhérents au fait que la sonde est un électron, sont F_j, S_0^2, $\phi_j(k)$ et λ.

1.2 Expérience auprès de la ligne de lumière FAME de l'ESRF

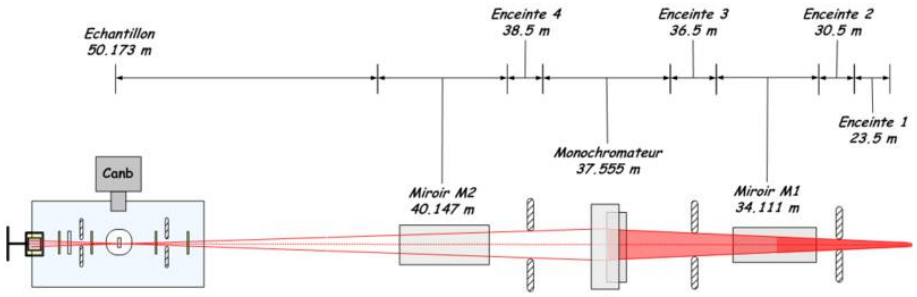
Dans cette étude, la proximité entre les énergies des seuils L_3 du xénon (4786 eV) et K du titane (4966 eV) est défavorable à l'étude du Xe sur cette gamme d'énergie. Il a donc été nécessaire de se placer au seuil K du Xe (34561 eV). Peu de lignes synchrotrons permettent de se placer à cette énergie.
L'expérience d'absorption X s'est donc déroulée sur la ligne de lumière FAME (« French Absorption spectroscopy beamline in Material and Environmental science ») de l'ESRF (« European Synchrotron Research Facility ») à Grenoble.
Cette ligne de lumière française est principalement consacrée à la spectroscopie d'absorption X en sciences des matériaux et environnementales, pour les cas d'éléments fortement dilués. La conception des éléments optiques de cette ligne dite à courbure magnétique (« bending magnet ») a été optimisée dans le but de réduire le bruit non statistique tout en conservant un flux de photons important.
La figure IV.3 est une représentation schématique des éléments optiques principaux de la ligne FAME.

Sur cette figure, trois éléments optiques principaux sont séparés par des fentes qui définissent la divergence du faisceau, autrement dit sa taille :

1. le premier élément est un miroir qui focalise et réduit la divergence. Il aide égale-



(a) Vue de côté



(b) Vue de dessus

FIGURE IV.3 – *Représentation schématique des éléments optiques principaux de la ligne FAME (a) vue de côté [Pro05] et (b) vue de dessus [ESR]. Rappelons que le faisceau provient de la droite.*

ment à répartir la charge thermique sur une grande surface.

2. le faisceau blanc produit par le synchrotron ainsi focalisé, passe ensuite par le monochromateur qui sélectionne en énergie les photons de manière dynamique. Il permet également de focaliser le faisceau monochromatique. Lors de cette étude, le monochromateur utilisé était un mono-cristal de Si orienté selon le plan (220).

3. enfin, un autre miroir sert à filtrer les harmoniques de hautes énergies et à focaliser davantage le faisceau monochromatique.

Notons que lors de notre expérience, seul le monochromateur a été utilisé, les harmoniques n'ont donc pas été supprimés.

Afin de réduire le bruit dû à la température, un cryostat hélium a été employé dans le but de refroidir les échantillons à la température de 15 K lors des analyses. L'épaisseur des échantillons de TiN et la très forte dilution en Xe (concentration répartie sur les 400 premiers nanomètres, très inférieure à la profondeur de pénétration des X égale à 730 μm en incidence normale) sont des conditions très défavorables à la spectroscopie d'absorption X en transmission. Un détecteur solide germanium de 30 éléments a donc été employé pour détecter le signal de fluorescence X du Xe dû au processus de désexcitation par voie radiative des atomes absorbeurs (cf. figure IV.4). De plus, la détection du signal a été optimisée par rotation de l'échantillon par rapport au faisceau incident. Ainsi, l'épaisseur sondée a été réduite à 250$\pm$50 μm.

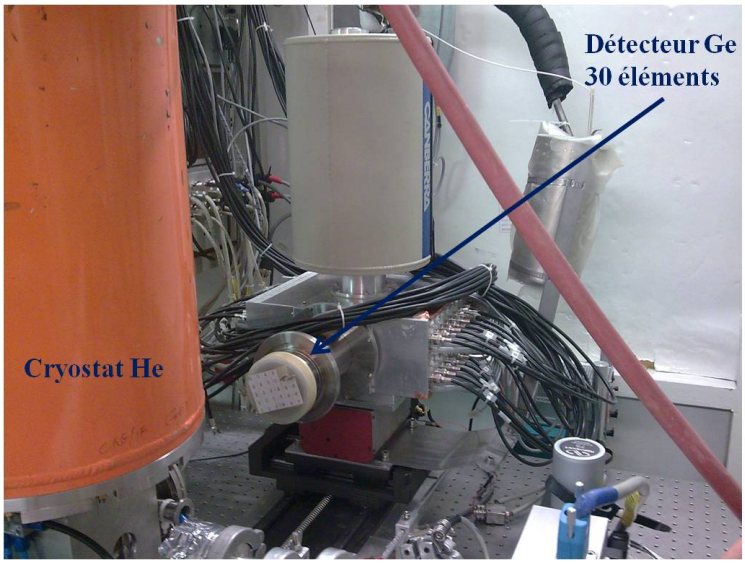


FIGURE IV.4 – *Photographie du dispositif expérimental comportant un cryostat He et un détecteur Ge de 30 éléments tel qu'utilisé lors de l'expérience de spectroscopie d'absorption X sur la ligne FAME de l'ESRF, Grenoble*

1.3 Préparation spécifique des échantillons

Le protocole de préparation des échantillons décrit au chapitre II a été suivi pour la préparation des échantillons employés lors des expériences SAX. Des implantations en xénon, à une fluence 20 fois supérieure à celle requise pour les analyses « *RBS* », à savoir 10^{17} cm^{-2}, ont cependant été nécessaires afin d'obtenir des signaux « *XANES* » et « *EXAFS* » exploitables. En effet, le signal du xénon est fortement dilué du fait de la pénétration des rayons X de 34 keV dans TiN. Cette dernière est en effet largement supérieure à la zone implantée. Des échantillons implantés à 10^{16} cm^{-2} ont également été analysés, cette fluence étant plus proche de la fluence utilisée dans le reste de cette étude. Du fait des limites de détection, seul le « *XANES* » a été obtenu à cette fluence. En outre, aucun signal exploitable n'a pu être acquis pour des échantillons implantés à 5×10^{15} cm^{-2}.
Le tableau IV.1 récapitule les échantillons des lots 1, 2 et 3, analysés (« *XANES* » et/ou « *EXAFS* ») au cours de cette étude. Notons que les durées des traitements thermiques indiquées ont été atteintes en une seule fois (pas de fractionnement des recuits).

(a) Echantillons du lot 1

Recuit		Fluence	« *XANES* »	« *EXAFS* »
Durée (h)	T_{recuit} (°C)	(cm^{-2})		
Tel qu'implanté		10^{17}	Oui	Oui
10	1000	10^{17}	Oui	Oui
3	1300	10^{17}	Oui	Oui
3	1400	10^{17}	Oui	Oui
1	1500	10^{17}	Oui	N.m.

(b) Echantillons du lot 2

Recuit		Fluence	« *XANES* »	« *EXAFS* »
Durée (h)	T_{recuit} (°C)	(cm^{-2})		
Tel qu'implanté		10^{16}	Oui	N.m.
3	1300	10^{16}	Oui	N.m.
3	1400	10^{16}	Oui	N.m.
Tel qu'implanté		10^{17}	Oui	Oui
10	1000	10^{17}	Oui	Oui
3	1300	10^{17}	Oui	Oui
3	1400	10^{17}	Oui	Oui
1	1500	10^{17}	Oui	Oui

(c) Echantillons du lot 3

Recuit		Fluence	« *XANES* »	« *EXAFS* »
Durée (h)	T_{recuit} (°C)	(cm^{-2})		
Tel qu'implanté		10^{17}	Oui	Oui
10	1000	10^{17}	Oui	Oui
1	1500	10^{17}	Oui	Oui
1	1600	10^{17}	Oui	Oui

TABLE IV.1 – *Echantillons de TiN implantés en Xe aux fluences de 10^{16} cm^{-2} et 10^{17} cm^{-2} analysés au cours de l'expérience d'absorption X. Lorsque le signal était non mesurable, il est noté N.m.*

1.4 Traitement du signal expérimental

Les spectres d'absorption bruts doivent être traités afin d'extraire les parties « *XANES* » et « *EXAFS* ». Les principales étapes de ce traitement ont été effectuées à l'aide du logiciel Athéna [Rav05] :

1. calibration des spectres en énergie, c'est-à-dire la détermination de la position du seuil d'absorption E_0.
2. normalisation des spectres d'absorption bruts en ajustant le pré-seuil par régression linéaire et la partie après le seuil par un polynôme de degré 2. A partir de cette étape, le signal « *XANES* » est extrait.
3. extraction des oscillations « *EXAFS* » dans l'espace des vecteurs d'onde k.
4. transformée de Fourier des oscillations « *EXAFS* » afin d'obtenir la pseudo-distribution radiale autour de l'atome absorbeur. Notons que les distances entre atome absorbeur et premiers voisins R sont décalées d'une phase Δ.

La figure IV.5 récapitule ces différentes étapes de traitement du signal.

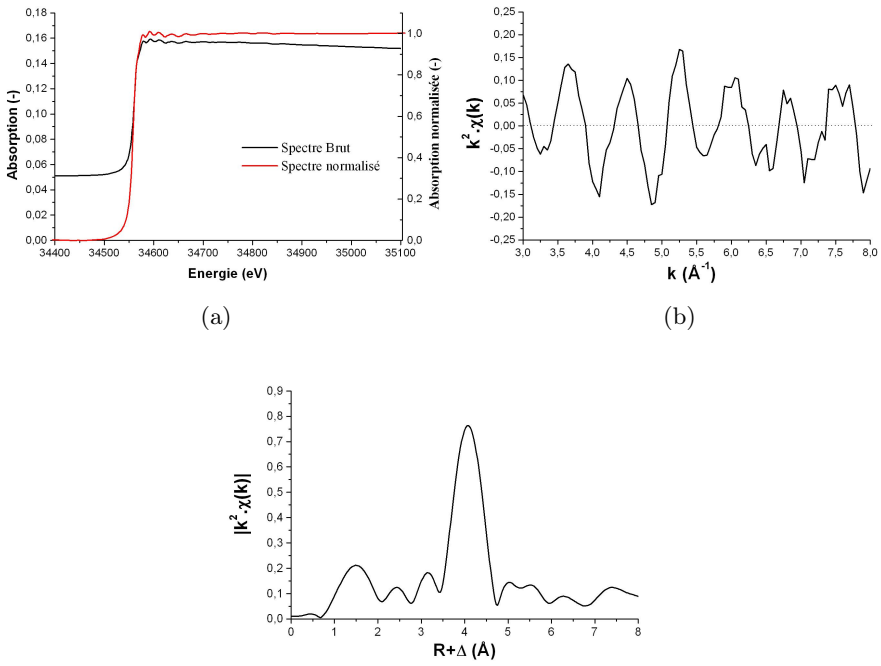


FIGURE IV.5 – *Les différentes étapes du traitement du signal appliquées aux spectres d'absorption : (a) normalisation du spectre, (b) extraction des oscillations « EXAFS », (c) transformée de Fourier du signal « EXAFS ».*

Afin de pouvoir comparer entre eux les spectres expérimentaux d'un même composé, les paramètres d'extraction comme les points d'accrochage du polynôme représentant l'absorption atomique et les bornes de la transformées de Fourier doivent être choisis identiques pour chacun des spectres. Par ailleurs, il est de coutume de multiplier le signal « *EXAFS* » $\chi(k)$ par une puissance de k afin d'accentuer la contribution des oscillations localisées à grand k, généralement fortement amorties sur les spectres expérimentaux. Dans cette étude, nous avons multiplé par k^2.

1.5 Traitement des spectres expérimentaux

1.5.a Simulation du « *XANES* »

Afin de pouvoir extraire des spectres « *XANES* » des informations précises sur l'état physique du Xe, il est nécessaire de les comparer à des spectres « *XANES* » expérimentaux ou simulés de composés modèles. De part l'absence de données expérimentales, nous nous sommes orientés vers les simulations en utilisant le code de calcul FDMNES [Jol01].

Le code FDMNES

Le programme FDMNES [Jol01] est un code de calcul libre, développé à l'Institut Néel de Grenoble. Il permet de simuler les spectres d'absorption autour du seuil, c'est-à-dire au niveau du « *XANES* ». Il s'agit donc d'un outil particulièrement adapté dans cette étude, les composés modèles de Xe étant inexistants.
Ce code de calculs utilise une approche de calcul monoélectronique selon deux méthodes distinctes :

- la première est basée sur le formalisme de Green, tenant compte des diffusions multiples, sur un potentiel atomique de type « *muffin-tin* » [1].
- la deuxième résout l'équation de Schrödinger par la méthode des différences finies. Elle a l'avantage de laisser libre la forme du champ de potentiel.

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode des différences finies. En effet, si elle est plus gourmande en ressources informatiques, elle s'avère parfois plus précise car elle s'affranchit des approximations induites en « *muffin-tin* ».

L'utilisation du code de calculs FDMNES [Jol01] nécessite l'introduction des données cristallographiques du composé que l'on souhaite simuler, ou le cas échéant de la structure locale du composé modèle. Dans notre cas, le choix s'est porté sur le cristal de Xe parfait à 15 K, à savoir une structure cubique face centrée (groupe d'espace 225) de paramètre de maille égal à 6,13 Å [Sea62]. Dans cette structure, chaque atome de xénon est par conséquent entouré de 12 Xe en position de premiers voisins à la distance de 4,34 Å. Ce choix a été guidé par le fait que la formation de bulles de Xe a été de nombreuses fois observée dans divers matériaux (cf. Chapitre I). En particulier, Martin *et al.* [Gar06, Mar08] ont mis en évidence la formation de bulles de xénon dans le combustible UO_2 à l'aide de cette structure modèle.

1. Forme approchée du champ de potentiel

1.5.b Ajustement des spectres « *EXAFS* »

Afin d'appréhender la structure responsable des oscillations « *EXAFS* », il est nécessaire d'ajuster les spectres expérimentaux à l'aide d'un modèle structural cohérent. Le modèle que nous avons choisi est la structure cristalline du Xe à 15 K. En effet, cette structure semble décrire de manière satisfaisante la partie XANES des spectres expérimentaux (cf. figure IV.8). Ces ajustements ont été effectués à l'aide du logiciel Artémis [Rav05].

Le logiciel Artémis est une interface graphique du code d'ajustement FEFFIT permettant l'analyse de données « *EXAFS* ». Les amplitudes et phases de la structure modèle (ici Xe parfait) ont été obtenues par le code de calculs *ab initio* FEFF [Reh00]. Les ajustements ont été réalisés à la fois sur les spectres en k dans l'intervalle [3 ;8] $Å^{-1}$ et sur la transformée de Fourier entre les bornes [2,8 ;4,7] Å.
Ces deux intervalles tels qu'ils ont été choisis, nous indiquent que le nombre de paramètres indépendant N_{ind} pouvant être utilisé au maximum au cours de l'ajustement est égal à 6. Il est défini par la relation suivante.

$$N_{ind} = \frac{2\Delta R \Delta k}{\pi} \ , \tag{1.5}$$

avec ΔR l'intervalle de la transformée de Fourier en Å et Δk l'intervalle des oscillations « *EXAFS* » en $Å^{-1}$. Ainsi, nous avons pu faire varier les paramètres structuraux que sont le facteur de Debye-Waller σ, la distance Xe-Xe séparant l'atome absorbeur de la première sphère de coordination R et le nombre de voisins N de manière indépendante. Le facteur de pertes électroniques inélastiques S_0^2 a été fixé à 0,88 [Gar06, Mar08] tandis que les autres paramètres électroniques (phase et amplitude de rétrodiffusion) sont issus du code FEFF [Reh00].

2 Etude des spectres « *XANES* »

2.1 Echantillons du lot 2 implantés à 10^{17} cm^{-2}

A la figure IV.6 sont représentés les spectres « *XANES* » obtenus sur les échantillons du lot 2, implantés à 10^{17} cm^{-2}, après les différents traitements thermiques tels qu'indiqués au tableau IV.1.

Sur cette figure, la structure de seuil présente des oscillations plus ou moins amorties selon le traitement thermique subi par l'échantillon. Un épaulement ou point d'inflexion, est également visible au niveau de la raie blanche.
Cette structure de seuil évolue avec les traitements thermiques. Dès 1000°C, l'épaulement devient moins important et tend à disparaître quand la température de recuit augmente. Dans le même temps, des oscillations apparaissent et leur intensité croît. Ces deux phénomènes traduisent une diminution de la dispersion des distances Xe-premiers voisins et du désordre local.

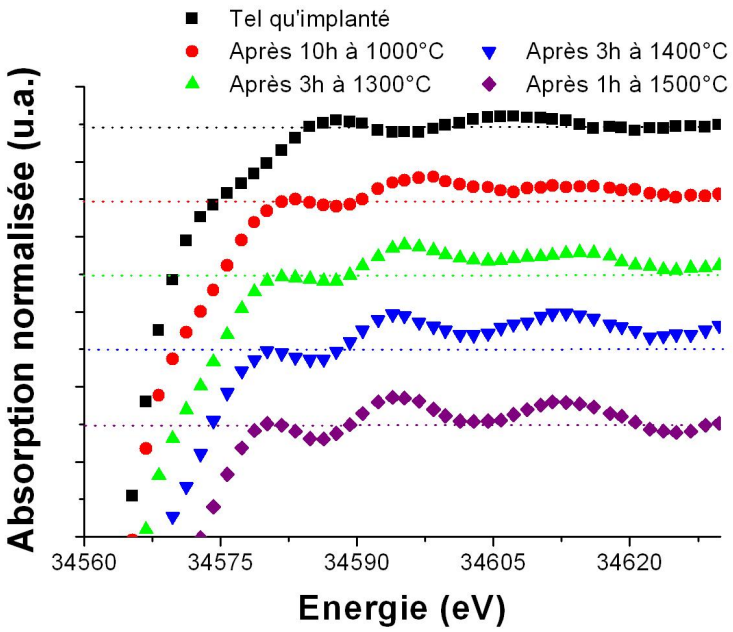


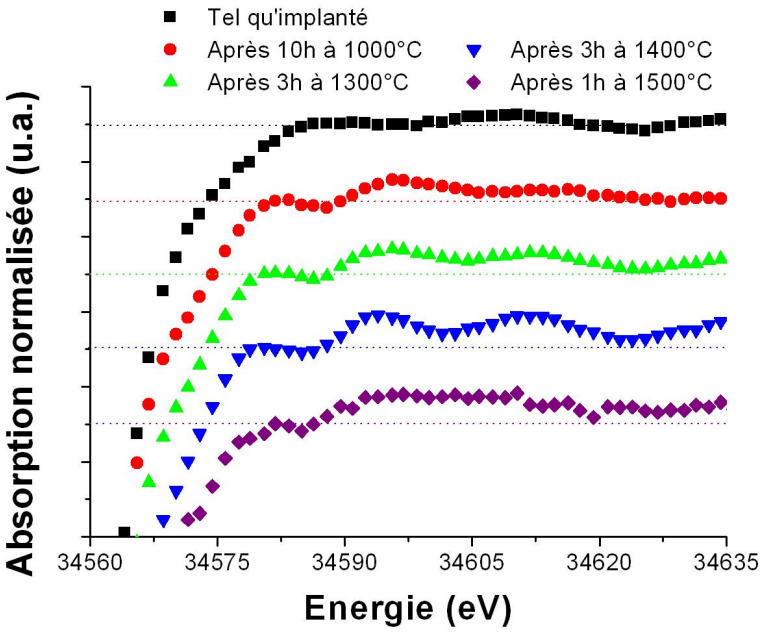
FIGURE IV.6 – *Comparaison des spectres « XANES » expérimentaux des échantillons du lot 2, implantés à 10^{17} cm^{-2}. Notons que les différents spectres ont été décalés verticalement le long de l'axe des ordonnées afin de faciliter la lecture. Les lignes pointillés représentent la position normalisée de l'absorption.*

2.2 Echantillons des lots 1 et 3 implantés à 10^{17} cm^{-2}

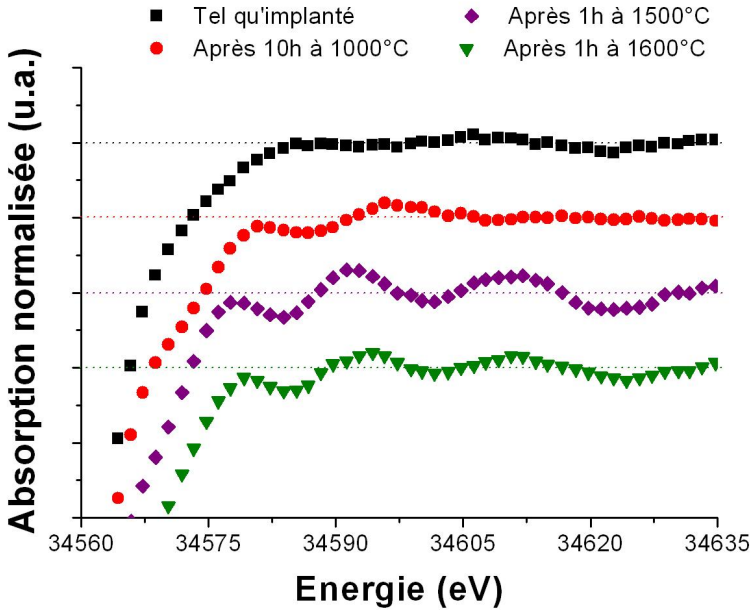
La figure IV.7 rassemble les spectres « *XANES* » obtenus sur les échantillons des lots 1 et 3, implantés à 10^{17} cm^{-2} après les différents traitements thermiques tels qu'indiqués au tableau IV.1.

Nous pouvons remarquer que la structure de seuil est identique quel que soit le lot considéré. En effet, comme nous l'avons précédemment observé pour le lot 2, un épaulement est également visible sur les spectres des lot 1 et 3, tout comme les oscillations dont l'intensité augmente avec la température de recuit. Ainsi, il semble que l'état physique du xénon ne soit pas différent d'un lot à un autre au regard des spectres « *XANES* » étudiés ici, les tendances observés pour le lot 2 étant les mêmes pour les deux autres lots de TiN.

En outre, dans le cas du lot 1 après 1 heure à 1500°C et du lot 3 après 1 heure à 1600°C, les oscillations semblent moins intenses. Cet état de fait signifie que, à environnement du Xe identique, le nombre de voisins du xénon est moindre. Cela peut être dû à une forte diminution de la quantité de xénon encore présente au sein de l'échantillon. En effet, les analyses de spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford ont indiqué des relâchements de plus de 85% du xénon dans le cas du lot 1 et de 50% du xénon dans le cas



(a) Lot 1



(b) Lot 3

FIGURE IV.7 – *Comparaison des spectres « XANES » expérimentaux des échantillons des lots 1 et 3, implantés à 10^{17} cm^{-2}. Notons que les différents spectres ont été décalés verticalement le long de l'axe des ordonnées afin de faciliter la lecture. Les lignes pointillés représentent la position normalisée de l'absorption.*

du lot 3 aux températures annoncées.

2.3 Comparaison entre simulation et expérience

La figure IV.8 compare un spectre expérimental du lot 2 après une heure à 1500°C avec la simulation effectuée à l'aide de FDMNES [Jol01].

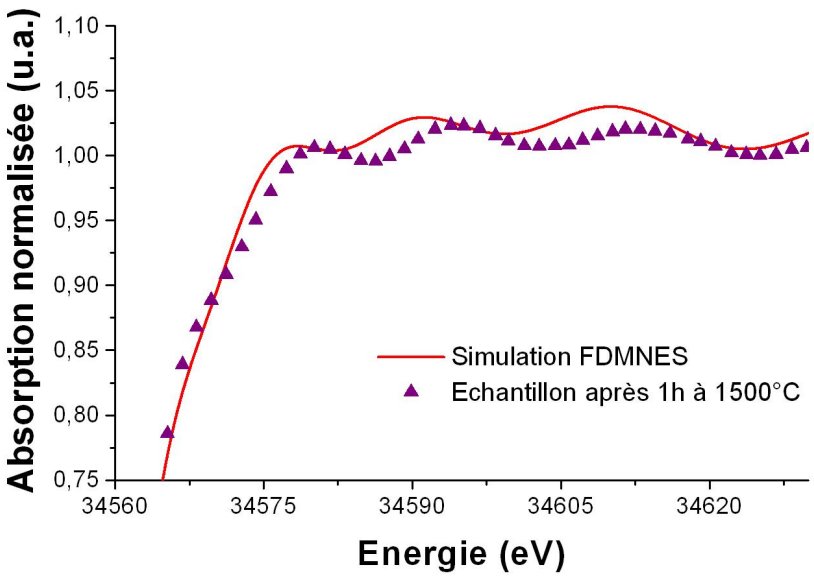


FIGURE IV.8 – *Comparaison d'un spectre « XANES » simulée par FDMNES [Jol01] à un spectre expérimental du lot 2 implanté à 10^{17} cm^{-2} et recuit 1 heure à 1500° C.*

Sur cette figure, les structures du seuil simulé et expérimental sont très proches, ce qui confirme la pertinence du choix du cristal parfait de Xe comme référence. Ce résultat implique donc la présence de regroupements d'atome de xénon, sous forme probable de bulles.
Cependant, les positions des oscillations expérimentales sont décalées par rapport à la simulation. Or, ces positions dépendent de la distance Xe-Xe dans la maille de la structure de référence. En effet, Martin *et al.* [Gar06, Mar08] ont mis en évidence l'apparition d'un épaulement et d'un décalage des oscillations vers les hautes énergies lorsque le paramètre de maille de la structure cristalline du Xe diminue, *i.e.* lorsque la pression à l'intérieur des bulles de Xe dans UO_2 augmente. Ainsi, la connaissance de l'évolution de la position en énergie des oscillations en fonction du paramètre de maille du cristal de Xe permet de remonter à la pression à l'intérieur des bulles de Xe.
Nous avons donc simulé à l'aide du code FDMNES [Jol01], les spectres « *XANES* » correspondants à différents paramètres de maille (cf. figure IV.9). Sur la figure IV.9(a), nous pouvons constater que l'épaulement au niveau de la raie blanche est davantage

marqué tandis que les oscillations se décalent vers les hautes énergies lorsque le paramètre de maille diminue. Les positions respectives de l'épaulement $\Delta E_{Epaulement}$ et des sommets des 3 oscillations (ou « pics ») étudiés ΔE_i par rapport à l'énergie de seuil E_0 ont ensuite été déterminées afin de suivre leur évolution en fonction du paramètre de maille du cristal de Xe (cf. figure IV.9(b)). Notons que ces valeurs ne sont pas lues directement à la figure IV.9(a), elles sont cependant reportées au tableau IV.2.

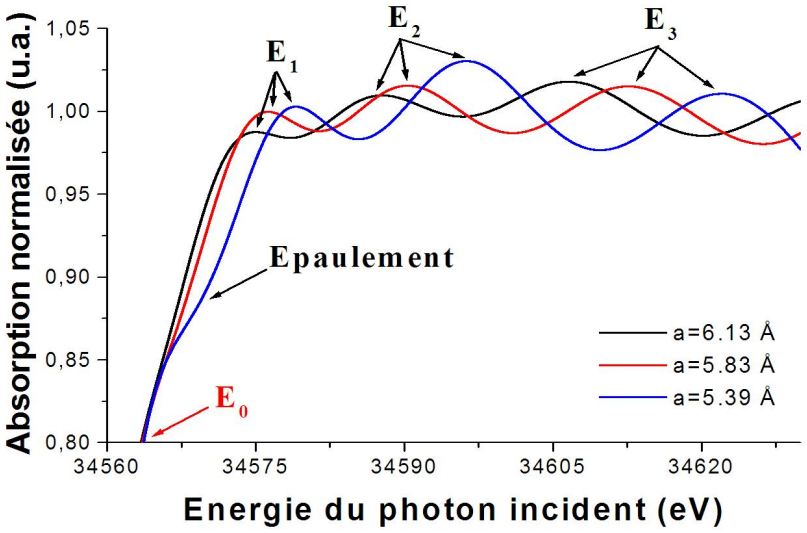
Sur cette figure, les ΔE_i augmentent lorsque le paramètre de maille diminue, c'est-à-dire que les positions des pics se décalent vers les hautes énergies. Cela est en très bon accord avec la tendance observée par Martin *et al.* [Gar06, Mar08]. Le tableau IV.2 récapitule les positions en énergie de l'épaulement $\Delta \mathrm{E}_{Epaulement}$ et des pics $\Delta \mathrm{E}_i$ mesurées à partir des spectres « *XANES* » simulés et expérimentaux.

A la lumière des résultats présentés dans ce tableau, nous pouvons dire que le comportement du Xe est identique quel que soit le lot considéré. En effet, si l'on compare les valeurs des positions des oscillations après 10 heures à 1000°C tout comme après 1 heures à 1500°C, nous pouvons remarquer qu'elles sont identiques quel que soit le lot. Afin de décrire l'évolution des positions des oscillations, nous allons donc nous focaliser sur le lot 2. Les mêmes raisonnements seront aisément vérifié dans le cas des lots 1 et 3.

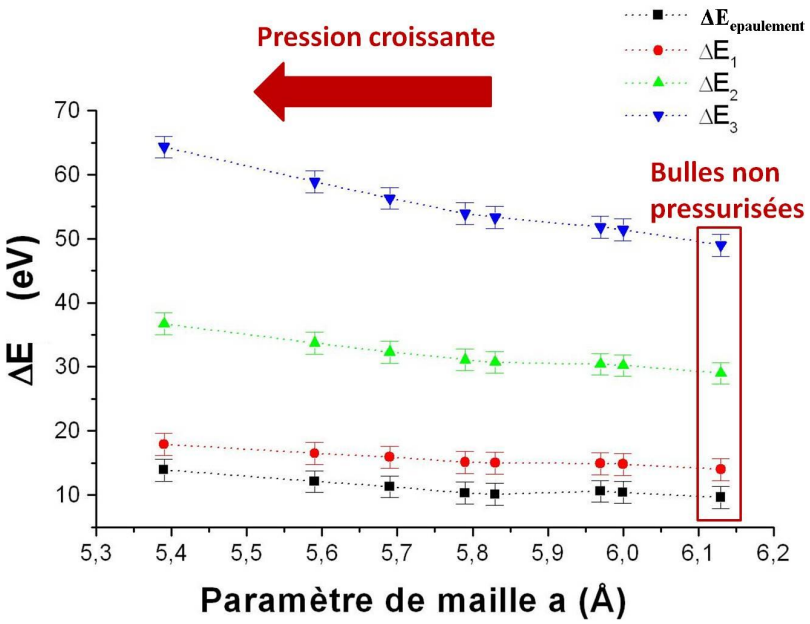
Les valeurs des positions des oscillations des échantillons tels qu'implantés du lot 2 tendent à indiquer que le paramètre de maille associé à d'éventuels ensembles d'atomes de Xe serait largement inférieur à 5,39 Å soit une compression de plus de 32% en volume par rapport au cristal de Xe non pressurisé. La présence de bulles de xénon fortement sous pression reste donc probable.

Lors des traitements thermiques, la distance Xe-Xe se rapproche de la distance du cristal de Xe non pressurisé (4,34 Å). L'apport d'énergie thermique permet donc un réarrangement des atomes de Xe dans la structure cristalline de TiN, réduisant par la même la dispersion des distances. Ce phénomène est important à 1000°C, c'est-à-dire durant le traitement thermique post-implantation, puisque les positions des oscillations varient fortement. A plus haute température, la distance Xe-Xe varie peu avec l'augmentation de cette dernière dans la limite des incertitudes expérimentales.

En outre, au regard de la résolution expérimentale, la pression des bulles de xénon n'a pu être extraite à partir de l'observation des spectres « *XANES* ».



(a)



(b)

FIGURE IV.9 – *Détermination des positions de l'épaulement et des oscillations à partir (a) des spectres « XANES » simulés avec le code FDMNES. (b) Evolution de ces positions pour différents paramètres de maille du cristal de Xe.*

(a) Simulations

Paramètre de maille	Distance Xe-Xe	$\Delta E_{Epaulement}$ ($E_{Epaulement}$-E_0)	ΔE_1 (E_1-E_0)	ΔE_2 (E_2-E_0)	ΔE_3 (E_3-E_0)
6,13	4,34	9,6±1,7 eV	14,0±1,7 eV	29,0±1,7 eV	49,0±1,7 eV
6,00	4,24	10,4±1,7 eV	14,8±1,7 eV	30,2±1,7 eV	51,4±1,7 eV
5,97	4,22	10,6±1,7 eV	14,9±1,7 eV	30,4±1,7 eV	51,8±1,7 eV
5,83	4,12	10,1±1,7 eV	15,0±1,7 eV	30,7±1,7 eV	53,3±1,7 eV
5,79	4,09	10,3±1,7 eV	15,1±1,7 eV	31.1±1,7 eV	53,9±1,7 eV
5,69	4,02	11,3±1,7 eV	15,9±1,7 eV	32,3±1,7 eV	56,3±1,7 eV
5,59	3,95	12,1±1,7 eV	16,5±1,7 eV	33,7±1,7 eV	58,9±1,7 eV
5,39	3,81	13,9±1,7 eV	17,9±1,7 eV	36,7±1,7 eV	64,3±1,7 eV

(b) Expériences

Recuit		$\Delta E_{Epaulement}$	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3
Durée (h)	T_{recuit} (°C)	($E_{Epaulement}$-E_0)	(E_1-E_0)	(E_2-E_0)	(E_3-E_0)
Lot 1					
Tel qu'implanté		-	24,8±1,7 eV	48,1±1,7 eV	75,5±1,7 eV
10	1000	13,4±1,7 eV	18,5±1,7 eV	33,8±1,7 eV	55,5±1,7 eV
3	1300	11,9±1,7 eV	17,8±1,7 eV	32,1±1,7 eV	51,5±1,7 eV
3	1400	10,5±1,7 eV	16,5±1,7 eV	32,7±1,7 eV	51,0±1,7 eV
1	1500	11,8±1,7 eV	14,7±1,7 eV	31,3±1,7 eV	-
Lot 2					
Tel qu'implanté		19,5±1,7 eV	24,0±1,7 eV	44,6±1,7 eV	78,3±1,7 eV
10	1000	13,5±1,7 eV	17,7±1,7 eV	34,2±1,7 eV	54,9±1,7 eV
3	1300	13,3±1,7 eV	18.,5±1,7 eV	33,8±1,7 eV	54,8±1,7 eV
3	1400	11,9±1,7 eV	17,0±1,7 eV	32,6±1,7 eV	51,8±1,7 eV
1	1500	12,0±1,7 eV	16,4±1,7 eV	31,7±1,7 eV	50,9±1,7 eV
Lot 3					
Tel qu'implanté		-	25,7±1,7 eV	48,7±1,7 eV	74,1±1,7 eV
10	1000	15,0±1,7 eV	19,6±1,7 eV	36,4±1,7 eV	-
1	1500	12,1±1,7 eV	16,8±1,7 eV	31,8±1,7 eV	51,8±1,7 eV
1	1600	10,5±1,7 eV	17,6±1,7 eV	33,7±1,7 eV	51,8±1,7 eV

TABLE IV.2 – *Positions des pics mesurées par rapport au seuil K du Xe d'énergie E_0 à partir des spectres « XANES » simulés et expérimentaux des échantillons des trois lots, implantés à la fluence de 10^{17} cm^{-2}.*

2.4 Echantillons du lot 2 implantés à 10^{16} cm^{-2}

La fluence d'implantation de 10^{17} cm^{-2} est très largement supérieure à la fluence utilisée lors du reste de l'étude décrite au chapitre II. Il est donc difficile d'affirmer que tous les phénomènes mis en jeu à la fluence de à 10^{17} cm^{-2} sont identiques à plus faible fluence. Afin d'éclaircir ce point, une comparaison des spectres « *XANES* » obtenus sur des échantillons du lot 2 ayant subit les mêmes traitements thermiques, mais préalablement implantés à 10^{16} cm^{-2} et à 10^{17} cm^{-2} est donnée à la figure IV.10.

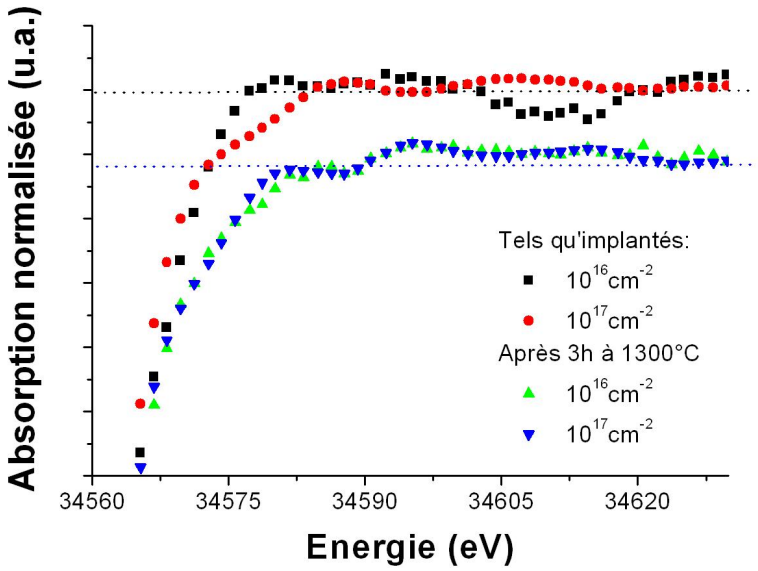


FIGURE IV.10 – *Comparaison des spectres « XANES » expérimentaux, obtenus sur les échantillons du lot 2, implantés à 10^{16} cm^{-2} et à 10^{17} cm^{-2}. Les spectres des échantillons tels qu'implantés et recuits 3 heures à 1300° C ont été volontairement décalés le long de l'axe des ordonnées. Les lignes pointillés représentent la position normalisée.*

Sur cette figure, il est possible de remarquer deux points principaux :

1. des différences nettes au niveau des structures de seuil existent entre les échantillons tels qu'implantés à 10^{16} cm^{-2} et à 10^{17} cm^{-2} respectivement. Un épaulement moins important est notamment observé dans le cas de la fluence la plus faible.
2. ces différences s'atténuent lors des traitements thermiques à 1300°C pendant trois heures. En effet, les spectres « XANES » deviennent quasiment identiques pour les deux doses.

Ainsi, nous pouvons dire que la fluence d'implantation ne modifie pas, de manière significative, l'état physique du Xe à partir du moment où un traitement thermique est effectué. De plus, les différences entre les spectres tels qu'implantés, pourraient trouver

une explication dans le désordre local créé par l'implantation, celui-ci étant nettement proportionnel à la fluence.

Ainsi, l'étude des spectres « *XANES* » a permis de mettre en évidence la probable formation de bulles de xénon peu voire non pressurisées dans TiN dès 1000°C pour des implantations aux fluences de 10^{16} cm^{-2} et à 10^{17} cm^{-2}. L'augmentation de la température de recuit conduit à l'augmentation de l'ordre local autour du xénon. Cela peut laisser penser à l'augmentation de la taille des-dites bulles.
La présence de bulles après implantation reste une éventualité dans le cas de l'implantation à 10^{17} cm^{-2}, dans la mesure où ces bulles seraient probablement sous forte pression. Enfin, l'ensemble de ces résultats a été observé de manière identique pour les trois lots de cette étude, au regard des incertitudes expérimentales.

3 Etude des spectres « *EXAFS* »

3.1 Spectres « *EXAFS* » du lot 2

A la figure IV.11 sont représentés les spectres « *EXAFS* » et leur transformées de Fourier des échantillons du lot 2.

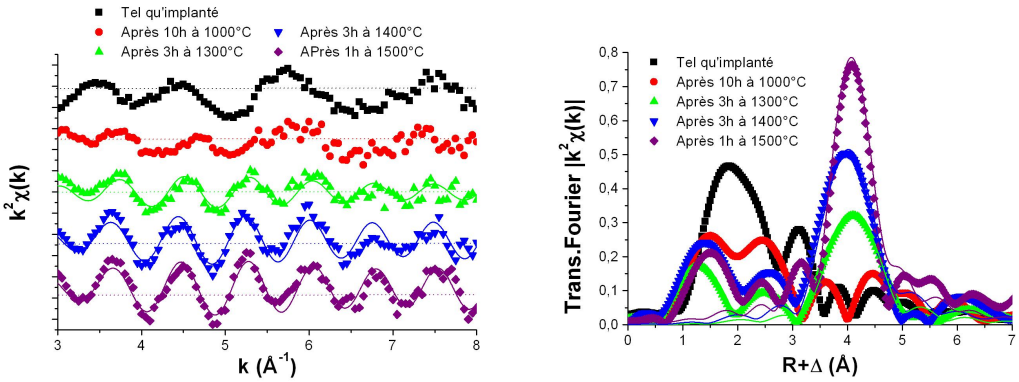


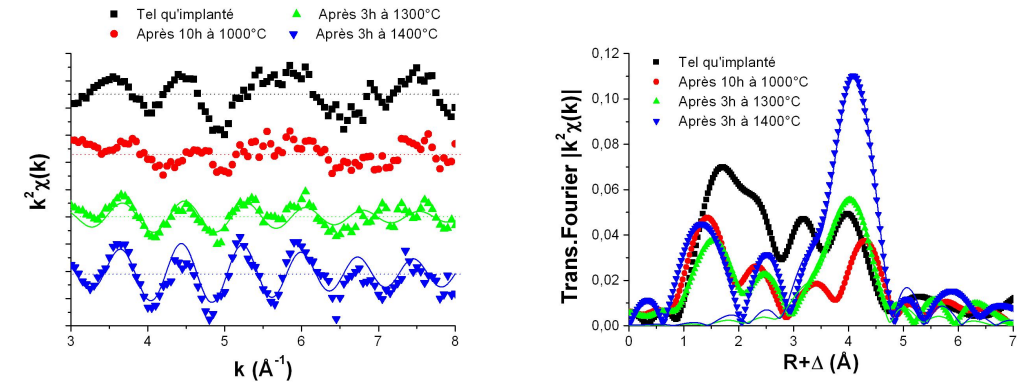
FIGURE IV.11 – *Evolution au cours des traitements thermiques des spectres « EXAFS » et de leur transformée de Fourier respective pour les échantillons du lot 2 implantés à la fluence de 10^{17} cm^{-2}. Notons que les différents spectres « EXAFS » ont été décalés verticalement le long de l'axe des ordonnées. Les lignes pointillées représentent la position normalisée. Les courbes continues sont les ajustements des spectres expérimentaux (points).*

Sur cette figure, les oscillations « *EXAFS* » deviennent davantage marquées au fur et à mesure que la température de recuit augmente. Ces oscillations correspondent à la présence de Xe à une distance de 4 Å au regard du pic localisé à cette valeur dans les transformées de Fourier. Cependant, contrairement au « *XANES* » où une structure était visible dès 1000°C, la structure n'apparaît clairement qu'à partir de 1300°C du fait probable d'un bruit statistique ou d'un désordre local trop important.

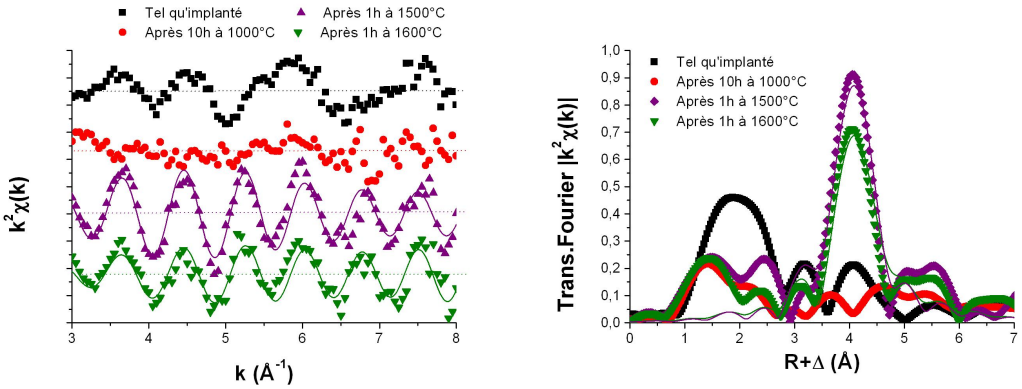
Par ailleurs, l'augmentation de l'intensité du pic localisé à 4 Å sur la transformée de Fourier, indique que le nombre de voisins du xénon augmente avec la température de recuit. Ainsi, l'ordre local, c'est-à-dire la structure entourant chaque atome de xénon, tend à s'homogénéiser avec les recuits à haute température.

3.2 Spectres « *EXAFS* » des lots 1 et 3

L'évolution du signal « *EXAFS* » extrait des spectres expérimentaux ainsi que sa transformée de Fourier sur l'intervalle [3 ;8] $Å^{-1}$ des lots 1 et 3, semble confirmer le comportement observé pour le lot 2 (cf. figure IV.12).



(a) Lot 1



(b) Lot 3

FIGURE IV.12 – *Evolution au cours des traitements thermiques des spectres « EXAFS » et de leur transformée de Fourier respective pour les échantillons des lots 1 et 3 implantés à la fluence de 10^{17} cm^{-2}. Notons que les différents spectres « EXAFS » ont été décalés verticalement le long de l'axe des ordonnées. Les lignes pointillées représentent la position normalisée. Les courbes continues sont les ajustements des spectres expérimentaux (points).*

Comme nous pouvons le constater, les spectres « *EXAFS* » des lots 1 et 3 indiquent,

tout comme le lot 2, une augmentation de l'ordre local avec la température de recuit. De même, le nombre de voisins du xénon augmente avec cette dernière comme le montre l'augmentation de l'intensité du pic localisé à 4 Å sur la transformée de Fourier.
Ainsi, l'état physique du xénon est identique pour les trois lots, ce qui est en accord avec les résultats auparavant observés en « *XANES* ».

3.3 Ajustement des spectres « *EXAFS* »

Les résultats des ajustements des paramètres structuraux obtenus sur l'ensemble des lots sont répertoriés au tableau IV.3. Nous pouvons notamment y retrouver le nombre de Xe voisins N, la distance Xe-Xe les séparant R et le facteur de Debye-Waller σ^2.

Lot	Recuit		N ± ΔN	$\sigma^2 \pm \Delta\sigma^2$	R ± ΔR	R_{factor}	ΔE_0
	Durée (h)	T_{recuit} (°C)		(10^{-2}Å^2)	(Å)		(eV)
3	1	1600	5,8 ± 1,2	0,7 ± 0,1	4,36 ± 0,03	0,022	4,2
3	1	1500	13,6 ± 2,7	1,5 ± 0,1	4,38 ± 0,03	0,012	3,8
2	1	1500	11,1 ± 2,2	1,5 ± 0,1	4,38 ± 0,03	0,006	4,5
2	3	1400	12,3 ± 2,5	2 ± 0,1	4,39 ± 0,03	0,021	4,1
2	3	1300	7,4 ± 1,5	1,9 ± 0,1	4,40 ± 0,03	0,025	5,6
1	3	1400	10,5 ± 2,1	1,7 ± 0,1	4,39 ± 0,03	0,025	3,5
1	3	1300	4,9 ± 0,9	1,6 ± 0,1	4,39 ± 0,03	0,058	5,5

TABLE IV.3 – *Résultats des ajustements effectués sur les spectres « EXAFS » des échantillons implantés à 10^{17} cm^{-2}. R_{factor} correspond au résidu de l'ajustement [New95]. ΔE_0 est le décalage en énergie des seuils calculé et expérimental.*

Comme nous pouvons le voir, le Xe est sous une forme cristalline non pressurisée au regard de la distance Xe-Xe après les recuits à haute température. On rappelle que la distance Xe-Xe dans le cristal de Xe est 4,34 Å. Cet état de fait corrobore les résultats du « *XANES* », qui indiquaient une relaxation des distances au cours de ces recuits.
L'évolution du nombre de Xe voisins nous renseigne sur la taille des bulles puisque lorsque la taille des bulles augmente, le nombre de voisins moyen fait de même. De plus, la variation du nombre de voisins indique que nous avons une coalescence des bulles avec la température.

D'un point de vue plus quantitatif, nous pouvons dégager la tendance suivante :
- à 1300°C, le nombre de voisins est compris entre 5 et 7 atomes de xénon quel que soit le lot. Les bulles seront donc de petite taille.
- à 1400°C, le nombre de voisins augmente pour atteindre des valeurs comprises entre 10 et 12 voisins. Nous aurons donc des bulles beaucoup plus grosses car 12 est le nombre maximal de voisins possibles autour d'un Xe dans le cristal de Xe.
- à 1500°C, le nombre de voisins a atteint son maximum de 12 Xe voisins.

Remarquons enfin que pour le lot 3, recuit une heure à 1600°C, le nombre de voisins est compris entre 5 et 7 Xe. Cet état de fait indique que la taille des bulles a fortement diminué. Comme dans le cas du « *XANES* », ce résultat est corrélé au fort relâchement du Xe observé après ce recuit (50% après 1 heure à 1600°C d'après l'analyse « *RBS* »).

4 Imagerie par microscopie électronique à transmission

Dans le but de compléter les résultats issus de la spectroscopie d'absorption X, des observations en microscopie électronique à transmission ont été réalisées en coupes transverses sur les échantillons de cette étude.

4.1 Préparation des lames

La préparation des lames minces a été effectuée à l'aide d'une sonde ionique focalisée de gallium, également appelée « *FIB* » (« *Focused Ion Beam* ») [2]. Le mode opératoire mis en place est le suivant. Une première couche de SiO_2 est déposée à la surface de l'échantillon, suivie d'une couche de tungstène. La surface ainsi protégée mécaniquement, la lame est découpée dans l'échantillon par « *FIB* » avant d'être amincie (cf. figure IV.13). Cet amincissement est responsable de la disparition de la couche de tungstène et du rognage de la couche de SiO_2 tel qu'il est possible de le remarquer sur l'image de la figure IV.13. Cette méthode a été utilisée pour extraire des coupes transverses d'échantillons choisis parmi ceux utilisés en SAX .

Cette géométrie particulière apporte ainsi des informations sur la répartition en profondeur du xénon sur quelques grains (2 ou 3 en général). En effet, la longueur de la lame était en moyenne proche des 20 μm, ce qui nous a permis d'observer sur certaines lames au moins un joint de grains.

2. SERMA Technologies, Grenoble, France

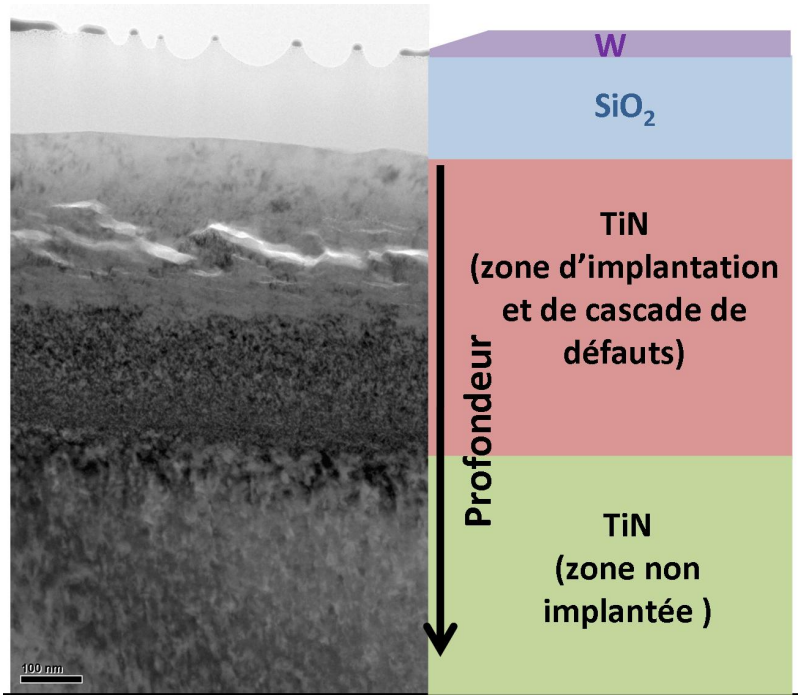


FIGURE IV.13 – *Image MET et représentation schématique d'une lame de microscopie électronique en coupe transverse telle que fabriquée au cours de cette étude.*

4.2 Modes d'imagerie utilisés

Les observations MET ont été effectuées en imagerie conventionnelle, c'est-à-dire en transmission en champ clair avec un diaphragme objectif. Dans ce mode d'imagerie, l'image est principalement formée par les électrons non diffractés. Le contraste sera donc donné par l'épaisseur de l'échantillon sondée, sa densité ainsi que sa faculté à diffracter le faisceau (fonction du Z des constituants de la lame). Les zones diffractant fortement le faisceau apparaissent par conséquent en sombre (couche de W par exemple par rapport à la couche de SiO_2), tandis que les zones peu denses et fines sont en contraste clair. Dans notre cas, malgré un Z élevé pour le Xe, la présence de bulles de Xe (peu denses par définition) sera indiquée en contraste clair.

L'imagerie en mode balayage avec un détecteur annulaire champ sombre à grand angle « *HAADF-STEM* » (acronyme anglais pour « *High Angular Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy* ») a également été employée. Ce mode d'imagerie repose sur la collection des électrons diffusés à grand angle en mode balayage/transmission. Il est donc possible de considérer ce mode d'imagerie comme un « négatif » de l'imagerie en champ clair. Cette technique permet, d'une part, de s'affranchir des contrastes créés par la diffraction et d'autre part, d'obtenir des images dont le contraste est directement relié au numéro atomique Z (contraste chimique). Les éléments lourds, de Z élevé, sont par conséquent en contraste clair (couche de W par exemple) tandis que les éléments lé-

gers, Z faible, apparaissent en contraste sombre (couche de SiO_2 par exemple). De même, la densité du matériau et son épaisseur créeront des variations de contraste. Dans notre cas, la présence de bulles ressortira en contraste sombre du fait d'une densité moindre par rapport au TiN cristallin.

Enfin, le mode balayage/transmission (« *STEM* ») permet aussi de réaliser des analyses chimiques très localisées (résolution spatiale de quelques nanomètres). L'analyse dispersive en énergie « *EDS* » (acronyme anglais pour « *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* ») a donc été utilisée sur les coupes transverses des échantillons afin de mettre en évidence la présence du Xe dans la zone implantée.

4.3 Echantillons implantés à 10^{17} cm^{-2}

Lors des analyses SAX, l'ensemble des lots a montré un comportement similaire au cours des traitements thermiques, ce qui suppose un état physique du xénon peu différent selon les conditions de synthèse. Sur la base de cette constatation, nous avons sélectionné quelques échantillons particuliers parmi les lots 2 et 3, le nombre de coupes transverses que nous avons pu fabriquer et observer étant limité. Par la suite, nous présenterons donc les échantillons les plus représentatifs de l'ensemble des échantillons (cf. tableau IV.1 page 99) de cette étude. Il s'agit des échantillons du lot 2 recuit 3 heures à 1300°C et 1 heure à 1500°C, ainsi que des échantillons du lot 3 tel qu'implanté, après 10 heures à 1000°C et recuit 1 heure à 1600°C.

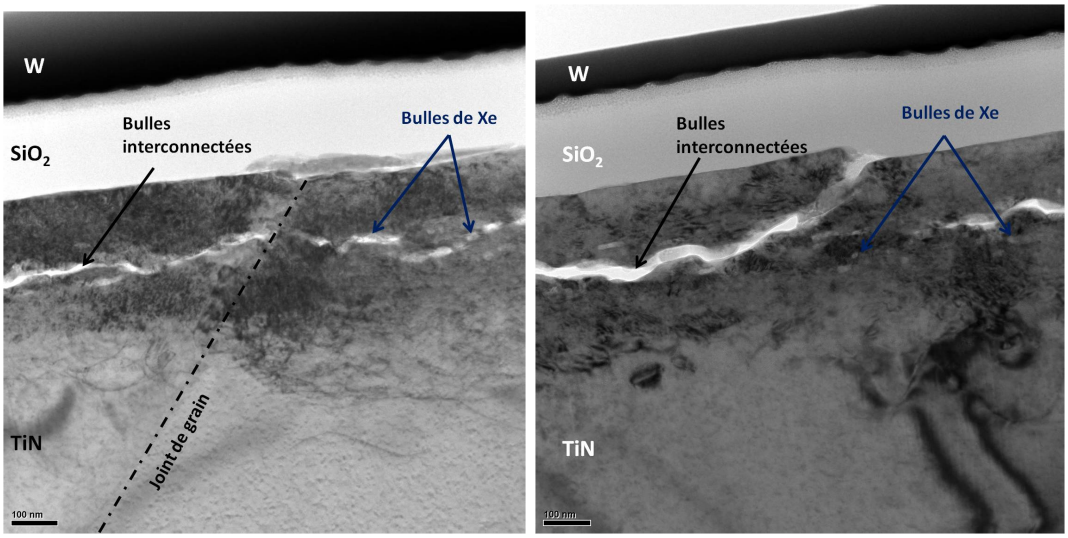
4.3.a Lot 2 recuit à 1300°C

La figure IV.14 présente une série de clichés MET en champ clair obtenue sur une coupe transverse d'un échantillon du lot 2 implanté à 10^{17} cm^{-2} après 3 heures à 1300°C.

Des cavités contenant du xénon au regard des résultats obtenus en « *EDS* », forment ici aussi un réseau de bulles interconnectées situé à 150 nm de profondeur. Une comparaison des signaux élémentaires du titane, de l'azote et du Xe extraits des spectres « *EDS* » est représentée à la figure IV.15. Nous pouvons remarquer sur cette figure la signature de la formation de bulles de Xe après implantation à 10^{17} cm^{-2} entre 100 et 200 nm de profondeur du fait probable de la grande quantité de xénon implantée dans cette zone (près de 8% atomique à 150 nm de profondeur)

Ce réseau de bulles de Xe interconnectées s'étend sur une longueur (parallèlement à la surface) plusieurs centaines de nanomètre. Sa largeur (perpendiculairement à la surface) maximale est de l'ordre de 30 nm. Ceci est en accord avec les résultats « *EXAFS* » pour lesquels le xénon se trouve sous forme de bulles de très grande taille au regard du nombre moyen de voisins déterminé au tableau IV.3.

De plus, le réseau de bulles débouche au joint de grain (cf. figure IV.14(a)) mais aussi à certains endroits du grains en remontant à la surface, probablement le long de fissures provoquées par la présence des bulles (cf. figure IV.14(b)). Cet accès à la surface conduit à un relâchement important du xénon piégé dans ce réseau de bulles. A la figure IV.17, sont représentés les profils de concentration en Xe obtenus par « *RBS* ». Sur cette figure, les profils de concentration en Xe des échantillons tel qu'implanté et après 3 heures



(a) (b)

FIGURE IV.14 – *Réseau de bulles interconnectées observé en champ clair sur une coupe transverse d'un échantillon du lot 2 implanté à 10^{17} cm^{-2} après 3 heures à 1300° C.*

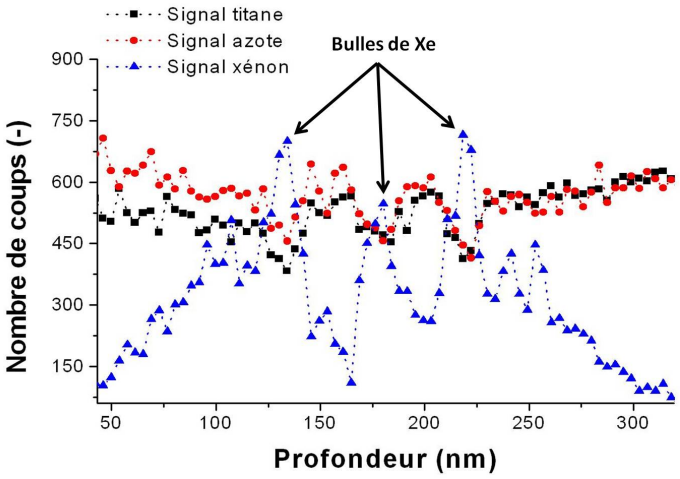


FIGURE IV.15 – *Comparaison des signaux élémentaires du titane, de l'azote et du Xe extraits des spectres « EDS » obtenus sur un échantillon du lot 2 implanté à 10^{17} cm^{-2} après 3 heures à 1300° C.*

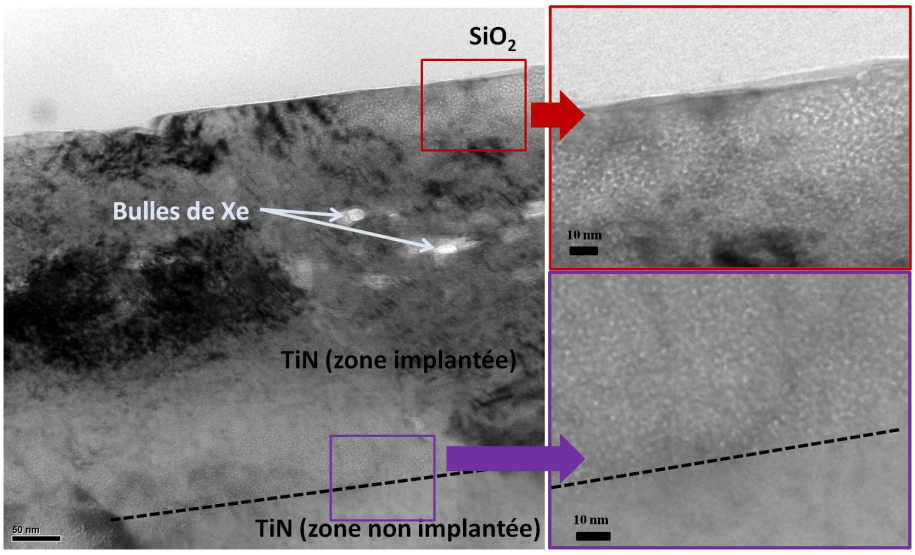


FIGURE IV.16 – *Bulles de xénon observées en champ clair sur une coupe transverse d'un échantillon du lot 2 implanté à 10^{17} cm^{-2} après 3 heures à 1300° C.*

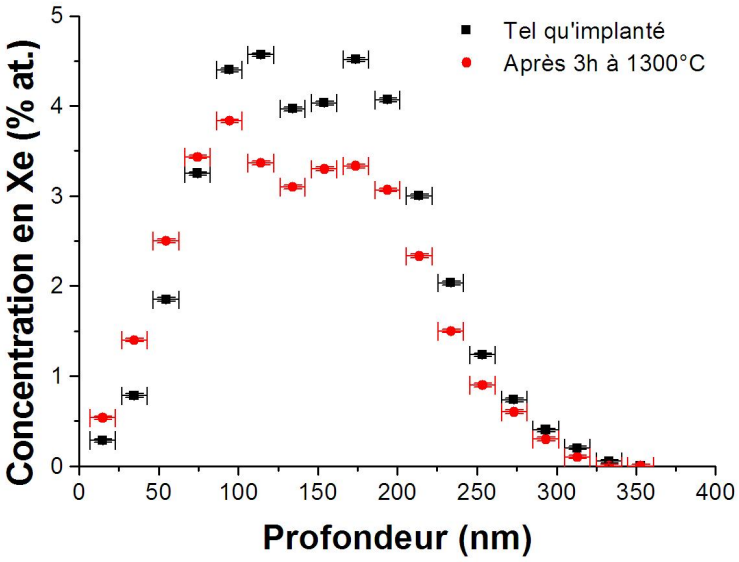


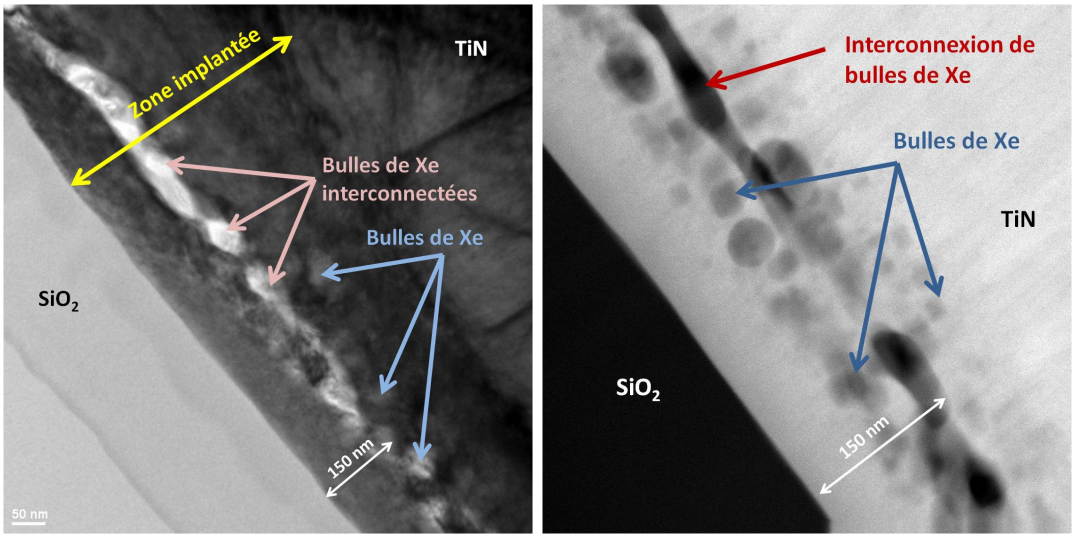
FIGURE IV.17 – *Evolution des profils de concentration en xénon du lot 2 implanté à 10^{17} cm^{-2} obtenus par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford après traitement thermique.*

à 1300°C présentent une structure bimodale centrée autour de 150 nm de profondeur c'est-à-dire le parcours projeté moyen de l'implantation. A cette profondeur, le réseau de bulles interconnectés est le plus important, il est donc raisonnable de penser que, la grande quantité de Xe qu'il contient va être relâché lorsqu'il débouchera en surface. Notons que dans le cas précis du lot 2, ce relâchement a lieu dès l'implantation.

Des bulles de 10 à 15 nm de diamètre sont présentes de part et d'autre du réseau de bulles interconnectées, voire à la place de celui-ci en l'absence d'interconnections de bulles (cf. figure IV.16). Des bulles de taille inférieure à 3 nm sont égalements observées dans toute la zone implantée en xénon (voir encarts figure IV.16). Ainsi, il semble que la dimension des bulles soit corrélée à la concentration en Xe.

4.3.b Lot 2 recuit à 1500°C

Sur la figure IV.18, le xénon se trouve sous forme de bulles pouvant atteindre 40 nm de diamètre, après une heure à 1500°C. Cela est supérieur à la dimension observée après un recuit de trois heures à 1300°C. Cet état de fait confirme les résultats obtenus en « *EXAFS* », à savoir des bulles dont la taille augmente avec la température de traitement thermique.



(a) MET (Champ clair) (b) « *HAADF-STEM* » (Champ sombre)

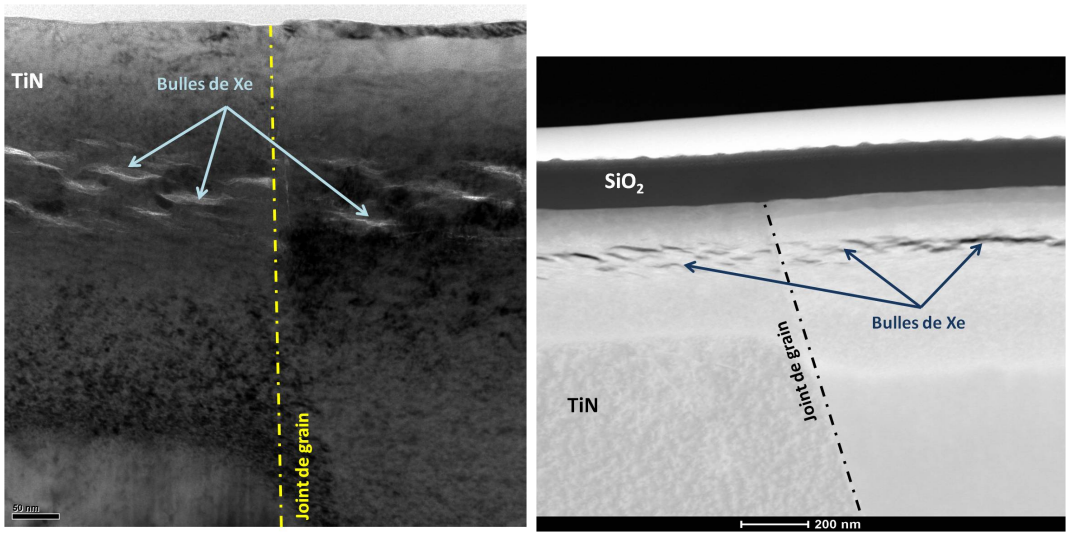
FIGURE IV.18 – *Formation de bulles de xénon et interconnexion des bulles après 1 heure à 1500° C observée sur le lot 2 implanté à* 10^{17} cm^{-2}.

Les bulles les plus grosses se situent au maximum de concentration après implantation, à savoir 150 nm de profondeur. Elles s'interconnectent sous la forme d'un réseau de bulles dépassant parfois les 500 nm de long parallèlement à la surface. La longueur de ce réseau est plus importante qu'à 1300°C, ce qui est en accord avec l'« *EXAFS* ».
Aucune bulle de taille inférieure et située en dehors de ce réseau n'a été observée par

imagerie MET conventionnelle, *i.e.* en champ clair (cf. figure IV.18(a)). Cependant, nous avons pu mettre en évidence la présence de bulles non interconnectées de part et d'autre de ce réseau de bulles interconnectées (cf. figure IV.18(b)) en champ sombre. La taille des bulles qui ont ainsi été observées, est comprise entre 10 et 30 nm. Il y a donc un lien étroit entre la taille des bulles et la concentration en Xe, les bulles de plus grande taille se trouvant préférentiellement au maximum de concentration. Notons également que certaines de ces bulles présentent des facettes, leur forme étant carrée.

4.3.c Lot 3 tel qu'implanté

La figure IV.19 est un ensemble de deux clichés MET du lot 3 tel qu'implanté à 10^{17} cm^{-2} obtenues en champ clair et en champ sombre.



(a) MET (Champ clair) (b) « *HAADF-STEM* » (Champ sombre)

FIGURE IV.19 – *Images MET en coupe transverse du lot 3 tel qu'implanté à 10^{17} cm^{-2} obtenues en champ clair (a) et en champ sombre (b).*

Les deux images de microscopie (figures IV.19(a) et IV.19(b)) montrent la présence de cavités de forme lenticulaire dans la zone implantée. Ces cavités contiennent le plus souvent, comme pour le lot 2, du xénon au regard des résultats « *EDS* » de Xe. Certaines sont cependant vides (cf. figure IV.20).
En effet, la comparaison des signaux des éléments constitutifs de TiN à celui du xénon indique des zones riches en xénon et pauvre en TiN. De plus, la largeur des bulles est inférieure à 15 nm pour une longueur d'environ 100 nm. Du fait que la longueur de ces bulles lenticulaires soit supérieure à l'épaisseur de la lame (100 nm après découpe « *FIB* »), il est raisonnable de penser que certaines des cavités vides contenaient du Xe avant amincissement de la lame. Enfin, aucune bulle de taille inférieure à 15 nm n'a été observée dans la zone implantée.

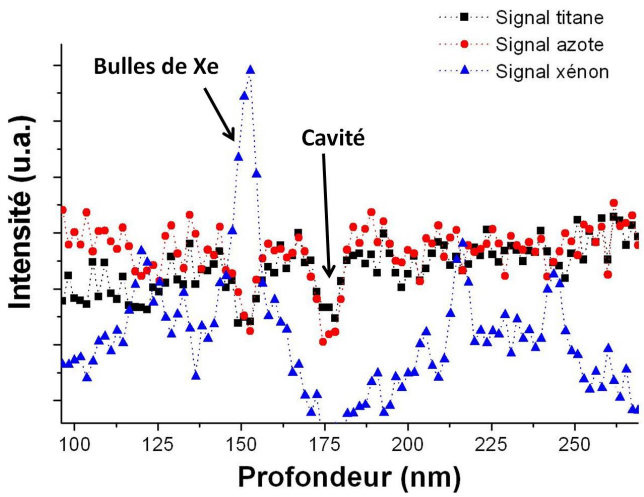
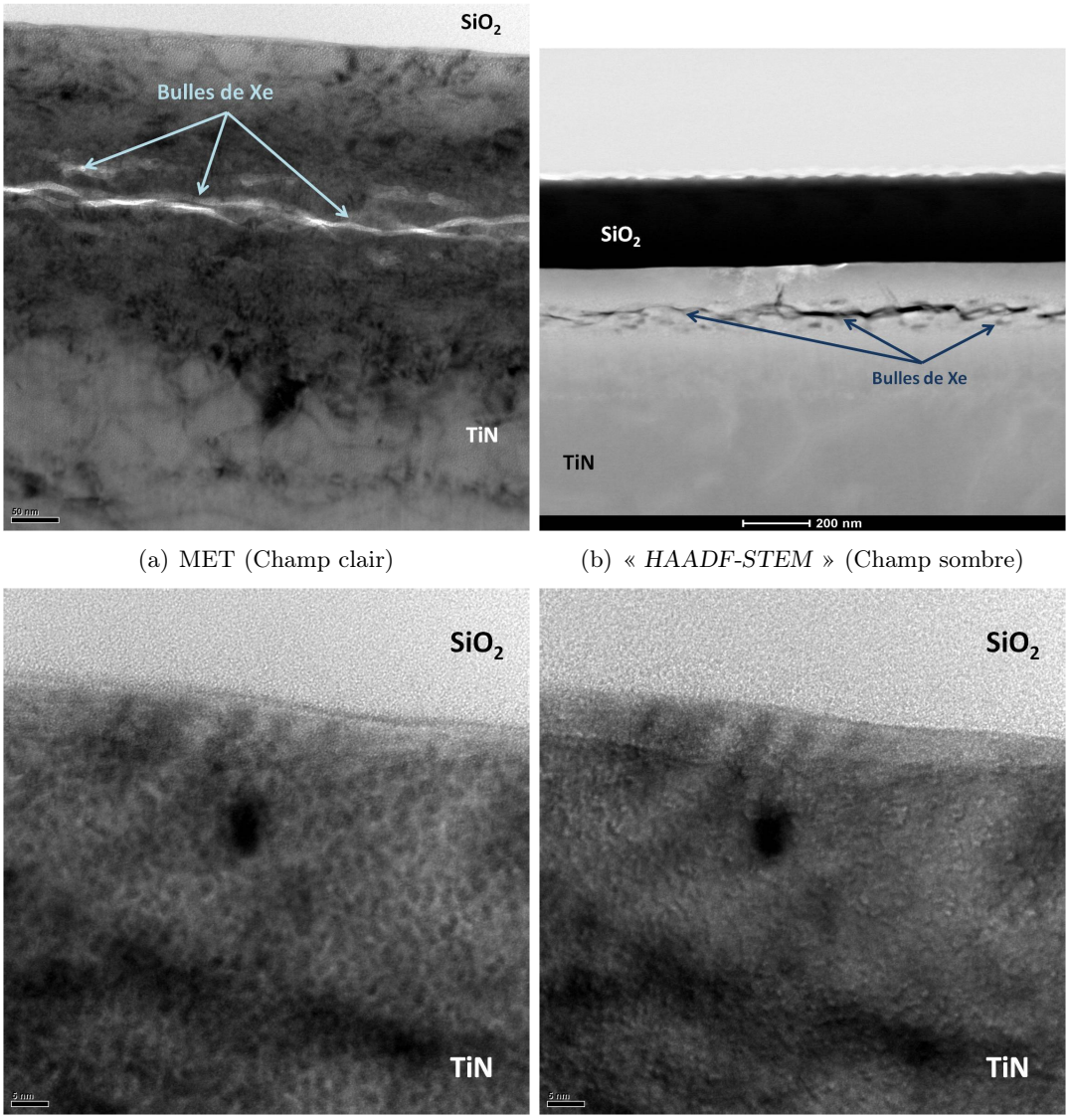


FIGURE IV.20 – *Comparaison des signaux élémentaires du titane, de l'azote et du Xe extraits des spectres « EDS » obtenus sur un échantillon du lot 3 tel qu'implanté à* 10^{17} cm^{-2}.

4.3.d Lot 3 recuit à 1000°C

Les bulles de Xe lenticulaires vont croître au cours du premier traitement thermique de manière à former un réseau de plusieurs centaines de nanomètres de long (cf. figures IV.21(a) à (d)). Leur largeur a augmenté de même pour atteindre une taille proche des 20 nm. Ces résultats sont en accord avec les résultats de SAX. En effet, la structure « *XANES* » après ce traitement thermique post-implantatoire suppose la formation de bulles de Xe. Des bulles de petites tailles (< 1.5 nm) sont également observées de part et d'autre du réseau de bulles lenticulaires, après 10 heures à 1000°C, au regard des images obtenues en conditions de sur-focalisation (figure IV.21(c)) et en sous-focalisation (figure IV.21(d)). Aucune distribution de bulles n'apparaît clairement, toutes étant de taille identique.

Le réseau de bulles interconnectées formé, débouche parfois en surface au travers de fissures, créées par la présence des bulles comme précédemment évoqué dans le cas du lot 2. Cela conduit à un relâchement important du Xe contenu à l'intérieur de ce réseau. La forme du profil de concentration obtenu en RBS (cf. figure IV.22) confirme ce relâchement.
Cependant, contrairement au lot 2 où la forme bimodale était présente dès l'implantation, elle n'apparaît qu'après un premier traitement thermique à 1000°C pour le lot 3. Cette différence peut être la conséquence de propriétés mécanique différentes entre les lots, conséquence des conditions de synthèse. En effet, la nature de la poudre initiale (composition et taille de grain) pourrait modifier la résistance au gonflement du matériau fritté dû à la présence du xénon.



(a) MET (Champ clair)

(b) « *HAADF-STEM* » (Champ sombre)

(c) MET (Champ clair sur-focalisé)

(d) MET (Champ clair sous-focalisé)

FIGURE IV.21 – *Images MET en coupe transverse du lot 3 implanté à 10^{17} cm^{-2}, après 10 heures à 1000°C, obtenues en champ clair (a) et en champ sombre (b). Zoom ,en champ clair, sur la zone implantée en condition de sous focalisation (d) et de sur focalisation (c).*

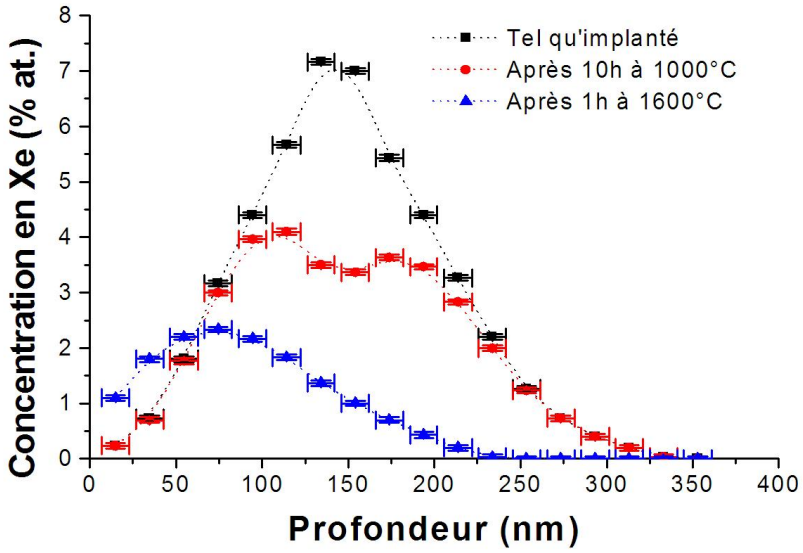
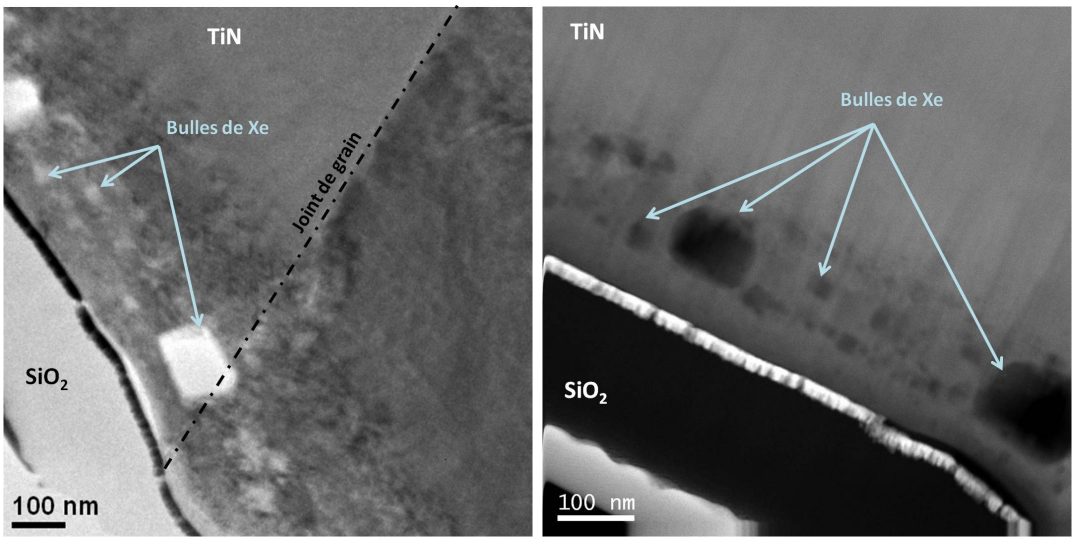


FIGURE IV.22 – *Evolution des profils de concentration en xénon du lot 3 implanté à 10^{17} cm^{-2} obtenus par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford.*

4.3.e Lot 3 recuit à 1600°C

Après une heure à 1600°C, des bulles de Xe non interconnectées sont observées avec des dimensions moyennes de l'ordre de 30 à 35 nm (cf. figure IV.23). Ces bulles de Xe présentent majoritairement des facettes, leur forme étant carrée. Ces bulles sont parallèles les unes aux autres. Cette forme particulière ainsi que cet arrangement singulier peuvent être dus aux plans cristallins de TiN dont la structure est cubique.
Nous pouvons également remarquer la présence de bulles plus grosses (100 nm de côté) de manière sporadique. La formation de bulles de telles dimensions à partir de bulles initialement plus petites est la signature d'une mobilité du xénon au sein des grains de TiN. La présence d'une telle bulle à proximité d'un joint de grains implique que le rôle des joints de grains dans le relâchement de l'espèce implantée est ici négligeable.
Notons par ailleurs l'absence du réseau de bulles interconnectées à cette température. Ce résultat peut être la conséquence d'une restauration du réseau cristallin.
De plus, l'ensemble des bulles se trouve à une profondeur maximale de 150 nm, aucune bulle n'ayant été observée au delà. Cela est en bon accord avec le profil de concentration en Xe moyen présenté à la figure IV.22, pour lequel la majorité du Xe est concentré entre la surface et 150 nm de profondeur.

Ainsi, il semble que les conditions de synthèse modifient le comportement du xénon dans le nitrure de titane, ce qui est en accord avec les résultats présentés au chapitre II. Cependant, le couplage entre les analyses SAX et MET a mis en évidence que le xénon



(a) MET (Champ clair) (b) « *HAADF-STEM* » (Champ sombre)

FIGURE IV.23 – *Images MET en coupe transverse du lot 3 implanté à 10^{17} cm^{-2}, après 1 heure à 1600° C, obtenues en champ clair (a) et en champ sombre (b).*

formait majoritairement des bulles au sein du matériau à la fluence de 10^{17} cm^{-2}.

4.4 Echantillons implantés à 5×10^{15} cm^{-2}

Afin de faire le lien entre la fluence utilisée dans le cadre de cette étude, à savoir 5×10^{15} cm^{-2}, et la fluence nécessaire pour les expériences SAX, une coupe transverse d'un échantillon du lot 2 implanté à 5×10^{15} cm^{-2} et recuit une heure à 1500°C a été fabriquée. La figure IV.24 est une des images MET obtenues sur cet échantillon en mode « *HAADF-STEM* ».

Nous pouvons noter la présence de nombreuses bulles de forme carrée dont la taille est comprise entre 2 et 3 nm. Ceci confirme que le xénon se trouve dans le même état physique que celui observé en SAX sur la gamme de concentration étudiée après traitement thermique haute température (cf. résultats « *XANES* » paragraphe 2.4). Le xénon forme donc des bulles dès la fluence de 5×10^{15} cm^{-2}. Le nombre et la taille de ces bulles dépend, en outre, de la concentration locale et des traitements thermiques subis par l'échantillon.
De plus, pour des raisons techniques, aucune observation n'a pu être effectuée après implantation et après 10 heures à 1000°C. La présence de bulles dès l'implantation, reste donc envisageable à ce jour.

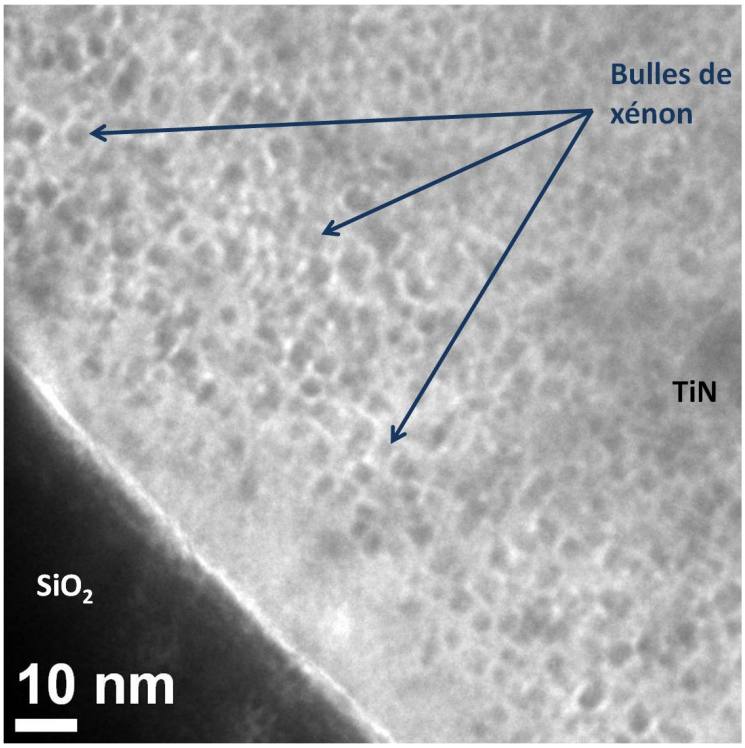


FIGURE IV.24 – *Bulles de xénon après 1 heure à 1500° C observée en champ sombre (« HAADF-STEM ») sur le lot 2 implanté à* 5×10^{15} *cm*$^{-2}$.

5 Conclusions du chapitre

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié l'état physique du xénon ainsi que son évolution au cours des différents traitements thermiques décrit au chapitre II. Nous avons ainsi pu arriver aux conclusions suivantes.

Le xénon implanté à la fluence de 10^{17} cm^{-2} se trouve sous forme de bulles dès 1000°C, quelles que soient les conditions de synthèse de TiN, comme il a été observé tant en spectroscopie d'absorption X qu'en microscopie électronique à transmission. Nous ne pouvons cependant pas exclure la présence de bulles fortement pressurisées dès l'implantation.

La taille des bulles de Xe ainsi formées croît avec la température de recuit. Elle est aussi liée à la quantité de xénon présente localement dans TiN. Aux très fortes concentrations de xénon ($> 5\%$ atomique), les bulles s'interconnectent jusqu'à former un réseau de plusieurs centaines de nanomètres parallèlle à la surface. Ce réseau débouche parfois en surface par l'intermédiaire de fissures, conduisant à un relâchement important du Xe. Notons que ce phénomène n'est observé qu'à la fluence de 10^{17} cm^{-2}.

La formation du réseau de bulles interconnectées dépend également des conditions de synthèse. En effet, il apparaît dès l'implantation dans le cas du lot 2 et après recuit à 1000°C pendant 10 heures pour le lot 3. Il est possible que cela soit corrélé aux propriétés

mécaniques différentes de ces deux lots. Nous discuterons plus en détail de ce point au chapitre VI.

Pour les fluences inférieures, à savoir 5×10^{15} cm^{-2} et 10^{16} cm^{-2}, le xénon se trouve également sous forme de bulles après recuit d'une heure à 1500°C. A la plus faible fluence, elles sont de petites tailles (2 à 3 nm de diamètre).

Afin de compléter cette étude expérimentale, des calculs théoriques ont été entrepris dans le but de déterminer les sites d'accueil les plus favorables à l'incorporation du Xe.

Chapitre V

Sites d'accueil du xénon dans TiN : approche par calculs *ab initio*

Ce chapitre quatrième sera dédié à l'approche complémentaire que constituent les calculs ab initio utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité.
Une première partie rappellera donc les principales notions de la mécanique quantique (lois fondamentales des atomes du système) ainsi que de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Une deuxième partie traitera de l'optimisation des paramètres de calculs. Ensuite, l'ensemble de la validation des données atomiques utilisées et la vérification de quelques propriétés de TiN seront décrits dans une troisième partie. Les résultats de l'étude concernant les défauts ponctuels du nitrure de titane feront l'objet d'une quatrième partie tandis que l'étude des sites d'accueil du xénon dans TiN sera rassemblée en une cinquième et dernière partie.

Sommaire

1 Rappels théoriques 129
1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité 129
1.1.a Formalisme de la « *DFT* » 129
1.1.b Approximations usuelles du terme d'échange-corrélation 133
1.1.c Auto-cohérence du problème 134
1.2 Application à l'étude des solides 134
1.2.a Notions de solide cristallin 134
1.2.b Du pseudopotentiel à la méthode « *PAW* » 135
2 Choix des paramètres de calculs 137
2.1 Nombre de points k 137
2.2 Energie de coupure 137
2.3 Nombre d'atomes dans la maille 139
3 Tests et choix des potentiels 141
3.1 Calculs de l'énergie de formation d'un défaut 141
3.1.a Méthode de calcul 141

3.1.b Energies de référence 143
3.2 Propriétés du cristal 144
3.2.a Module de compressibilité et paramètre de maille . . 144
3.2.b Enthalpie de formation 146
3.2.c Densité d'états électroniques 146
4 Défauts ponctuels du cristal TiN 148
4.1 Types de défauts testés 148
4.2 Energies de formation des défauts 150
5 Sites d'accueil du Xe 152
5.1 Description des sites possibles 152
5.2 Energies d'incorporation du Xe dans TiN 152
5.3 Comparaison avec d'autres composés de structure NaCl 156
6 Conclusions du chapitre 156

1 Rappels théoriques

Riches d'informations complémentaires aux études expérimentales, les calculs *ab initio* permettent notamment d'explorer les propriétés de la matière sans connaissance expérimentale *a priori*. Ces calculs reposent en effet sur les lois physiques établies sans postulats additionnels ou modèles particuliers. Autrement dit, les lois fondamentales sont appliquées aux composants « élémentaires » du système afin de déterminer les propriétés de celui-ci. Il est ensuite possible de comparer les résultats obtenus avec ceux des expériences afin de valider la pertinence de mécanismes proposés et d'extraire des grandeurs physiques (paramètre de maille d'une structure atomique, énergies d'activation de diffusion, spectres d'absorption optique, etc) avec de bonnes précisions par rapport aux résultats expérimentaux.
L'ensemble de ces calculs repose sur la résolution des équations régissant le système étudié. Dans notre cas, il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger, les atomes étant des objets quantiques. Or, la résolution exacte de cette équation n'est actuellement possible analytiquement que pour l'atome d'hydrogène. Cependant, la théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode permettant de s'affranchir de cette difficulté, via quelques approximations. Cette théorie est à la base du code de calculs VASP 4.6 [VAS] (« *Vienna Ab-initio Simulation Package* ») qui nous a servi au cours de cette étude. Notons par ailleurs que l'ensemble des calculs a été effectué sur la grille de calculs de l'IPNL.

1.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Plus connue sous le sigle anglais « *DFT* » (« Density Functional Theory »), la théorie de la fonctionnelle de la densité propose de résoudre l'équation de Schrödinger en utilisant seulement le numéro atomique et les coordonnées d'espace des atomes du système afin d'obtenir l'énergie totale de ce dernier. Plus précisément, elle étudie comment l'énergie totale d'un système de N électrons en interaction, soumis au potentiel créé par les noyaux atomiques, dépend de la distribution de la densité électronique. Cela revient à considérer que la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour déterminer entièrement les valeurs moyennes des observables comme l'énergie totale du système. Les différentes propriétés sont déduites après minimisation de l'énergie et détermination de la densité électronique de l'état fondamental.

1.1.a Formalisme de la « *DFT* »

L'équation de Schrödinger Soit un système quantique quelconque, défini dans un référentiel par une position $\vec{r}$ et un temps t. Il est régi par l'équation de Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} = H\Psi(\vec{r},t) \tag{1.1}$$

dont la forme stationnaire est :

$$E\Psi(\vec{r}) = H\Psi(\vec{r}). \tag{1.2}$$

Ψ est la fonction d'onde du système considéré, solution de cette équation. Elle contient toute l'information sur l'état du système. L'énergie totale est donnée par E, tandis que l'hamiltonien H exprime la somme d'une partie cinétique T et d'une partie potentielle V.

L'atome hydrogénoïde Plaçons-nous dans le cas simple d'un atome hydrogénoïde (1 noyau et 1 électron), le terme cinétique T est dans ce cas la somme de la partie cinétique de l'électron T_e et de celle du noyau T_n. Le terme potentiel se réduit à l'interaction entre le noyau et l'électron $V_{n/e}$. Ces deux parties de l'hamiltonien sont définies de la façon suivante (les indices e et n se rapportent respectivement à l'électron et au noyau) :

$$T = T_n + T_e = -\frac{\hbar^2}{2M_n}\nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_e^2 \,, \tag{1.3}$$

M_n et m_e sont les masses respectives du noyau et de l'électron.

$$V = V_{n/e} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_e|} \,. \tag{1.4}$$

Z_n est le numéro atomique du noyau, soit le nombre de protons qui le composent, ε_0 est la permittivité du vide et $\vec{R}_n$ est la position du noyau. On se place ensuite dans l'approximation de Born-Oppenheimer [Bor27]. Pour cela on considère que le mouvement du noyau est fixe devant celui de l'électron. Il devient donc possible de découpler l'équation de ce système en deux équations : une pour l'électron et une pour le noyau. Dans ce cas, l'hamiltonien électronique sera la somme de T_e et de $V_{n/e}$ puisque T_n sera négligé ($T_e \gg T_n$). Cette approximation permet de résoudre exactement l'équation de Schrödinger du système électron soumis au potentiel du noyau.
En réalité, la grande majorité des systèmes ne sont pas aussi simples que ce cas d'école. En effet, les atomes sont généralement des systèmes à plusieurs électrons.

Atome à N électrons Soit un système composé d'un noyau et de N électrons. La présence de ces électrons induit l'existence du terme d'interaction entre les électrons $V_{e/e}$. Les termes cinétique T et potentiel V de l'hamiltonien de ce système seront donc définis par :

$$T = T_n + T_e = -\frac{\hbar^2}{2M_n}\nabla_n^2 - \sum_{j=1}^{N}\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_j^2 \,, \tag{1.5}$$

$$V = V_{n/e} + V_{e/e} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{j}^{N}\frac{Z_n}{|\vec{R}_n - \vec{r}_j|} + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\sum_{i>j}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \,. \tag{1.6}$$

$\vec{r}_j$ et $\vec{r}_i$ représentent respectivement les positions du $j^{ème}$ et du $i^{ème}$ électron.

Si l'on se place à nouveau dans l'approximation de Born-Oppenheimer, nous pouvons découpler l'équation du système en deux équations distinctes. L'hamiltonien électronique H d'un tel système se réduira donc à celui d'un système à N électrons dont l'état fondamental est non dégénéré, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ incluant les interactions électrostatiques avec le noyau. Il s'écrit sous la forme :

$$H = \sum_{i=1}^{N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) + \frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0} \sum_{i=1}^{N} \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + V_{ext}(\vec{r}) \; . \tag{1.7}$$

Cependant, la difficulté tient ici dans le problème à N-corps traduisant les interactions quantiques entre les électrons, *i.e.* leurs corrélations. La fonction d'onde multi-électronique Ψ, solution de l'équation de Schrödinger, dépend donc de 3N variables (N pour le nombre d'électrons et 3 pour les variables d'espace).
Notons ici que cet hamiltonien s'écrira sous la même forme dans le cas d'un système de K noyaux à N électrons. En effet, la partie potentielle d'interactions entre les K noyaux $V_{n/n}$ est, dans ce cas, intégrée dans le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. Cela est rendu possible par le découplage des électrons et des noyaux dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans la suite, nous nous bornerons au système de N électrons soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ connu.

Formulation de la « *DFT* » L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de reformuler le problème quantique à N-corps en un problème à un corps ne dépendant que du paramètre « densité électronique » $n(\vec{r})$. Pour ce faire, la « *DFT* » repose sur le théorème de Hohenberg et Kohn [Hoh64]. Ils ont en effet montré que le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ est assimilable à une fonctionnelle, *i.e.* une fonction de fonction, unique de $n(\vec{r})$. Ainsi, l'énergie totale du système, $E[n(\vec{r})]$, est aussi une fonctionnelle unique de la densité selon l'équation :

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r}, \tag{1.8}$$

avec $F[n(\vec{r})]$ une fonctionnelle unique de la densité. Elle peut s'écrire comme suit :

$$F[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{e/e}[n(\vec{r})] \; , \tag{1.9}$$

où $T_e[n(\vec{r})]$ est le terme cinétique électronique et $V_{e/e}[n(\vec{r})]$ le terme d'interaction entre les électrons.
Hohenberg et Kohn ont par la suite démontré que la fonctionnelle $E[n(\vec{r})]$ est minimale pour la densité électronique de l'état fondamental. Par conséquent, en connaissant $F[n(\vec{r})]$, il est en principe possible de déterminer l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique liée à cet état quel que soit le potentiel extérieur.
Cependant, toute la difficulté réside, à l'heure actuelle, dans le fait qu'il n'existe aucune formulation exacte du terme cinétique comme fonctionnelle de la densité électronique. Afin de contourner cette difficulté, il est possible d'appliquer une formulation proposée

par Kohn et Sham [Koh65]. Ces derniers ont extrait de $F[n(\vec{r})]$ un potentiel de champ répulsif moyen $V_{Hartree}[n(\vec{r})]$ (approche de type champ moyen séparant la fonction d'onde multi-électronique des N électrons en N fonctions d'onde mono-électroniques) en définissant une nouvelle fonctionnelle G[n($\vec{r}$)], donnée par :

$$F[n(\vec{r})] = V_{Hartree}[n(\vec{r})] + G[n(\vec{r})]. \tag{1.10}$$

$V_{Hartree}[n(\vec{r})]$ est le potentiel correspondant au champ moyen, décrit par :

$$V_{Hartree}[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'} \, . \tag{1.11}$$

$G[n(\vec{r})]$ est la somme du terme cinétique de l'énergie du système d'électrons indépendants $T_{Hartree}[n(\vec{r})]$, *i.e.* sans interaction, et d'un terme d'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[n(\vec{r})]$. Ce dernier est introduit afin de compenser le non respect du principe d'exclusion de Pauli. En effet, en introduisant l'approche de champ moyen, les électrons sont « individualisés », il est par conséquent possible de les échanger sans distinction de spin. Le terme d'échange-corrélation est donc construit par définition comme la différence entre la répulsion coulombienne réelle des électrons et celle donnée par le champ moyen ainsi que la différence entre l'énergie cinétique des électrons dans le système réel et dans le système en champ moyen. Il est possible de le traduire par l'équation suivante :

$$E_{XC}[n(\vec{r})] = (T[n(\vec{r})] - T_{Hartree}[n(\vec{r})]) + \left(V_{e/e}[n(\vec{r})] - V_{Hartree}[n(\vec{r})]\right) \, . \tag{1.12}$$

L'énergie du système $E[n(\vec{r})]$ devient sous une telle formulation :

$$E[n(\vec{r})] = T_{Hartree}[n(\vec{r})] + V_{Hartree}[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3\vec{r} \, . \tag{1.13}$$

Nous passons par conséquent d'un système de N électrons en interactions à un système d'électrons indépendants les uns des autres, la différence entre les deux étant compensée par le terme d'échange-corrélation. En effet, une telle formulation isole chacune des contributions électroniques, ce qui permet de traiter le problème à l'aide de N fonctions propres mono-électroniques Φ_i, de valeur propre ϵ_i. La densité électronique est donc définie par :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} f_i |\Phi_i(\vec{r})|^2 \, . \tag{1.14}$$

f_i est le nombre d'occupation de l'état i.

Les N équations de Kohn-Sham à traiter pour résoudre le problème se formulent alors en dérivant l'équation (1.13) par rapport à la densité électronique :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}[n(\vec{r})] + V_{XC}[n(\vec{r})] \right) \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i \, . \tag{1.15}$$

$V_{XC}[n(\vec{r})]$ est donc le potentiel d'échange-corrélation dérivé du terme d'échange-corrélation $E_{XC}[n(\vec{r})]$ selon l'équation suivante :

$$V_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{\partial E_{XC}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} \ . \tag{1.16}$$

Les expressions analytiques de tous les termes sont connues sauf celle du terme d'échange-corrélation c'est-à-dire l'écart entre le système réel (électrons en interactions) et le système en champ moyen (électrons isolés). Il est par conséquent important d'utiliser des approximations afin d'évaluer le terme d'échange-corrélation.

1.1.b Approximations usuelles du terme d'échange-corrélation

La première d'entre elles est l'approximation locale de la densité, généralement notée « *LDA* » (« *Local Density Approximation* »). Elle consiste à prendre localement la densité d'énergie d'un gaz uniforme d'électrons en lieu et place de la densité d'énergie d'échange-corrélation afin de reproduire la densité électronique réelle.
Etant une approximation locale, elle suppose que l'énergie d'échange-corrélation varie « lentement » avec la position. Par conséquent, elle ne prendra pas bien en compte les possibles variations rapides de la densité électronique avec celle-ci. En effet, la théorie de champ moyen sera plus ou moins juste selon qu'il s'agisse d'un électron proche du noyau ou très éloigné, la densité électronique pouvant varier rapidement avec la position.
Afin de répondre à cette exigence, l'approximation du gradient généralisé, notée « *GGA* » (« *Generalized Gradient Approximation* »), introduit le gradient de densité électronique au potentiel d'échange-corrélation. Quasi-locale, elle permet donc de rendre compte des variations rapides de la densité électronique.
La figure V.1 est une représentation schématique du rôle des deux approximations que nous venons d'évoquer.

Comme nous pouvons le voir sur l'illustration schématique de la figure V.1, l'approximation « *GGA* » permet *a priori* d'obtenir un accord plus satisfaisant des variations de la densité électronique réelle par rapport à la « *LDA* » à partir du moment où ces variations sont importantes et « rapides ». Lors de cette étude, nous avons choisi d'utiliser l'approximation du gradient généralisé pour l'ensemble de nos calculs. Par ailleurs, la partie corrélation n'est pas connue exactement, elle est généralement obtenue par paramétrisation de calculs Monte Carlo quantiques. C'est pourquoi il en existe de nombreuses. Dans cette étude, nous l'avons évaluée par la fonctionnelle Perdew-Wang [Wan91] de 1991.

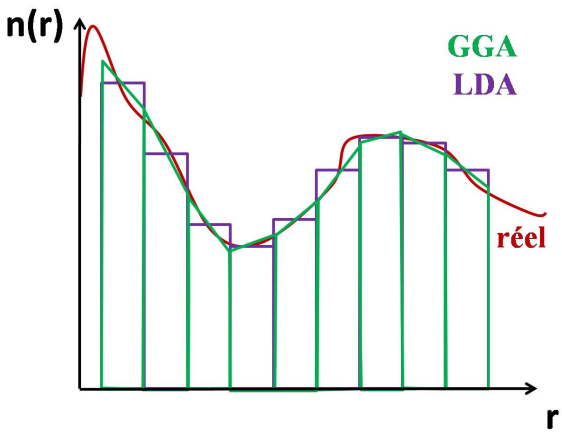


FIGURE V.1 – *Comparaison schématique des approximations « LDA » (en violet) et « GGA » (en vert) par rapport à la densité électronique réelle (en rouge).*

1.1.c Auto-cohérence du problème

La résolution explicite des N équations nécessite la connaissance de $n(\vec{r})$. Or, elle est elle-même obtenue à partir des fonctions propres, solutions du système d'équations. Ces fonctions d'ondes ne sont pas connues. Nous avons donc deux inconnues pour une équation. Pour que cette équation soit résolue, il faut que la densité introduite au départ soit la même après résolution. Nous parlerons dans ce cas d'auto-cohérence, la résolution se faisant de manière itérative à partir de fonctions d'ondes d'essai bien choisies.

1.2 Application à l'étude des solides

1.2.a Notions de solide cristallin

L'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité au solide implique de bien connaître auparavant le-dit solide. Dans notre cas, il s'agit du cristal de nitrure de titane. Or, un cristal parfait est principalement défini comme un arrangement spatial d'atomes ou de molécules selon un motif irréductible, *i.e.* de plus petit volume possible, répétable à l'infini dans les trois directions de l'espace. Cet arrangement minimal a été appelé maille élémentaire par Gabriel Delafosse [Del40b, Del40a], élève de l'abbé Haüy. Cependant, cette maille n'est généralement pas unique.
La notion de symétrie, introduite par Auguste Bravais en 1847 [Bra47] est également une notion très importante en cristallographie. Ce dernier a classé les cristaux à partir des structures invariantes par translations et rotations de la maille élémentaire. On parlera dans ce cas de réseau cristallin, c'est-à-dire la disposition des nœuds du réseau dans l'espace.
Ainsi, associée à la notion de réseau cristallin décrivant les propriétés de symétrie, la notion de motif, soit le remplissage de la maille élémentaire avec les atomes, permet de

distinguer chaque cristal, ses propriétés structurales étant déterminées par le groupe de symétrie auquel il appartient et par le motif qui le caractérise.

Le cristal étant connu, l'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité à l'étude de ce dernier revient à trouver les fonctions propres de l'équation de Kohn-Sham pour un système périodique. D'après le théorème de Bloch-Floquet [Flo83, Blo28], ces dernières ont la forme du produit d'une onde plane $e^{-i\vec{k}.\vec{r}}$ par une fonction $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ ayant la périodicité du réseau avec $\vec{k}$ le vecteur d'onde de l'onde plane. Notons que cette fonction périodique du réseau cristallin est également développable en série d'ondes planes.

L'étude d'un solide cristallin se réduit donc à celle d'une seule maille élémentaire, le comportement des ondes pouvant être caractérisé par leur comportement dans cette zone de l'espace.

En général, la maille élémentaire choisie, c'est-à-dire le plus petit volume du réseau cristallin contenant toute l'information sur le cristal, est la maille de Wigner-Seitz. Elle est construite comme la région de l'espace délimitée par des surfaces elles-mêmes définies comme l'ensemble des points équidistants du motif irréductible (atome(s) ou molécule(s)) et des plus proches voisins (cf. figure V.2).

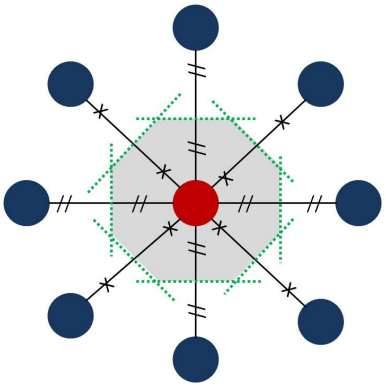


FIGURE V.2 – *Exemple de construction d'une maille de Wigner-Seitz (en gris) à deux dimensions autour d'un atome central (en rouge).*

1.2.b Du pseudopotentiel à la méthode « *PAW* »

Nous avons vu qu'appliquer la « *DFT* » à l'étude d'un solide cristallin revient à ne traiter qu'une région précise de ce cristal : la maille de Wigner-Seitz. Cependant, un solide cristallin est composé de plusieurs atomes, les codes de calculs doivent donc pouvoir traiter l'ensemble des atomes se trouvant dans cette région particulière du cristal. Or, simuler des atomes demande de bien connaître la configuration électronique de ces derniers, ce qui représente rapidement plusieurs centaines d'électrons pour des systèmes cristallins.

Afin de limiter le nombre d'électrons, les codes de calculs comme VASP 4.6 [VAS] utilisent des données atomiques approchées en lieu et place de potentiels atomiques « réels » puisqu'elles permettent de ne traiter explicitement que les électrons de valence. En effet,

une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. Ceci est dû au fait que seuls les électrons périphériques contribuent à la formation de liaisons chimiques alors que les électrons de cœur sont fortement liés au noyau atomique et donc peu sensibles à l'environnement local de l'atome. Il est par conséquent judicieux de ne considérer que les électrons périphériques lorsque l'atome est placé dans un milieu différent de celui de l'atome isolé. Une telle approximation permet donc de diminuer le nombre d'électrons apparaissant dans les calculs puisque les électrons de valence seront soumis à un potentiel moyen correspondant à celui du noyau et des électrons de cœur.
De plus, les électrons de cœur sont toujours présents de manière implicite. En effet, en mécanique quantique, toutes les fonctions d'onde décrivant les états électroniques, *i.e.* les électrons, doivent être orthogonales entre elles (condition d'orthogonalité généralisée). La fonction d'onde de valence devra donc être orthogonale aux fonctions d'onde de cœur. Or, les données atomiques sont générées pour un atome isolé dans une configuration électronique de référence particulière . Cet état de fait explique le développement de plusieurs « pseudopotentiels » (cœur « gelé » et électrons de valence) différents. Cette classe de données atomiques permet de gagner en temps de calculs tout en étant en très bon accord avec les résultats de calculs précis faisant intervenir tous les électrons.

Cependant, lorsque l'atome décrit par de telles données atomiques se trouvera au sein d'un composé particulier, sa configuration électronique pourra être modifiée notamment à cause des interactions interatomiques impliquant par exemple des hybridations entre les orbitales électroniques. Ces dernières pourront faire intervenir des électrons de cœur de manière non négligeable (terme d'échange non linéaire). Il sera donc nécessaire d'introduire dans le calcul des corrections non linéaires au niveau du cœur, notamment dans le cas des métaux de transition comme le titane.

Il est possible de contourner ce problème soit en travaillant avec tous les électrons au détriment du temps de calculs, soit en introduisant le formalisme « *PAW* » (« *Projected Augmented Wave* ») [Blö94]. Ce dernier est un compromis entre les méthodes tous-électrons et celles utilisant les « pseudopotentiels ». En effet, ce formalisme considère qu'au delà d'une sphère de rayon r_c, la fonction d'onde est définie égale à celle tous-électrons (électrons non figés) et qu'en deça, la fonction d'onde sera celle donnée par le « pseudopotentiel ». Cela permet notamment de s'affranchir de l'absence d'électron de cœur tout en limitant les besoins informatiques. Nous aurons donc des pseudo-électrons de cœur et des pseudo-électrons de valence en fonction du rayon r_c.Plus un tel rayon de coupure est faible, plus la description se rapproche de la réalité physique, c'est-à-dire de l'atome avec tous ses électrons. Cela est généralement traduit par la notion de transferabilité, qui décrit la capacité des données atomiques à simuler l'atome dans n'importe quel environnement chimique. Elle est généralement inversement proportionnelle au rayon de coupure. On parlera ainsi de données « dures » (rayon faible) ou « douces » (rayon élevé).

En conclusion, avant d'utiliser dans les calculs les données atomiques fournies par le code VASP 4.6 [VAS], il est nécessaire de vérifier que ces données atomiques retranscrivent bien les propriétés électroniques des éléments purs et des cristaux simulés (cf. paragraphe 3).

2 Choix des paramètres de calculs

Au cours de cette étude, les calculs ont été faits à l'aide du formalisme « *PAW* » [Blö94]. Les données atomiques choisies tiennent compte des orbitales « 2s3p », « 3p4s3d » et « 2s6p » pour l'azote, le titane et le xénon respectivement. Les calculs ont été effectués sans polarisation de spin, aucun effet de polarisation n'ayant été observé, en accord avec la littérature [Car06], lors de calculs préliminaires.

Dans ce qui suit, nous présentons le choix des paramètres de calculs permettant la meilleure précision possible tout en limitant les ressources informatiques nécessaires à leur obtention. Cela passe par trois paramètres principaux que sont le nombre de points k, l'énergie de coupure de la base d'onde plane et le nombre d'atomes dans la cellule.

2.1 Nombre de points k

Dans un souci de simplification des calculs, il est utile de passer du réseau direct (celui des atomes du cristal) au réseau réciproque. Ce dernier est une transformée de Fourier de l'espace réel (réseau direct) dans l'espace des vecteurs d'onde k (réseau réciproque). Le code VASP calcule ainsi les séries d'ondes planes dans la maille élémentaire du réseau réciproque qu'est la première zone de Brillouin, *i.e.* la transposition dans l'espace réciproque de la maille de Wigner-Seitz.

L'utilisation d'une transformée de Fourier pour effectuer ce passage nécessite de définir une grille à l'aide d'un ensemble de points k, dont le nombre est entré par l'utilisateur. La meilleure précision sur le calcul est donnée par une infinité de points k mais cela induit inéluctablement un accroissement important des ressources informatiques nécessaires. Il faut ainsi déterminer le nombre minimal de points k pour échantillonner la zone de Brillouin au regard de la précision voulue. Au cours de cette étude, la zone de Brillouin a été construite sur une grille (maillage régulier) de Monkhorst-Pack [Mon76] suffisante à la convergence des calculs.

La figure V.3 présente les résultats correspondant à l'étude de la convergence de l'énergie totale du système TiN contenant 8 atomes en fonction du nombre de points k.

Le choix d'une grille de 8×8×8 points k est suffisant au regard d'une précision des calculs de l'ordre de 5 meV. Cette précision sera de 50 meV pour une grille de 6×6×6 points k probablement à cause d'un maillage trop lâche de la zone de Brillouin. Nous choisirons néanmoins cette dernière par la suite pour des plus grandes mailles afin de limiter les besoins informatiques.

2.2 Energie de coupure

Nous avons vu que la résolution de l'équation de Kohn-Sham passait par la détermination des séries d'ondes planes décrivant les fonctions d'onde du cristal. En effet, les séries d'ondes planes permettent de décrire avec précision toute fonction d'un système périodique à partir du moment où leur nombre est suffisant. Cependant, en utiliser un très grand nombre implique des besoins informatiques difficilement accessible à l'heure actuelle. Il faut par conséquent limiter la quantité d'ondes planes calculées. Pour ce

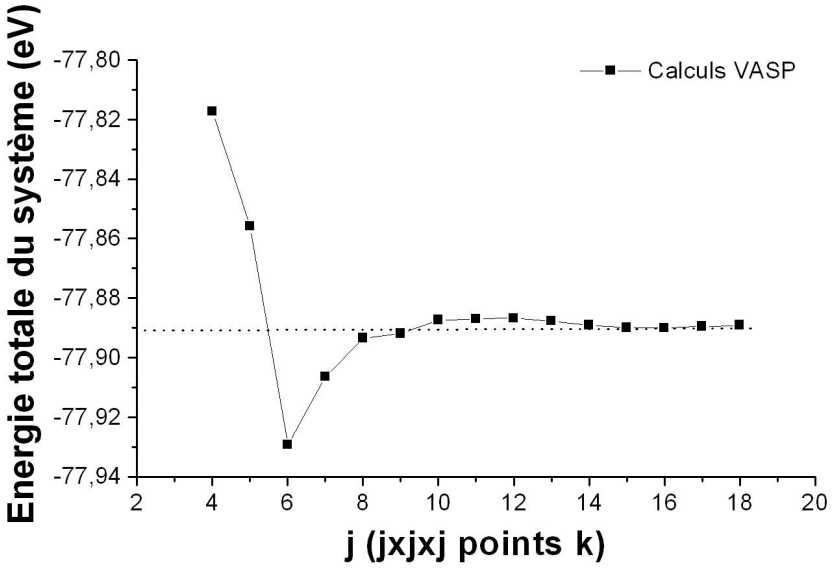


FIGURE V.3 – *Résultats des tests d'optimisation des calculs en fonction du nombre de points k pour une maille de 8 atomes de positions fixes.*

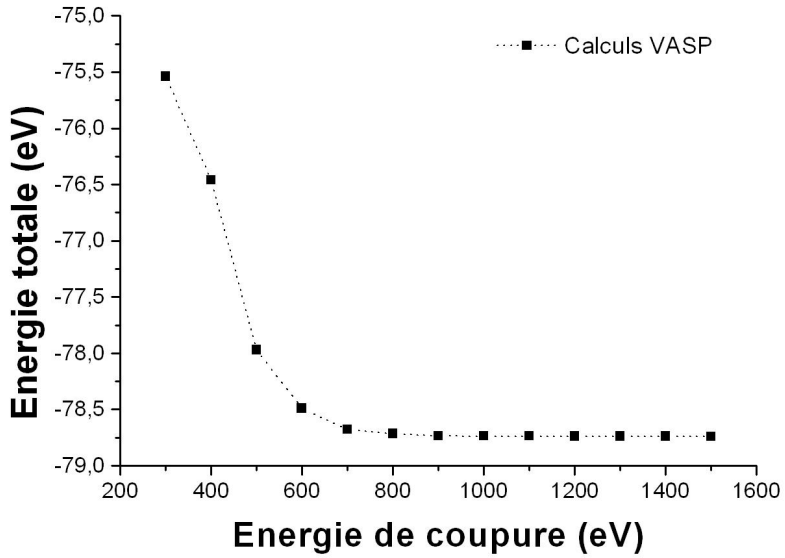


FIGURE V.4 – *Résultats des tests d'optimisation des calculs en fonction de l'énergie de coupure pour une maille de 8 atomes de positions fixes.*

faire, l'utilisateur indique une énergie de coupure E_c au delà de laquelle la base d'ondes planes est coupée. Il est donc également important de choisir cette énergie en accord avec la précision désirée. Pour les données atomiques choisies, la détermination de la valeur de l'énergie de coupure optimale vis-à-vis de la précision des calculs, a donc consisté à suivre l'évolution de l'énergie totale du système TiN à 8 atomes en fonction de l'énergie de coupure comme présenté à la figure V.4.

Au regard de tels résultats, nous avons choisi de mener l'ensemble des calculs à une énergie de coupure de 800 eV, ce qui correspond à une précision de l'ordre de 30 meV.

2.3 Nombre d'atomes dans la maille

Pour étudier un cristal, le code de calculs VASP 4.6 [VAS] duplique la maille (élémentaire ou non) définie par l'utilisateur à l'infini dans toutes les directions de l'espace. Il est par conséquent important d'utiliser une maille la plus grande possible lors de l'étude de défauts cristallins (lacune par exemple) afin de limiter les interactions entre les défauts ainsi multipliés. Cela revient à tendre vers un système isolé. On parlera dans ce cas de supercellule. La construction d'une supercellule demande de choisir une maille initiale et de la dupliquer dans l'espace. Dans cette étude, nous avons choisi une maille initiale cubique contenant 4 atomes de titane et 4 atomes d'azote de côté $\frac{a}{2}$ (cf. figure V.5(a)). De plus, dupliquer cette maille dans le respect du paramètre de maille revient à considérer que cette maille est insérée dans une boîte cubique de côté a (cf. figure V.5(b)). Il suffit ensuite de dupliquer une fois cette boîte selon un axe (ici l'axe (100)) pour obtenir une boîte contenant 16 atomes (cf. figure V.5(c)). Nous noterons la supercellule obtenue 2×1×1 selon la notation usuelle. Une supercellule à 32 atomes sera par conséquent fabriquée en duplicant respectivement la cellule à 16 atomes selon un autre axe (ici l'axe (010)). Nous la noterons 2×2×1 car elle est composée de deux mailles initiales selon les axes (100) et (010) et d'une maille initiale selon l'axe (001). Les supercellules contenant 64 (cf. figure V.5(d)) et 216 atomes seront construites suivant le même principe et seront notées respectivement 2×2×2 et 3×3×3.

L'augmentation de la taille de la cellule initiale, c'est-à-dire le nombre d'atomes de la maille introduite par l'utilisateur, augmente également le temps de calcul et les ressources informatiques nécessaires de manière drastique. Il faut donc déterminer la taille minimale permettant l'obtention de l'énergie du système avec une précision suffisante. Pour ce faire, nous avons suivi l'évolution de l'énergie totale calculée par VASP 4.6 [VAS] en fonction du nombre d'atomes dans le cas du cristal parfait. Les valeurs obtenues pour les positions des atomes fixées et laissées libres, sont reportées en figure V.6. Notons qu'aucun calcul n'a été effectué pour 96 et 144 atomes (supercellule 3×2×2 et 3×3×2 respectivement) afin de s'affranchir des interactions anisotropes des défauts (conservation de la symétrie cubique).

Au regard de tels résultats, il est possible de travailler en relaxation des positions atomiques (positions non fixées) avec une maille contenant 64 atomes (supercellule 2×2×2) avec une précision suffisante sans accroître exagérément les besoins en ressources informatiques. En effet, la pression totale tend vers 0 tandis que l'énergie totale s'approche de l'asymptote. Cependant, des calculs avec une supercellule 3×3×3 ont également été

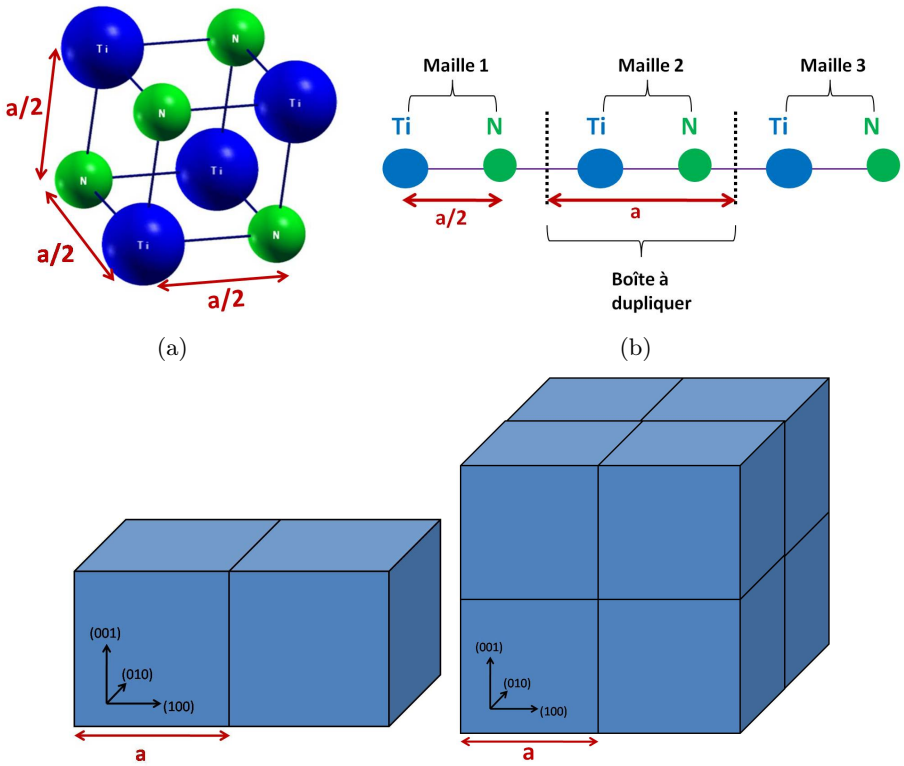


FIGURE V.5 – *Représentations schématiques de la maille initiale (a), insérée dans une boîte cubique de côté 3a/4 (b) et choisie pour construire les supercellules à 16 atomes (c) et à 64 atomes (d).*

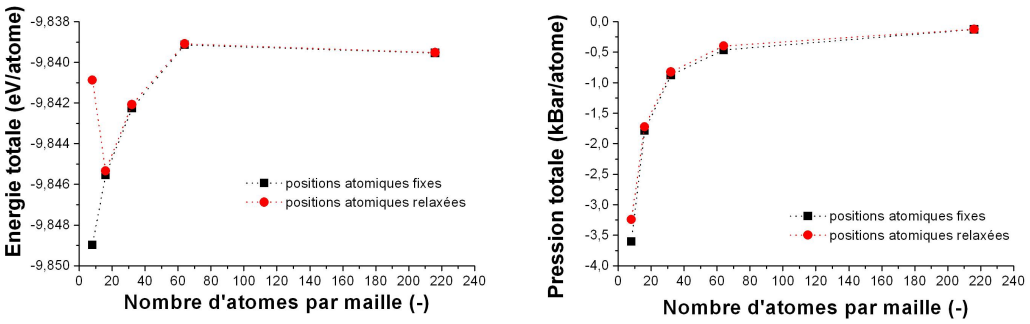


FIGURE V.6 – *Résultats des tests d'optimisation des calculs en fonction du nombre d'atomes présents dans la maille de TiN initiale (sans défauts). L'énergie totale et la pression totale sont ici rapportées à un atome.*

effectués afin de confirmer certains résultats.

3 Tests et choix des potentiels

3.1 Calculs de l'énergie de formation d'un défaut

Les calculs effectués à l'aide du code VASP 4.6 [VAS] fournissent, entre autres, l'énergie totale du système. A partir de cette énergie, il est possible de remonter aux grandeurs physiques qui nous intéressent. En effet, lors d'un processus thermodynamique, la variation d'énergie permet de remonter à des grandeurs physiques comme par exemple l'énergie de formation de défauts.

3.1.a Méthode de calcul

Afin de calculer l'énergie de création de défauts dans les solides, il est d'usage d'employer l'enthalpie libre de Gibbs, G. Elle est donnée par la relation suivante :

$$dG = -SdT + VdP, \tag{3.1}$$

où S est l'entropie du système, dT la variation de température, V le volume du système et dP la variation de pression. Or, cette relation n'est valable que lorsque la composition du système, isolé, reste inchangée. Il faut donc définir une grandeur liant la quantité de matière N du système à l'enthalpie libre de Gibbs afin de tenir compte des changements de composition lors de la création de défauts. Il s'agit du potentiel chimique qui est défini par la relation (3.2).

$$\mu_i = \left.\frac{\partial G}{\partial N_i}\right|_{T,P} \tag{3.2}$$

Cela permet de définir pour un système à P et T constantes, la variation d'enthalpie libre selon l'équation (3.3) suivante :

$$\Delta G = \sum_i \mu_i N_i = \Delta E - T\Delta S + P\Delta V, \tag{3.3}$$

avec ΔE l'énergie de formation du défaut, ΔS le changement d'entropie, ΔV la variation de volume due à la création du défaut et i l'indice associé à chaque élément du système. Cette nouvelle fonction thermodynamique a été reliée pour la première fois aux calculs d'énergie totale réalisés en « *DFT* » par Qian et al. [Qia88] afin de calculer l'énergie de formation d'un défaut dans un matériau.

En première approximation, les termes d'entropie et de volume peuvent être négligés du fait de leurs faibles contributions devant l'énergie de formation du défaut. Il est donc possible d'obtenir l'égalité (3.4) suivante à partir de l'équation (3.3).

$$\Delta E = \sum_i \mu_i N_i. \tag{3.4}$$

Ainsi, l'énergie de formation du défaut non chargé comportant m lacunes et n interstitiels $E_{formation}[m,n]$ est donnée par :

$$E_{formation}[m,n] = E[N-m+n] + \sum_{i=0}^{m} E_i - \sum_{j=0}^{n} E_j - E[N] \; . \tag{3.5}$$

$E[N-m+n]$ est l'énergie totale du système comportant $(N-m+n)$ atomes, dont m lacunes et n interstitiels. $E[N]$ est l'énergie totale du système à N atomes. E_i et E_j sont les énergies de référence des atomes aussi appelées potentiels chimiques, c'est-à-dire l'énergie de l'atome dans un réservoir situé à l'infini, généralement pris comme l'énergie totale du système de l'élément pur rapportée à un atome. On obtient ainsi l'énergie requise au déplacement des m atomes du cristal à l'infini et des n atomes de l'infini au cristal.

Cependant, la difficulté réside dans le choix de la référence, autrement dit du réservoir. En effet, dans la majorité des cas, plusieurs formes allotropiques existent dans la nature sans compter les différents états physiques de la matière. Il est par exemple possible de prendre comme structure pour le titane, α-Ti ou β-Ti. Ce choix est généralement guidé par le processus de synthèse du cristal étudié.
Une fois l'état physique de référence choisi, et le cas échéant sa structure, il convient de déterminer la valeur de l'énergie de référence de l'élément pur considéré. Deux approches sont généralement employées :

1. la première indique la valeur de référence sur un intervalle de variation défini ci-après.
2. la deuxième méthode ne considère que la borne supérieure de cet intervalle de variation.

Intervalle de variation des énergies de référence Soit un cristal binaire AB, contenant un élément A (métallique à l'état pur) et un élément B (gazeux à l'état pur). Les énergies de référence de A et B sont reliées par la relation :

$$E_A + E_B = E_{AB}. \tag{3.6}$$

Cette équation permet d'avoir à tout moment les atomes A et B en équilibre thermodynamique avec le cristal AB. Il est donc aussi possible d'exprimer E_B en fonction de E_A.

$$E_B = E_{AB} - E_A \tag{3.7}$$

Ensuite, pour éviter la formation d'inclusions métalliques d'élément A dans le cristal, E_A doit toujours être inférieure au potentiel chimique de A sous sa forme métallique pure, E_A^{metal}.

De même, afin d'éviter la formation de bulles du gaz B dans le cristal, E_B doit toujours être inférieure à l'énergie de référence de B sous sa forme gazeuse pure, E_B^{gaz}.

Enfin, il existe également une limite inférieure formée par l'enthalpie de formation du cristal $\Delta H_{formation}$(AB) et de sa stœchiométrie. Elle est déterminée par l'équation :

$$E_B^{gaz} + E_A^{metal} = E_{AB} - \Delta H_{formation}(AB). \tag{3.8}$$

A partir des équations (3.7) et (3.8), l'intervalle de variations pour l'élément A est le suivant :

$$E_A^{min} = E_A^{metal} + \Delta H_{formation}(AB) < E_A < E_A^{metal} = E_A^{max} \tag{3.9}$$

En procédant de même, l'intervalle pour l'élément B est aisément obtenu.

Dans cette étude, nous ne considèrerons que la borne supérieure de l'intervalle de variation.

3.1.b Energies de référence

Afin d'obtenir l'énergie de référence du titane, une maille élémentaire de titane métallique basée sur les données cristallographiques connues a été construite. Parmi les deux structures possibles, α-Ti présent en dessous de 882°C et β-Ti au delà, nous avons choisi d'utiliser la structure α-Ti, la synthèse de la poudre de TiN se faisant à partir de la structure α-Ti. Son réseau est hexagonal pseudo-compact, de groupe d'espace 194/P6$_3$/mmc. Le motif élémentaire d'une telle structure ne comprend que deux atomes de positions $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$ en coordonnées réduites. Les paramètres de mailles sont a=0,295 nm et c=0,468 nm, pour des angles α=90° et γ=120°.

Dans le but d'obtenir l'énergie de référence de l'azote, nous avons choisi de construire une molécule d'azote dans une grande boîte cubique de 1 nm de côté en introduisant 2 azotes séparés de 0,11 nm, c'est-à-dire la distance interatomique d'une molécule de diazote.

L'énergie de référence du xénon a ensuite été obtenue de la même manière, c'est à dire un atome de xénon dans une boîte cubique de 1 nm de côté.

Le tableau V.1 récapitule les résultats ainsi obtenus.

Donnée	E$_c(eV)$	Energie de référence (eV)	Référence
Ti	290	-7,783	Ce travail
Ti	290	-7,780	[Tri07]
N	290	-8,393	Ce travail
Xe	800	-0,012	Ce travail

TABLE V.1 – *Energies atomiques de référence calculées lors de cette étude. Les valeurs de la littérature sont également indiquées.*

3.2 Propriétés du cristal

La multiplicité des données atomiques impose de tester les propriétés du cristal que l'on construit, en les comparant à des calculs tous-électrons et aux valeurs expérimentales. En effet, l'obtention des énergies de référence est indispensable au calcul des énergies de formation de défauts. Or, elles dépendent directement de la description des configurations électroniques utilisées lors des calculs d'énergie totale des systèmes de référence (élément pur dans un état physique donné). Quelques propriétés du nitrure de titane ont par conséquent été testées dans le but d'éprouver les données atomiques de titane et d'azote utilisées lors de cette étude. Ces propriétés sont les suivantes :

- le paramètre de maille et le volume d'équilibre associé,
- l'enthalpie de formation $\Delta H_{formation}$ du cristal (en eV),
- le module de compressibilité B_0 (en GPa), grandeur mesurant la variation de pression ΔP au cours d'un changement de volume ΔV (en Å^3) par rapport au volume d'équilibre V_0 (en Å^3) selon l'équation (3.10).
- Les densités d'état électronique totale et locale ont également été vérifiées.

$$B_0 = \frac{\Delta P}{\Delta V} V_0 \tag{3.10}$$

3.2.a Module de compressibilité et paramètre de maille

Pour pouvoir calculer le module de compressibilité ainsi que le paramètre de maille d'équilibre, l'équation d'état isotherme de Birch-Murnaghan [Bir47] (cf. Equation (3.11)) a été utilisée pour ajuster les valeurs d'énergie totale en fonction du paramètre de maille (cf. figure V.7).

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16}\left\{\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^2 \left[6 - 4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\right]\right\} \tag{3.11}$$

E_0 est l'énergie d'équilibre du système, *i.e.* pour le paramètre de maille d'équilibre, E(V) est l'énergie totale du système et B'$_0$ est la dérivée première de B_0 par rapport au volume.

Les valeurs ainsi déterminées sont résumées au tableau V.2. Les valeurs calculées en « *DFT* » et expérimentales trouvées dans la littérature y sont également indiquées. Comme nous pouvons le voir dans ce tableau, le paramètre de maille et le module de compressibilité sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

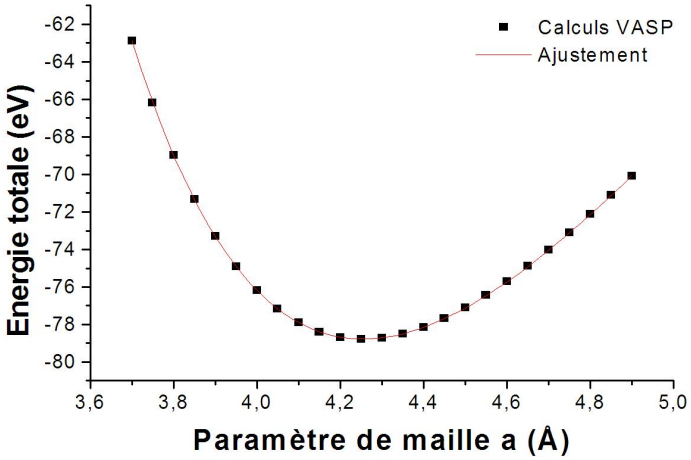


FIGURE V.7 – *Ajustement par l'équation d'état de Birch-Murnaghan de l'évolution de l'énergie totale d'une maille de TiN contenant 8 atomes en fonction du paramètre de maille.*

Référence	a (nm)	$\frac{\Delta a}{a}$ (%)	B_0 (GPa)	$\frac{\Delta B_0}{B_0}$ (%)	Méthode utilisée
Ce travail	0,4253	0,3	274	4,9	PAW-GGA, VASP
[Car06]	0,4240	-	288	-	Expérience
[Car06]	0,4247	0,1	270	6,2	PAW-GGA
[Dud01]	0,4250	0,2	270	6,2	GGA-PWPP, Cadapo
[Mar00]	0,4236	0,2	282	2,1	PW91, CASTEP

TABLE V.2 – *Module de compressibilité et paramètre de maille déterminés lors de cette étude et indiqués dans la littérature. L'écart à l'expérience est également reporté.*

3.2.b Enthalpie de formation

L'enthalpie de formation est accessible directement à partir des valeurs des énergies de référence des atomes de titane et d'azote en appliquant l'équation suivante :

$$\Delta H_{formation} \simeq \frac{E_{totale} - N_{Ti}E_{Ti} - N_N E_N}{N_{Ti} + NN} \tag{3.12}$$

E_{totale} est l'énergie totale du cristal de TiN. E_{Ti} et E_N sont les énergies de référence d'un atome de titane et d'un atome d'azote respectivement. N_{Ti}, N_N et N_{TiN} sont, respectivement, les nombres d'atome de titane, d'azote et le nombre de TiN contenus dans le cristal d'énergie totale E_{totale}.

Une maille contenant 8 atomes, de paramètre de maille 0,426 nm a ainsi été construite afin de calculer l'enthalpie de formation du cristal de TiN, reportée au tableau V.3. La structure cristallographique utilisée est celle qui est stable aux hautes températures, à savoir δ-TiN, cubique face centrée (groupe d'espace 225/Fm$\bar{3}$m). L'énergie de coupure appliquée a été fixée à 800 eV tandis que la zone de Brillouin (voir paragraphe 2.1) a été échantillonnée par une grille de 8×8×8 points k.

Référence	Enthalpie
Ce travail	-3,49 eV.atome^{-1}
[Pie96]	-3,50 eV.atome^{-1}

TABLE V.3 – *Enthalpies de formation du cristal de TiN obtenues à partir d'une maille contenant 8 atomes de positions fixes.*

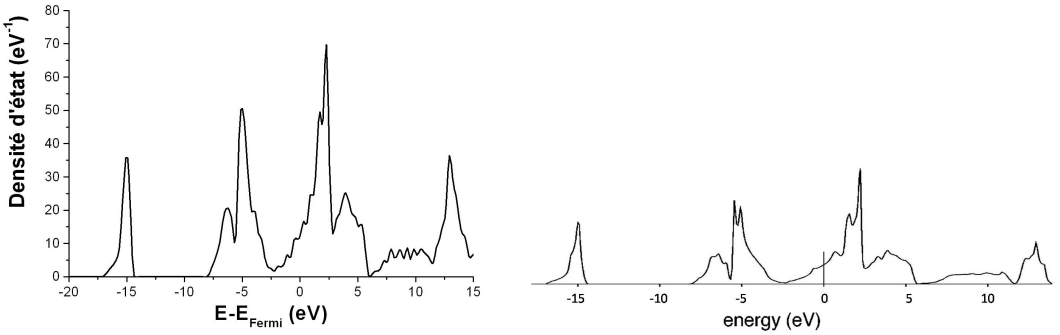
L'enthalpie de formation ainsi calculée est en très bon accord avec la valeur expérimentale à près de 0,3 %.

3.2.c Densité d'états électroniques

La dernière propriété de TiN que nous avons testée est la densité d'états électroniques (cf. figure V.8). Les calculs ont été effectués pour une supercellule 2×2×2 de 64 atomes. La densité d'états que nous avons obtenue est concordante avec celle trouvée dans la littérature (cf. figure V.8). En effet, les mêmes bandes sont visibles dans les deux cas.

De plus, au regard de la densité d'état électronique locale représentée pour les orbitales s, p et d en polarisation de spin pour les atomes d'azote et de titane respectivement (figure V.9), il n'y a aucun effet de polarisation de spin, les courbes étant parfaitement symétriques. Il est donc possible de mener les calculs sans polarisation de spin.

Nous pouvons déduire de tels calculs que la bande dite de conduction (au-dessus du niveau de Fermi) est majoritairement due à l'orbitale Ti 3d. En ce qui concerne la bande de valence, située sous le niveau de Fermi, notons la probable hybridation entre les orbitales N 2p et Ti 3d. Cela est en bon accord avec les calculs effectués par Guemmaz *et al.* [Gue00], pour lesquels un fort mélange de ces deux orbitales avait été constaté.



(a) (b)

FIGURE V.8 – *Densité d'état électronique calculée (a) lors de cette étude et (b) obtenue par Marlo et al. [Mar00]*

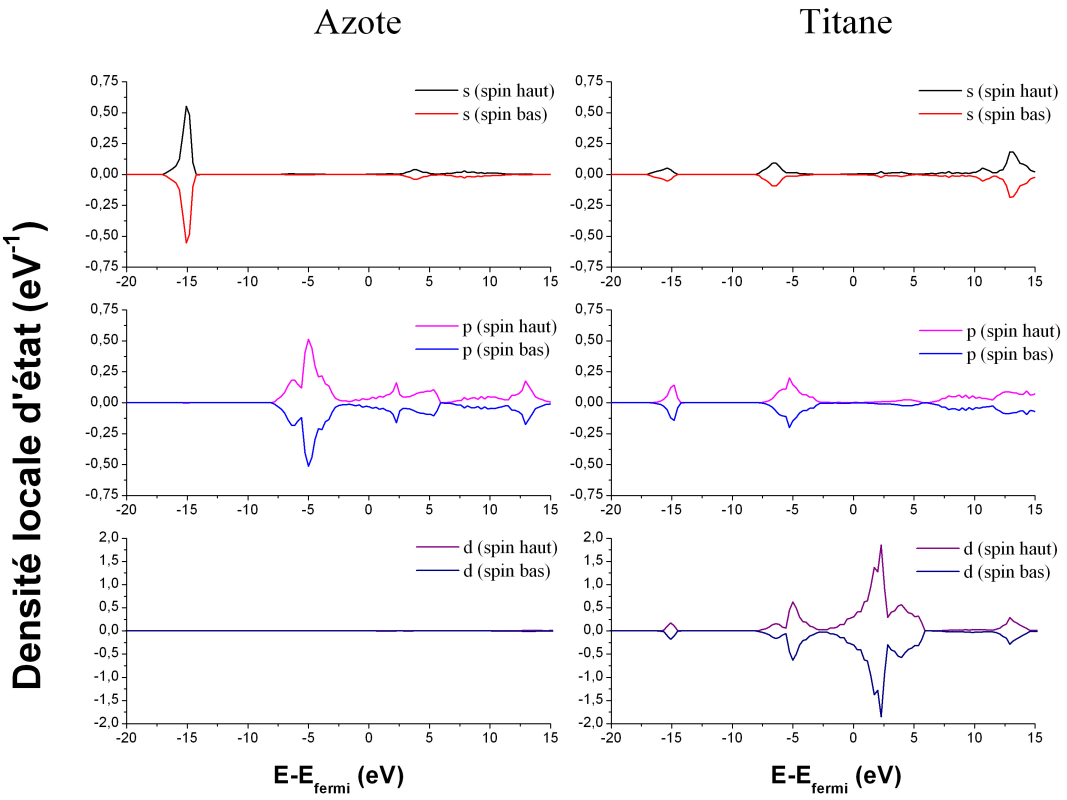


FIGURE V.9 – *Densité locale d'états électroniques rapportée pour chaque orbitale électronique s, p et d en polarisation de spin. Dans un souci de clarté, les valeurs de densité des spins bas ont été multipliées par -1.*

En conclusion, l'ensemble des propriétés testées est en bon accord avec les données expérimentales. Cela valide par conséquent le choix des paramètres de calculs utilisés ainsi que celui des données atomiques.

4 Défauts ponctuels du cristal TiN

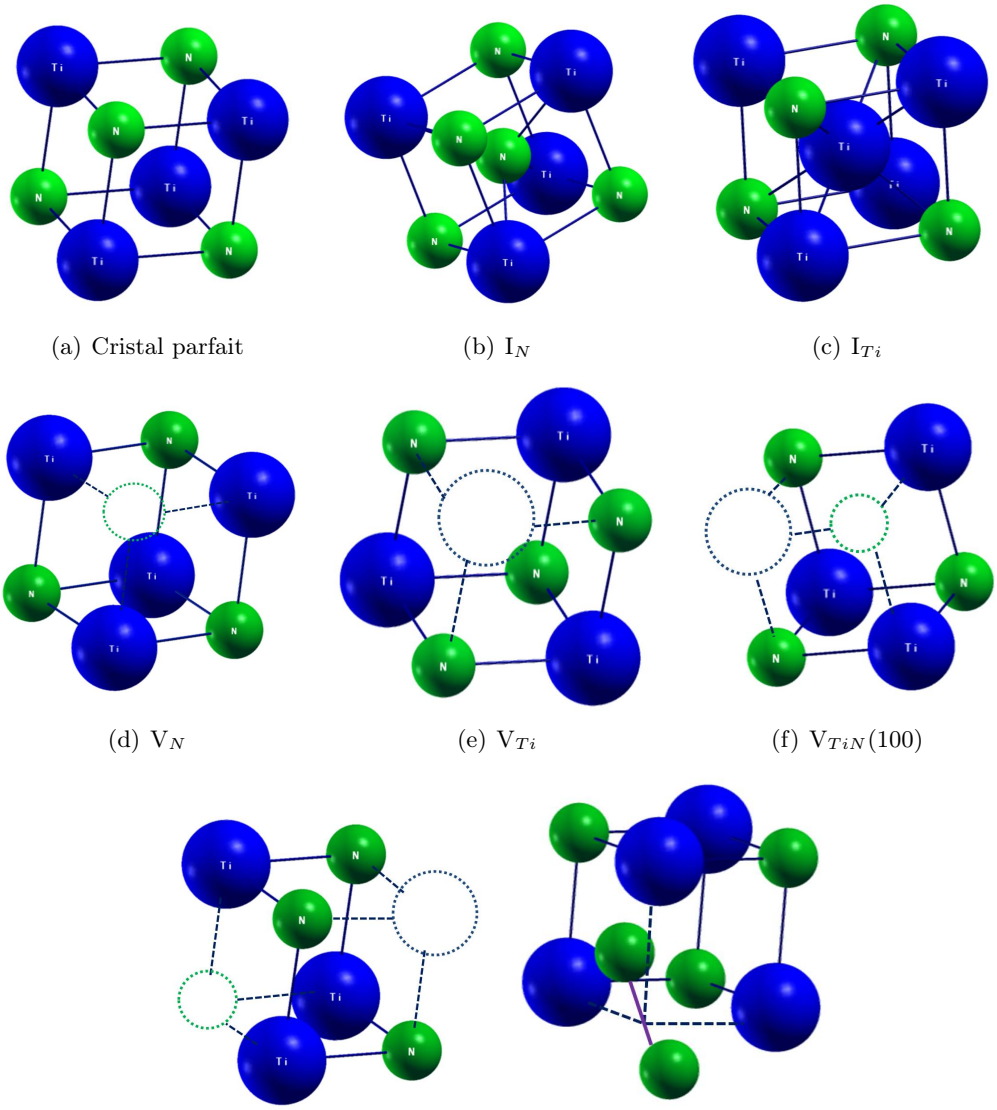
Les données atomiques ont été validées au travers de quelques propriétés du cristal de TiN. Les calculs ont été optimisés de manière à produire des résultats cohérents tout en limitant les besoins en ressources informatiques. Il est donc possible de commencer les calculs d'énergie de formation des défauts dans le cristal de nitrure de titane. Dans cette étude, un intérêt particulier a été porté au cas des défauts ponctuels.

4.1 Types de défauts testés

Parmi la multitude de défauts imaginables dans un cristal, il est possible de considérer l'ensemble des défauts complexes comme une combinaison de défauts ponctuels simples, à une dimension, i.e. ne concernant qu'un seul nœud du réseau cristallin. Nous aurons dans ce cas les défauts lacunaires (absence d'un atome dans le réseau), interstitiels (atome étranger entre les atomes du réseau) et de substitution (un atome remplace un atome du réseau). Les défauts étudiés ici sont les suivants :

- lacune simple d'un atome i (Ti ou N), noté V_i.
- interstitiel simple d'un atome i (Ti ou N), noté I_i. Il est placé sur le site tétraédrique de la structure cubique face centrée, *i.e.* au centre de la maille initiale composée de 8 atomes (4 Ti et 4 N).
- lacunes complexes ou bilacune d'une maille élémentaire du cristal TiN, noté V_{TiN}. L'orientation de l'axe passant par les deux défauts est également indiquée entre parenthèses. Dans le cadre d'une maille contenant 8 atomes, il est possible de distinguer deux cas. Le premier est une bilacune orientée selon l'arête du cube construit sur les 8 positions atomiques, soit l'axe (100) (ainsi que ses pairs (010) et (001)). Le deuxième cas est le défaut orienté selon la diagonale du cube, soit l'axe (111). Notons que nous n'avons pas étudié les cas où les deux lacunes sont d'un même type d'atome, c'est à dire deux lacunes simples.
- « dumbbell » ou interstitiel de type haltère, c'est-à-dire la formation d'un dimère entre un atome interstitiel i et un atome du réseau j centré autour de la position initiale de ce dernier. Nous le noterons D_i^j. L'axe passant par les deux atomes du dimère est également indiqué entre parenthèses selon la convention décrite ci-avant.
- défaut de Frenkel, noté I_iV_i (Ti ou N). Il s'agit d'un atome i déplacé de son site en position interstitielle.

La figure V.10 donne les représentations schématiques des différents défauts ponctuels que nous avons explorés au cours de cette étude.



(a) Cristal parfait (b) I_N (c) I_{Ti}

(d) V_N (e) V_{Ti} (f) $V_{TiN}(100)$

(g) $V_{TiN}(111)$ (h) $D_N^N(110)$

FIGURE V.10 – *Représentations schématiques dans une maille contenant 8 atomes des défauts ponctuels étudiés. Les atomes d'azote sont symbolisés par les sphères vertes et les atomes de titane par les sphères bleues. Les cercles pointillés représentent les atomes manquants ou lacunes.*

4.2 Energies de formation des défauts

Les résultats obtenus à partir de l'équation (3.5) en utilisant les valeurs d'énergies calculées par VASP sont rassemblés au tableau V.4 suivant. Des valeurs de calculs similaires trouvées dans la littérature y sont également indiquées.

Référence	V_N	V_{Ti}	I_N	I_{Ti}
Ce travail	2,41 eV	3,28 eV	4,93 eV	8,28 eV
[Car06]	[-0,47 ;3,38] eV	[0,2 ;4,19] eV	-	-
[Tse07]	2,41 eV	-	5,46 eV	-
Référence	$V_{TiN}(100)$	$V_{TiN}(111)$	$D_N^N(110)$	$I_{Ti}V_{Ti}$ ou I_NV_N
Ce travail	5,63 eV	5,80 eV	4,33 eV	Recombinaison
[Tse07]	-	-	4,6 eV	-

TABLE V.4 – *Energies de formation des défauts ponctuels étudiés dans une maille contenant 64 atomes, les positions atomiques étant relaxées. Les valeurs de la littérature sont également indiquées, selon la méthode de calcul, soit seules (Energies de référence majorées), soit sur un intervalle (Energies de référence sur des intervalles).*

Nous pouvons remarquer dans ce tableau que la formation de lacunes est énergétiquement favorable au regard des faibles énergies trouvées, par rapport aux interstitiels. Ces résultats sont concordants avec l'expérience étant donné que les quantités de défauts envisageables dans TiN sont très importantes, notamment dans le cas des lacunes d'azote, dont l'énergie de formation est la plus faible. Rappelons que cette structure est stable pour des stœchiométries allant de 0.6 à 1.2 [Hul00].
De plus, les défauts de Frenkel proches ne sont pas stables puisqu'il y a recombinaison, c'est-à-dire le retour de l'atome déplacé en sa position initiale. De même, en sommant l'énergie de formation d'une lacune et de l'interstitiel associé, ce qui correspond aux défauts de Frenkel parfaitement isolés, nous obtenons une valeur maximale d'énergie de formation d'une paire de Frenkel éloignée (7,34 eV et 11,56 eV pour l'azote et le titane respectivement).

Il est également possible de constater la nette différence d'énergie de formation entre I_N et I_{Ti}. L'interstitiel d'azote est ainsi favorisé thermodynamiquement par rapport à l'interstitiel de titane. On peut également noter l'écart de 0,53 eV entre l'énergie de formation de I_N calculée au cours de cette étude et la valeur correspondante trouvée par Tsetseris *et al.* [Tse07]. Cette différence peut être expliquée par le paramètre de maille d'équilibre utilisé, ici légèrement supérieur, et le choix des données atomiques. On retrouve d'ailleurs un tel écart dans le cas du « *dumbbell* ».

Enfin, au regard de l'énergie de formation des défauts complexes associant plusieurs lacunes, il semble que l'association de deux lacunes soit légèrement répulsive dans le cas $V_{TiN}(111)$. En effet, une différence de 0,1 eV est observée entre l'énergie de formation de ce défaut et la somme des énergies de formation des lacunes isolées. Dans le cas

$V_{TiN}(100)$, les deux lacunes semblent isolées, dans les limites de la précision des calculs, *i.e.* 50 meV.

Il faut aussi remarquer la formation d'une liaison N-N dans le cas du « *dumbbell* ». En effet, mettre un atome d'azote en position interstitielle au centre de la face du cube construit à partir de 8 atomes, conduit à la formation d'un dimère stable autour de la position de l'atome initial selon l'axe (110). La distance entre les deux azotes est égale à 1.34 nm (1.33 nm selon [Tse07]). De plus, comme le montre la figure V.11 représentant la densité électronique après relaxation des positions, une liaison entre les deux azotes du dimère est observable. On retrouve d'ailleurs cette structure dans la molécule d'azote N_2 présentée à la figure V.12, où les deux atomes d'azote sont à une distance de 1,1 Å. Cela est également en accord avec les résultats expérimentaux mentionnant la formation de molécules de N_2 dans le nitrure de titane surstœchiométrique [Hul00].

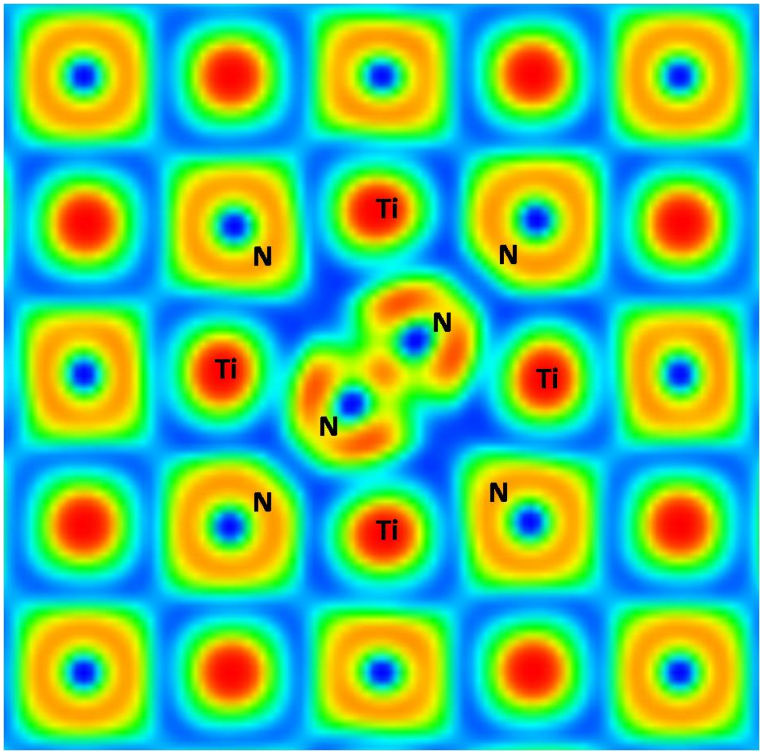


FIGURE V.11 – *Densité électronique du cristal de TiN contenant un interstitiel d'azote formant un défaut de type « dumbbell », obtenue après calculs VASP. En bleu sont représentées les faibles densités électronique et en rouge les fortes densités.*

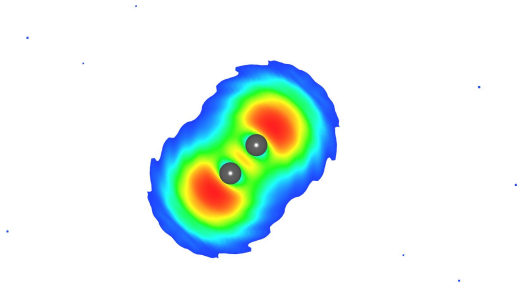


FIGURE V.12 – *Densité électronique de la molécule d'azote isolée dans une boîte cubique de 2 nm de côté, obtenue après calculs VASP.Les sphères noires représentent les atomes d'azote. En bleu sont représentées les faibles densités électronique et en rouge les fortes densités.*

5 Sites d'accueil du Xe

5.1 Description des sites possibles

Nous avons étudié l'incorporation d'un atome de xénon dans la maille de TiN afin de déterminer le site d'accueil le plus probable pour cette espèce lors de l'implantation et après traitements thermiques. Les sites d'incorporation du xénon testés sont les suivants :

- Xe en position interstitielle, sur le site tétraédrique, noté I_{Xe} respectivement à la convention précédemment admise.
- Xe en position interstitielle tétraédrique, associé à une lacune simple d'un atome i (Ti ou N). Ce défaut est noté $I_{Xe}V_i$.
- Xe en position tétraédrique associé à une bilacune (TiN) orientée selon une direction précise. Ce défaut sera noté $I_{Xe}V_{TiN}(100)$ ou $I_{Xe}V_{TiN}(111)$ selon l'axe d'orientation de la bilacune.
- un atome de xénon substituant un atome i du cristal (Ti ou N). Nous le noterons S^i_{Xe}.

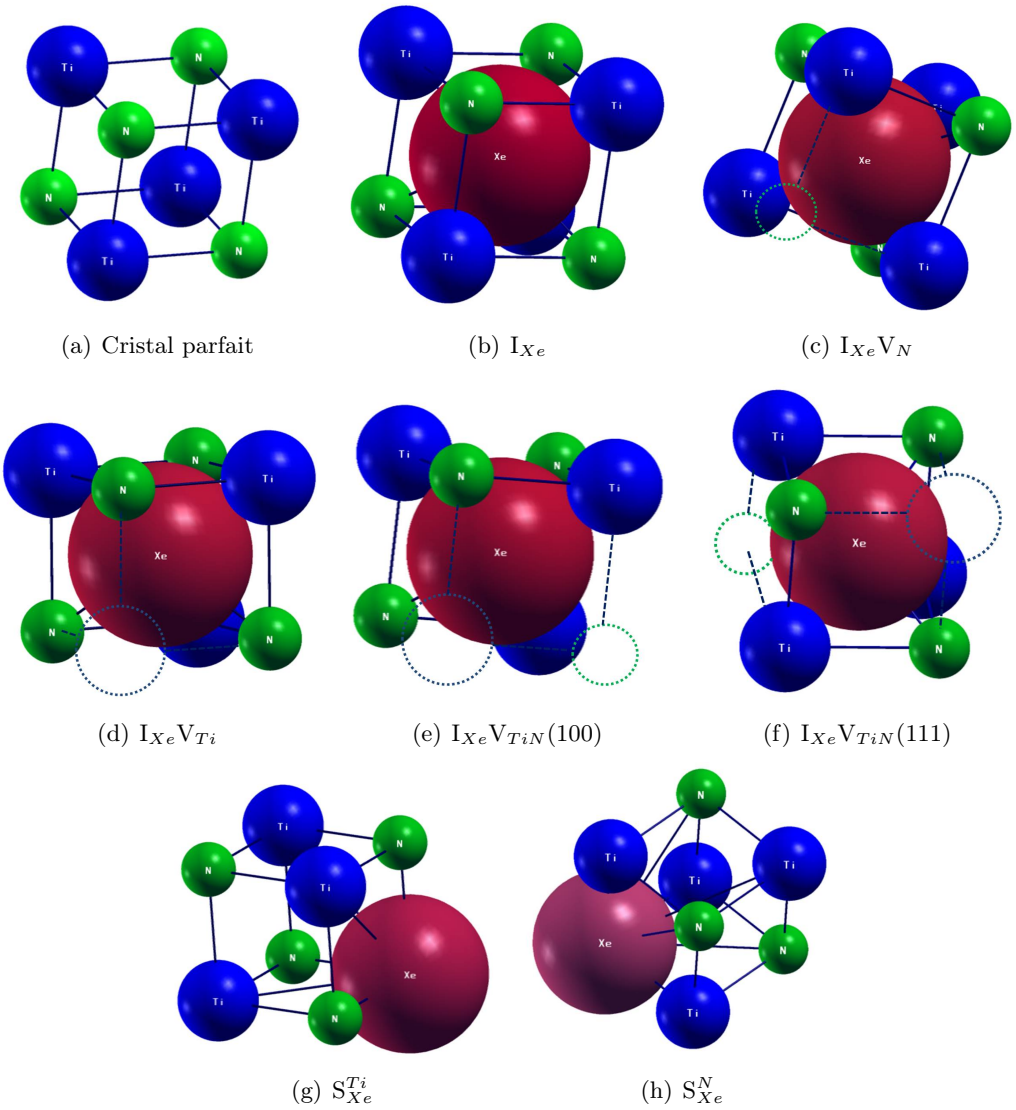
Des représentations schématiques de ces différents sites d'incorporation sont données à la figure V.13. Notons également que l'incorporation de deux atomes de xénon (un atome en substitution d'azote et un en position interstitielle) au sein d'une maille de 216 atomes a aussi été étudiée.

5.2 Energies d'incorporation du Xe dans TiN

Afin de déterminer l'énergie d'incorporation du xénon $E_{incorporation}[Xe]$ dans TiN, en association ou non avec des défauts ponctuels, nous avons choisi d'utiliser la relation (3.5) simplifiée selon :

$$E_{incorporation}[Xe] = E[N - m + Xe] - E_{Xe} - E[N - m] \; . \tag{5.1}$$

$E[N - m + Xe]$ est l'énergie totale du système contenant $(N - m)$ atomes et un atome de Xe. $E[N - m]$ et E_{Xe} sont respectivement l'énergie totale du système de référence,



(a) Cristal parfait (b) I_{Xe} (c) $I_{Xe}V_N$

(d) $I_{Xe}V_{Ti}$ (e) $I_{Xe}V_{TiN}(100)$ (f) $I_{Xe}V_{TiN}(111)$

(g) S^{Ti}_{Xe} (h) S^{N}_{Xe}

FIGURE V.13 – *Représentations schématiques des sites d'incorporation du xénon dans une maille contenant 8 atomes. Les atomes d'azote sont symbolisés par les sphères vertes, les atomes de titane par les sphères bleues et l'atome de Xe par la sphère rouge. Les cercles pointillés représentent les atomes manquants ou lacunes.*

à savoir celle du système contenant $(N - m)$ atomes (cristal avec ou sans défaut), et l'énergie de référence de l'atome de xénon.
Les résultats des calculs effectués à l'aide de VASP sont reportés au tableau V.5 suivant.

I_{Xe}	I_{Xe}*	$I_{Xe}V_N$	$I_{Xe}V_{Ti}$
23,27 eV	21,86 eV	13,55 eV	14,16 eV
S_{Xe}^{Ti}	S_{Xe}^{N}	$I_{Xe}V_{TiN}(100)$	$I_{Xe}V_{TiN}(111)$
15,39 eV	13,54 eV	8,21 eV	13,91 eV

TABLE V.5 – *Energies d'incorporation du xénon dans les sites d'accueil testés de TiN, pour une maille contenant 64 atomes, les positions atomiques étant relaxées. * Valeur obtenue pour une maille contenant 216 atomes en relaxation des positions atomiques et du volume.*

Au regard de la très grande valeur obtenue pour I_{Xe}, le xénon est clairement insoluble et très difficilement incorporé dans la structure cristalline de TiN. Nous rappelons qu'une valeur positive d'énergie d'incorporation indique que l'élément incorporé n'est pas stable dans la structure.
La forte déformation de la maille de TiN due à la présence du Xe, nous a conduit à effectuer également les calculs à 216 atomes (maille 3×3×3) afin de confirmer la valeur d'énergie de formation trouvée avec une précision suffisante. En effet, comme il est possible de le voir sur la figure V.14, la présence du Xe déforme de manière conséquente les deux premières sphères de coordination. Cette déformation explique le très important coût énergétique d'incorporation du Xe dans TiN (supérieur à 20 eV).

Par ailleurs, lors de l'étude de l'incorporation de deux atomes de xénon au sein d'une maille comportant 216 atomes, les calculs n'ont pu converger du fait d'une déformation de la maille trop importante.

Cependant, la formation de complexes Xe-lacune(s) permet de réduire le coût énergétique d'une telle incorporation. D'une part, cela est observé dès qu'une seule lacune est présente, le cas de la lacune d'azote étant le plus favorable avec un gain de 0,6 eV vis-à-vis du titane. Le xénon va d'ailleurs aller occuper la position de la lacune d'azote lors de la relaxation des positions, d'où la similitude des énergies de formation des défauts $I_{Xe}V_N$ et S_{Xe}^{N}. Ce type de comportement a déja été observé pour les gaz rares He et Ar par Tsetseris *et al.* [Tse08] lors de calculs *ab initio* en « *DFT* ».

Dans le cas de la lacune de titane, l'atome de Xe ne va pas occuper l'emplacement laissé vacant mais s'en approcher à près de 0,04 Å. Ceci explique l'énergie de formation moins élevée dans le cas du défaut $I_{Xe}V_{Ti}$ par rapport à celle de la substitution S_{Xe}^{Ti}. Ainsi, les défauts faisant intervenir une lacune d'azote semblent d'avantage favorables thermodynamiquement par rapport à ceux faisant intervenir une lacune de titane, le gain en énergie étant plus important dans le cas de l'azote.

D'autre part, la présence d'une bilacune va d'autant plus réduire la déformation de la maille, ce qui a comme conséquence immédiate de diminuer l'énergie d'incorporation du Xe dans la structure cristalline TiN. Cependant, le gain énergétique n'est important

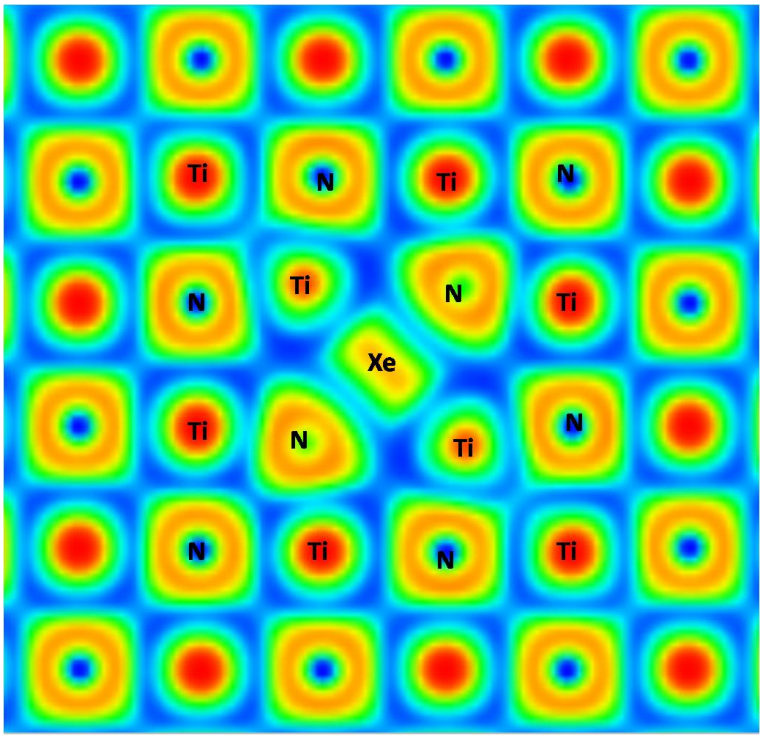


FIGURE V.14 – *Densité électronique du cristal de TiN contenant un interstitiel de xénon en position tétraédrique, obtenue après calculs VASP. En bleu sont représentées les faibles densités électronique et en rouge les fortes densités.*

que dans le cas de lacunes d'azote et de titane proches voisins ($I_{Xe}V_{TiN}(100)$). Le Xe se trouve alors à égale distance des deux lacunes.
L'énergie nécessaire à la création du défaut $I_{Xe}V_{TiN}(111)$ est supérieure de 0,4 eV à celle de $I_{Xe}V_N$. Cela est probablement dû au fait que le Xe ne reste pas en position interstitielle tétraédrique, *i.e.* le site situé à égale distance des deux lacunes, mais se rapproche à 0,04 Å de la lacune de titane.

Enfin, il est possible de hiérarchiser les différents sites d'incorporation du Xe dans TiN du plus stable au plus instable, cette hiérarchie étant donnée par les énergies d'incorporation indiquées au tableau V.5. Nous trouvons donc

$$I_{Xe}V_{TiN}(100) > I_{Xe}V_N > I_{Xe}V_{TiN}(111) > I_{Xe}V_{Ti} > I_{Xe} \ .$$

Au regard d'un tel classement, il est envisageable de penser que la mobilité du xénon est probablement associée au mouvement d'une bilacune $I_{Xe}V_{TiN}(100)$.

5.3 Comparaison avec d'autres composés de structure NaCl

Le xénon étant un gaz inerte, il est raisonnable de penser que certains aspects de son comportement sont une conséquence de la structure cristalline dans laquelle il est incorporé. Cela serait en effet cohérent avec l'incorporation d'argon dans TiN, étudié par Tsetseris *et al.* [Tse08] en « *DFT* » et pour lequel un comportement similaire au xénon a été observé à proximité d'une lacune d'azote. Ainsi, il peut être intéressant de comparer les résultats que nous avons obtenus dans TiN à ceux obtenus dans des composés de structure identique.
La structure cristalline du nitrure de titane, de type NaCl, existe pour nombre de composés. En particulier, les combustibles envisagés pour les RNR-G, *i.e.* UC et UN, possèdent cette même structure cristalline.
A notre connaissance, aucune étude par calculs *ab initio* n'existe dans la littérature sur le comportement du Xe dans le nitrure d'uranium. Néanmoins, les gaz hélium et xénon ont été étudiés dans le carbure d'uranium par Freyss [Fre10]. Il ressort d'une telle étude que les sites d'incorporation du xénon dans UC peuvent être hiérarchisés du plus stable au plus instable selon :

$$I_{Xe}V_{UC}(100) > I_{Xe}V_{UC}(111) > I_{Xe}V_U > I_{Xe}V_C > I_{Xe} \ .$$

Notons que cette hiérarchie est également valable pour l'hélium dans UC [Fre10]. En comparant l'incorporation du Xe dans UC et dans TiN, nous pouvons dire que le Xe est d'autant plus stable dans la structure cristalline qu'il est incorporé dans un site de grand volume. En effet, la bilacune $\mathrm{I}_{Xe}\mathrm{V}_{UC}(100)$ est le site le plus stable pour les deux composés tandis que le site tétraédrique est le moins stable. De même, les lacunes simples suivent ce type de raisonnement, l'atome d'uranium ayant un rayon atomique plus important que le carbone.
Dans UC, la hiérarchisation semble donc être due majoritairement à un effet stérique. Cependant, en ce qui concerne TiN, la structure cristalline n'est pas suffisante pour expliquer totalement le comportement du xénon. En effet, si la bilacune $\mathrm{I}_{Xe}\mathrm{V}_{TiN}(100)$ reste le site le plus probable pour cette espèce, la présence de la lacune d'azote V_N comme deuxième site le plus stable ne saurait être interprétée suivant cette unique approche stérique. Les volumes libérés par la bilacune $\mathrm{I}_{Xe}\mathrm{V}_{TiN}(111)$ et la lacune de titane V_{Ti} sont par définition plus importants que dans le cas de V_N. La proximité des rayons atomiques de carbone et d'azote permet d'exclure le rôle du rayon atomique et donc d'un effet exclusivement stérique. Néanmoins, le xénon est davantage stabilisé lorsqu'il est incorporé à proximité d'une lacune d'azote par rapport au titane. Il est donc probable que des effets de type électronique (polarisabilité de la densité électronique par exemple) viennent également modifier la stabilité d'une telle incorporation.

6 Conclusions du chapitre

En conclusion, nous avons montré dans ce chapitre que le xénon est clairement insoluble dans la structure TiN du fait d'une énergie d'incorporation en site tétraédrique

supérieure à 20 eV. Ceci est une conséquence de la très forte déformation de la maille cristalline de TiN lors de l'incorporation du xénon.

Dans le cas des autres sites d'incorporation envisageables, l'énergie nécessaire est également très importante (> 8 eV), ce qui confirme le caractère fortement insoluble du xénon quel que soit son association avec des lacunes (parmi celles étudiées ici). L'association de cette espèce avec des lacunes simples ou des bilacunes permet en effet de réduire le coût énergétique à près de 14 eV pour la majorité des sites testés et à 8 eV dans le cas de la bilacune $I_{Xe}V_{TiN}(100)$. Dans ce cas, le xénon quitte la position tétraédrique pour aller se placer au milieu des deux monolacunes formant la bilacune.

Ainsi, la mobilité du xénon atomique est probablement liée au mouvement d'une bilacune de TiN. Par exemple, cela peut consister en l'étape de nucléation précédant la formation de bulles. Des calculs dédiés à l'étude d'une telle étape seront à l'avenir nécessaire afin d'apporter des éléments supplémentaire à la compréhension de la nucléation de bulles. En outre, ce genre de mécanisme a déjà été observé dans le cas d'une trilacune pour le combustible UO_2 [Yun08]. De plus, dans notre cas, les défauts de types lacunaires ont une énergie de formation relativement basse (2 à 3 eV par lacune simple), ce qui rend leur présence fortement probable vis-à-vis des défauts de types interstitiels, notamment à haute température.

De plus, la diminution de la déformation de la maille de TiN, accomodée par les lacunes, accentue l'espace accessible aux électrons du Xe, diminuant par là même le fort effet stérique présent dans la structure NaCl. Ce comportement est concordant avec les résultats obtenus dans le cristal UC par Freyss [Fre10].

Enfin, il est apparu dans ces calculs que le rôle des lacunes d'azote est prépondérant par rapport aux lacunes de titane, le Xe se substituant à la lacune d'azote, mais pas à la lacune de titane. Ainsi, le coût énergétique de l'incorporation du xénon associé à une lacune de titane est plus élevé par rapport à une telle association avec la lacune d'azote. Ce type de comportement avait déja été observé par calculs *ab initio* dans le cas des gaz rares He et Ar dans TiN étudiés par Tsetseris *et al.* [Tse08]. L'effet stérique ne peut pas expliquer à lui seul un tel comportement. Il est probable que des effets électroniques soient également présents. Des études supplémentaires à la fois sur d'autres gaz rares tels que Ar et Kr, et sur d'autres matrices telles que TiC, seront nécessaires afin de distinguer l'effet stérique d'un éventuel effet du sous réseau azote.

Chapitre VI

Discussion des résultats

Dans cet ultime chapitre, nous allons discuter l'ensemble des résultats évoqués tout au long de ce manuscrit. Dans une première partie, nous traiterons du comportement thermique global du xénon au sein du nitrure de titane. Nous discuterons ainsi des différents paramètres dont le rôle particulier a été mis en lumière au cours de cette étude. Des pistes seront également indiquées afin de poursuivre la compréhension des mécanismes mis en jeu. Une deuxième partie sera consacrée à la détermination de la nature de la force responsable du transport du xénon dans le nitrure de titane.

Sommaire

1 Comportement thermique du xénon dans TiN 160

1.1 Etat physique du xénon 160

1.2 Mobilité thermique du xénon 161

2 Nature de la force de transport 163

1 Comportement thermique du xénon dans TiN

1.1 Etat physique du xénon

Au cours de cette étude, nous avons observé que le xénon se trouve sous forme de bulles généralement facétées (de forme carrée), c'est-à-dire que leur forme épouse vraisemblablement les plans cristallins de TiN.
Ces bulles sont présentes dès la fluence d'implantation de 5×10^{15} cm^{-2} (cf. Chapitre IV) après recuit à 1500°C. Cela signifie que le seuil de solubilité de cette espèce dans TiN est inférieur à 0,4 % atomique. Ce résultat a donc permis d'abaisser la limite de solubilité évoquée par Weber *et al.* [Web90] comme étant inférieure à 0,5 % atomique.
Cette faible valeur est en outre corroborée par les résultats des calculs *ab initio* présentés au chapitre V, pour lesquels les énergies d'incorporation du xénon dans la structure cristalline de TiN sont fortement défavorables thermodynamiquement (> 8 eV). Ainsi, il est raisonnable de penser que, du fait de la présence de bulles de xénon, les mécanismes mis en jeu se rapportent à un modèle de migration de bulles tel que décrit au chapitre I.

Par ailleurs, la taille des bulles augmente avec la concentration en xénon. Lorsque la concentration de cette espèce dépasse 5 % atomique, les bulles s'interconnectent de manière à créer un réseau de bulles lenticulaires de plusieurs centaines de nanomètres de long. Ce réseau débouche parfois en surface des échantillons, en particulier le long de fissures, et conduit au relâchement d'une partie du xénon. Ces fissures sont probablement la conséquence d'une rupture mécanique face au gonflement du matériau dû à la quantité importante de xénon implanté. Cet état de fait est aussi en accord avec l'étude de Weber *et al.* [Web90] dans laquelle une forte concentration en xénon (8 % atomique) conduisait à la rupture d'un film mince de TiN par dissociation. Ainsi, selon ces auteurs, l'implantation de Xe en grande quantité à l'interface TiN/Ti d'un film mince bi-couche conduit à la séparation des deux couches par décollement.
De même, les calculs *ab initio* confirment ces résultats. En effet, l'incorporation du xénon dans la structure cristalline de TiN s'accompagne d'une très forte déformation de la maille du fait d'un effet stérique important (cf. chapitre V). Afin de compenser cette déformation, la maille de TiN doit accommoder la présence du xénon en l'associant avec des lacunes.

Enfin, la taille des bulles croît avec la température et la durée des recuits au regard de l'étude présentée au chapitre IV. Cela implique une redistribution du xénon au sein du matériau. La redissolution du xénon est peu probable étant donné le faible seuil de solubilité de cette espèce dans TiN. Cependant, elle ne saurait être définitivement exclue du fait de la mobilité du xénon (grossissement des bulles).

Les mécanismes mis en jeu sont donc probablement lacunaires (complexes Xe-lacunes et/ou bulles en concentration suffisante) ce qui implique une certaine mobilité du xénon dans le réseau hôte. On rappelle que les calculs *ab initio* ont mis en évidence que le complexe Xe-lacunes le plus probable parmi ceux étudiés ici est un atome de xénon au sein d'une bilacune de TiN, les lacunes d'azote et de titane étant en position de proches voisins. Nous proposons ainsi que cette association préférentielle du xénon avec des lacunes, consiste en l'étape de pré-nucléation des bulles puisqu'une bulle n'est autre qu'un

système comportant un nombre important de lacunes de TiN et contenant du xénon. Il est également possible d'envisager la formation de bulles comme une optimisation de la quantité de lacunes, donc de l'espace, disponible pour les atomes de xénon, en réduisant la déformation de la structure cristalline de TiN. Cela revient à considérer que deux complexes Xe-bilacunes isolés sont moins favorables thermodynamiquement que les mêmes complexes associés en une « nano-cavité ». Lorsque les ressources informatiques seront suffisantes pour des mailles contenant d'avantage d'atomes (512 atomes par exemple), de tels calculs seront nécessaires pour pouvoir affirmer ou infirmer cette hypothèse.

1.2 Mobilité thermique du xénon

La mobilité du xénon est majoritairement due à un transport vers la surface des profils de concentration comme l'ont indiquée les analyses « *RBS* » décrites au chapitre II. L'origine de ce transport sera traité plus en détail par la suite (cf. partie 2). Nous allons nous intéresser au paramètre pouvant influencer ce transport.

Les expériences en micro-sonde nucléaire ont permis de mettre en avant un transport favorisé selon l'orientation cristalline du grain considéré (cf. Chapitre III). Cela est en accord avec des mécanismes lacunaires puisque ces derniers tiennent indéniablement compte de la structure cristalline du matériau. Imaginons par exemple une structure cristalline à une dimension (le long d'une ligne). Chaque saut lacunaire est défini par une longueur de saut l. Afin d'atteindre la surface, la lacune doit parcourir une distance égale à n fois la longueur du saut. Expérimentalement, nous mesurons la distance transverse parcourue $d_\perp$, égale par construction à

$$d_\perp = nlcos\theta \ , \tag{1.1}$$

où θ est l'angle formé par la direction des sauts et la normale à la surface. Ainsi, la distance transverse effectivement mesurée dépendra, à nombre de sauts égal, de l'angle θ soit l'orientation cristalline du matériau. Par conséquent, pour un lot donné, les différences intergranulaires observées au niveau du transport du xénon sont la conséquence des orientations cristallines des grains considérés.

Cependant, les conditions de synthèse utilisées conduisent à une répartition homogène et aléatoire des orientations cristallines des grains. Nous n'avons donc aucune texture particulière dans les monolithes étudiés. L'orientation cristalline ne peut pas expliquer à elle seule le rôle des conditions de synthèse mis en exergue au chapitre II.
Au cours de cette étude, nous avons fait varier plusieurs paramètres lors des synthèses du nitrure de titane afin de mieux comprendre les mécanismes de migration du xénon. Dans ce but, trois lots de TiN ont été obtenus à partir de nature de la poudre initiale (impuretés et taille de grain) et de température de frittage différentes. Au chapitre II, nous avons montré que le transport du xénon pouvait être accéléré selon ces différentes conditions de synthèse. Il a été évoqué que le paramètre important était sous-jacent aux conditions de synthèse. Une hypothèse avancée ici est ainsi le rôle des dislocations, pour lesquelles deux origines sont à envisager.

D'une part, les dislocations peuvent trouver leur origine au cours de la synthèse. Par

exemple, au voisinage des joints de grains, la désorientation des grains entre eux peut être responsable de la formation de dislocations nécessaires au maintien de la géométrie du grain [Mar98, Eve02]. De même, durant le frittage, les conditions de synthèse (température de frittage, granulométrie et composition de la poudre initiale) peuvent introduire des dislocations au sein des grains. En effet, lors du processus de frittage, de fortes contraintes sont appliquées à la poudre et plus particulièrement aux grains qui la composent. La matière est redistribuée de manière à réduire ces contraintes et les espaces vides, ce qui conduit à l'agglomération des grains entre eux. Les transports de matière ainsi effectués sont gouvernés par la température de frittage ainsi que par la nature de la matière (composition principalement). Il est par conséquent possible d'imaginer que des conditions de synthèse variées impliquent une guérison des contraintes différentes au sein des monolithes.
D'autre part, les dislocations peuvent également être issues de l'implantation en xénon. Une certaine quantité de ces défauts ne sont probablement pas guéris au cours du recuit à 1000°C pendant 10 heures (cf. chapitre II). Des expériences supplémentaires mettant en jeu des recuits de guérison à plus haute température permettraient de lever, à l'avenir, le doute à ce sujet.

Le dislocations sont connues pour bloquer le mouvement des bulles de gaz au sein des matériaux [Ola76]. En effet, elles agissent comme des sources de lacunes importantes. Par conséquent, ce phénomène pourrait expliquer un transport retardé du xénon selon que la concentration en dislocations diffère d'un lot à l'autre. Cette distribution pourrait être initiale (processus de synthèse et défauts d'implantation) et/ou évoluer différemment au cours des traitements thermiques.

A ce stade, nous pouvons distinguer deux cas selon que la guérison des dislocations est identique d'un lot à un autre, ou qu'elle diffère.
Dans le premier cas, les dislocations sont majoritairement issues des conditions de synthèse puisque, à guérison égale, les défauts d'implantation sont identiques par ailleurs. Cette hypothèse semble en accord avec la comparaison des lots 1 ($T_{frittage}$=1800°C) et 2 ($T_{frittage}$=2000°C). En effet, dans le cas du lot 2, la température de frittage élevée conduit à un très important grossissement des grains et ainsi à une diminution des propriétés de résistance mécanique du monolithe [Rus04]. Cette dernière est connue pour être la conséquence d'une plus faible évacuation des dislocations par les joints de grains (moins nombreux dans les gros grains).
Dans le second cas, une évolution différente des concentrations en dislocations durant les recuits pourrait indiquer un rôle particulier des joints de grains. En effet, les joints de grains sont des sources importantes de guérison des défauts [Pri73, Ros97]. Ce rôle particulier des joints de grains pourrait par exemple expliquer la distinction centre-périphérie de certains grains (couronne de plusieurs μm) mis en exergue pour au niveau du transport du xénon en micro-sonde nucléaire au chapitre III. Ainsi, la vitesse moyenne de transport plus rapide observée pour le lot 1 (petits grains) par rapport à celle du lot 2 (gros grains), serait due à une guérison plus rapide des dislocations du fait de la proximité et de la densité des joints de grains plus importante pour le premier lot par rapport au deuxième. En outre,dans le cas du lot 3 (poudre différente), l'absence des fissures à 1600°C observée

en MET, corrélée à l'accroissement rapide du transport par rapport aux autres températures de recuit (1300 à 1500°C), pourrait être le fait d'une guérison rapide des défauts présents au sein des grains.
Il faut cependant remarquer que ce rôle indirect des joints de grains sur le transport du xénon, reste encore assez énigmatique. En effet, la profondeur d'implantation étant inférieure à 400 nm, il serait logique de s'attendre à un rôle prépondérant de la surface devant celui des joints de grains au regard de la taille des grains de plusieurs micromètres de diamètre.

Par conséquent, un mécanisme plus complexe, faisant intervenir à la fois l'orientation cristalline, la densité et la proximité des joints de grains, ainsi que la quantité initiale et l'évolution des dislocations au sein des grains, soit responsable de la migration intragranulaire du xénon dans TiN différenciée selon les conditions de synthèse et selon les grains.

Enfin, nous ne pouvons totalement exclure le rôle joué par la composition de la poudre initiale. Cette dernière peut influencer les caractéristiques mécaniques, la structure des grains, les propriétés des joints de grains ainsi que les processus de migration. A titre d'exemple, la comparaison du lot 3 et du lot 2 pourrait se révéler être un bon exemple d'un tel rôle.

Notons que l'étude portant sur l'oxydation de TiN (cf. Chapitre III) a révélé certaines similitudes de comportement entre le xénon et l'oxygène en fonction de l'orientation cristalline. Les explications apportées ici pourraient donc également expliquer le comportement de l'oxygène en surface de ce matériau.

2 Nature de la force de transport

Dans la partie précédente, nous avons discuté des principaux résultats de cette étude. Il ressort de cette discussion que la mobilité atomique du xénon s'effectue par des processus lacunaires. Elle est probablement la conséquence conjointe de plusieurs facteurs que sont les propriétés et la densité des joints de grains, associées à l'orientation cristalline des grains.

Le point essentiel des modèles décrit au chapitre I est la présence d'un gradient de lacunes comme source du transport des bulles. L'origine et l'intensité de ce gradient sont cependant sujets à débat.
Néanmoins, nous avons montré au chapitre I les principales causes possibles de la présence d'un gradient de lacunes, responsable du transport de bulles de gaz rares. Nous allons nous intéresser à chacune d'entre elles afin de déterminer la cause la plus probable.

La première cause possible du transport du xénon est le gradient thermique. La forte conductivité thermique du nitrure de titane (19,2 $W.m^{-1}.K^{-1}$) et la faible profondeur d'implantation (les 300 premiers nanomètres) tendent à indiquer que ce phénomène, s'il a lieu, influe très peu dans notre cas.

La deuxième cause envisageable est un gradient de lacunes dû à la présence d'une couche de bulles en surpression, donc en déséquilibre thermodynamique avec le matériau.

Ce mécanisme induit un transport vers la source de lacunes tant qu'il existe des bulles en surpression. Or, les micrographies MET décrites au chapitre IV, n'ont pas montré, une distribution de bulles plus grosses vers la surface par rapport à la profondeur, à concentration en xénon égale. De même, au chapitre II, nous avons observé que les vitesses de transport et les coefficients de diffusion étaient constants avec la durée de recuit. Par conséquent, si ce mécanisme particulier ne peut être totalement exclu, il est peu probable dans notre cas.

Enfin, le troisième mécanisme envisagé est la présence d'un gradient de contraintes mécaniques. L'origine de ce gradient est encore à débattre même si les conditions de frittage peuvent influencer les transport de matière et donc réduire ou augmenter localement les contraintes, tout comme la proximité des joints de grains. Cet état de fait expliquerait l'existence d'une structure intrinsèque des grains et une sous-structure de ces derniers, ce qui est cohérent avec les rôles respectifs des conditions de synthèse (voir chapitre II) et de la microstructure (voir chapitre III). De même, l'oxydation préférentielle de TiN selon les lots et les grains tend également à conforter l'idée d'une similitude entre oxygène et xénon. Par exemple, le lot 1 (petit grain) est très sensible à l'oxydation (transport du xénon important) tandis que le lot 2 (gros grain) s'oxyde dans de moindres proportions (transport plus faible du xénon).

En outre, la présence de dislocations, suggérée par des observations MET, pourrait ralentir le transport des bulles de xénon jusqu'à la température de 1500°C. Par exemple, ce type de mécanisme a déjà été observé dans UO_2 [Ola76].
Afin de déterminer l'intensité moyenne F_{moyen} de la force de transport, nous avons utilisé l'équation de la mobilité, dite de Nernst-Einstein (cf. équation (4.5) page 28, chapitre I), suivante :

$$V_{moyen} = \frac{D_{moyen} F_{moyen}}{kT}. \tag{2.1}$$

Une telle approche est représentée dans le cas du lot 2 à la figure VI.1. Notons, par ailleurs, qu'un résultat identique a été obtenu pour le lot 1 tandis que cette approche n'a pas pu être transposée pour le lot 3 par manque de données.

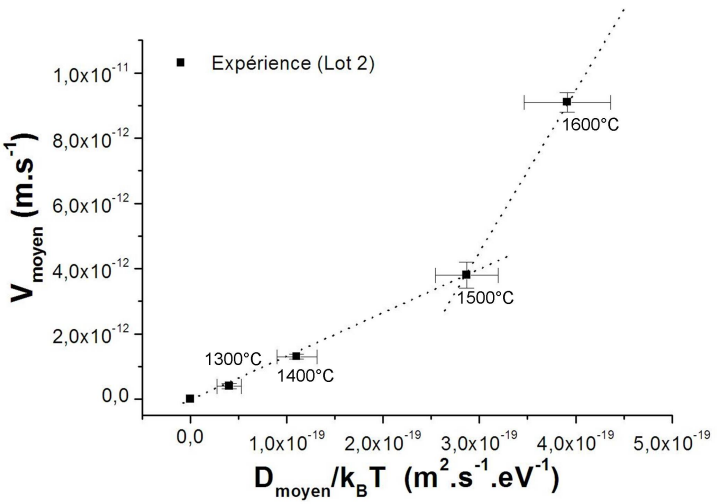


FIGURE VI.1 – *Détermination de l'intensité de la force de transport par application de l'équation de Nernst-Einstein dans le cas du lot 2.*

Sur cette figure, l'intensité de la force de transport semble constante entre 1300 et 1500°C. Une rupture apparaît dès 1600°C. A ce stade, deux possibilités sont envisageables :

- soit la force de transport s'accroît à 1600°C. Dans ce cas, un phénomène supplémentaire se superpose à celui qui est responsable du transport à plus basse température.
- soit la force de transport est ralentie jusqu'à 1500°C. Dans ce cas, l'intensité nominale de la force de transport n'est atteinte qu'à 1600°C.

Si le premier cas n'est pas totalement exclu, il est raisonnable de penser qu'un ralentissement du transport par les dislocations (non totalement guéries à 1000°C pendant 10 heures) pourrait avoir lieu avant 1600°C.

Ainsi, le gradient de contraintes semble être le mécanisme le plus probable pour le cas qui nous intéresse ici, à savoir la transport du xénon dans TiN.

Conclusion

La problématique à l'origine de cette thèse concerne les réacteurs nucléaires du futur, dits de génération IV et en particulier des réacteurs à neutrons rapides et caloporteurs gaz (RNR-G). Nous nous sommes intéressés au nitrure de titane qui se trouve être une des matrices d'enrobage du combustible envisagées pour ces nouveaux concepts de réacteur. Une des propriétés attendues pour le nitrure de titane est la rétention des produits de fission et plus particulièrement la rétention du xénon. Ce dernier, produit en abondance, peut notamment dégrader les performances et le rendement énergétique du combustible en entraînant l'apparition de fissures par le phénomène de gonflement ainsi qu'en diminuant l'efficacité du transfert thermique entre le combustible et le gaz caloporteur. De nombreuses études menées sur le combustible actuel UO_2 ont attribué ces phénomènes à la formation, en conditions réacteurs, de bulles de xénon. A notre connaissance, peu de données existent sur le comportement du xénon dans le nitrure de titane. Par exemple, les grandeurs telles que la limite de solubilité et l'énergie d'activation de cette espèce sont encore méconnues et ne permettent pas de prévoir, à l'heure actuelle, le comportement du xénon au sein de ce matériau. Ainsi, les questions sur l'éventuelle formation de bulles de gaz tout comme celles sur le comportement thermique de cette espèce dans TiN, restent ouvertes. Le but de la thèse était donc d'évaluer le comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane (TiN) polycristallin et de proposer des mécanismes responsables des phénomènes observés.

Afin d'apporter des données à cette problématique, nous avons effectué une étude expérimentale, que nous avons complétée à l'aide d'une approche plus théorique, basée sur des calculs de type *ab initio*.
Nous avons donc étudié le comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane polycristallin en mettant en place un protocole expérimental spécifique. Dans un premier temps, le nitrure de titane a été synthétisé par frittage sous presse à chaud. Différentes températures de frittage (1800°C et 2000°C) et natures de la poudre initiale (taille de grain, impuretés dont la concentration en oxygène) ont été utilisées dans le but d'étudier le comportement du xénon dans les monolithes obtenus en fonction des conditions de synthèse. Après préparation des échantillons (découpe, polissage et recuits de guérison des défauts et contraintes), le xénon a été introduit dans TiN par implantation ionique, à hauteur de 0,4% atomique (fluence de 5×10^{15} cm^{-2}) à la profondeur de 150 nm (Xe^{2+} de 800 keV). Afin de nous rapprocher des conditions incidentelles et accidentelles en réacteur, le comportement thermique du xénon a été étudié sur la gamme de température [1300-

1600]°C. Afin de limiter l'oxydation du matériau, les recuits ont été réalisés sous vide secondaire ($< 5\times10^{-6}$ mbar).

Le suivi des profils de concentrations en Xe par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (« *RBS* ») a révélé que le phénomène de migration prépondérant était un transport de l'espèce implantée vers la surface. L'origine de la force de transport a été discutée. Elle pourrait être la conséquence d'un gradient de contraintes généré par la présence du xénon sous la surface.
Cette mobilité du xénon est d'autant plus faible que la température de frittage du monolithe est élevée, c'est-à-dire lors d'un fort grossissement des grains. En outre, la nature de la poudre initiale (taille des grains et composition) semble également jouer un rôle.
Le rôle probablement joué par les dislocations (conséquentes à la synthèse et à l'implantation) sur le mouvement retardé du xénon a aussi été souligné. Leur guérison plus ou moins rapide via les joint de grains pourrait expliquer l'hétérogénéité de comportement d'un monolithe à l'autre en fonction des conditions de synthèse. Ainsi, la densité et la proximité des joints de grains permettrait de guérir les dislocations plus rapidement dans le cas de petits grains. Néanmoins, cette capacité de guérison doit être nuancée par le fait que d'autres paramètres peuvent aussi influencer le transport du xénon, comme par exemple la composition de la poudre initiale.

La vitesse de transport du xénon est également influencée par l'orientation cristalline comme l'ont montré des analyses en « *μ-RBS* », couplées à de la diffraction d'électrons rétrodiffusés (« EBSD »). En effet, nous avons mis en évidence que ce transport était accéléré pour les grains orientés selon le plan (100) par rapport aux grains orientés selon (111).

Dès 1000°C, la formation de bulles de xénon facétées a été observée par spectroscopie d'absorption X, couplée à des observations en microscopie électronique à transmission. Cette forme particulière a été attribuée à la structure cristalline du réseau hôte (cubique faces centrées). La taille de ces bulles augmente avec la concentration en xénon (de 5 à 30 nm de diamètre, voire plus) et la température de recuit. Des bulles de petites dimensions (2 à 3 nm de diamètre) ont été mis en évidence pour des échantillons implantés en xénon à hauteur de 0,4% atomique, après un recuit d'une heure à 1500°C. Nous pouvons en déduire que le seuil de solubilité du xénon est inférieur à cette valeur.

Dans le but de conforter les résultats expérimentaux, une approche théorique par calculs *ab initio* a été développée. Les calculs effectués ont confirmé la très faible solubilité du xénon. En effet, les énergies d'incorporation de cette espèce obtenues après calculs se sont révélées très défavorables thermodynamiquement pour l'ensemble des sites d'accueil testés. En particulier, elle dépasse 20 eV dans le cas d'un atome de xénon en site interstitiel tétraédrique.
Ce coût énergétique élevé est principalement dû à la forte déformation de la maille de la structure cristalline d'accueil par effet stérique. Il peut être réduit en associant le xénon avec des défauts lacunaires. Nous pouvons noter le rôle particulier de la lacune d'azote dans l'incorporation du xénon. En effet, la lacune d'azote est favorisée par rapport à celle du titane, ce qui ne saurait être expliqué uniquement par un pur effet stérique. Ces calculs ont par ailleurs permis de mettre en évidence que la bilacune mixte (une lacune

de titane et une lacune d'azote en position de proches voisins) est le site d'accueil le plus favorable pour le xénon, avec une énergie d'incorporation de 8 eV.

Enfin, une attention particulière a été portée sur l'oxydation de TiN dans nos conditions expérimentales. Il a été observé que cette dernière est responsable de la formation de cristallites (quelques dizaines de nanomètres) en surface des échantillons. Ce phénomène est aussi influencé par l'orientation cristalline des grains. Les grains orientés selon le plan (100) sont en effet plus sensible à l'oxydation que les grains orientés selon le plan (111). Par ailleurs, la sensibilité à l'oxydation du nitrure de titane dépend de la densité et de la proximité des joints de grains ainsi que de la nature de la poudre initiale. Notons également que l'oxydation du matériau favorise le relâchement du xénon (quelques % dans nos conditions).

Parmi les perspectives de ce travail, nous pouvons signaler d'une point de vue plus théorique l'intérêt d'évaluer l'importance relative de l'effet stérique par rapport à l'effet particulier du sous réseau azote dans l'incorporation du xénon au sein de structures cubiques faces centrées comme TiN. Ceci peut être accompli, par exemple, en étudiant le comportement des autres gaz rares (He, Ne, Ar, Kr voire Rn) dans TiN, puis en comparant les résultats obtenus à ceux portant sur d'autres matériaux envisagés comme matrice inerte (TiC, ZrC, ZrN, SiC). Un fort couplage entre expériences (SAX par exemple) et calculs *ab initio* serait vraisemblablement indispensable dans ce cas.
D'un point de vue plus expérimental, étudier le comportement du xénon dans des monocristaux de TiN permettrait de compléter la compréhension des mécanismes de migration du xénon tout comme l'oxydation de ce matériau. Cela permettrait aussi de s'affranchir du rôle éventuellement joué par les joints de grains. La poursuite de l'étude décrite dans ce manuscrit devrait aussi apporter, à l'avenir, des éléments supplémentaires. En particulier, le rôle joué par la densité et la proximité des joints de grains pourrait être évalué plus précisément à l'aide de polycristaux de TiN comportant des tailles de grains nanométriques obtenus par frittage flash (« *SPS* », « *Spark Plasma Sintering* »). De même, l'utilisation de la microscopie électronique à transmission permettrait de mettre en lumière l'évolution des dislocations au sein des grains. Pour se rapprocher davantage du contexte d'utilisation de TiN en réacteur, le couplage entre température et irradiation serait intéressant. De même, l'étude d'autres produits de fission comme l'iode et le césium, en conditions réacteurs (température et irradiation), serait un atout indéniable pour compléter la connaissance du comportement des produits de fission volatils au sein de ce matériau.

Finalement, l'utilisation de TiN comme matrice d'enrobage du combustible dépendra fortement de plusieurs paramètres. Nombre d'entre eux sont encore méconnus comme le comportement des produits de fission sous irradiation en température et restent à étudier. Cependant, il est possible d'apporter quelques conclusions à partir du travail présenté ici.
D'une part, la forte sensibilité à l'oxydation de ce matériau est un handicap certain notamment au niveau de l'interface matrice-caloporteur puisque le caloporteur gaz ne

sera pas totalement pur dans le cas des RNR-G. D'autre part, en ce qui concerne le comportement du xénon, la formation de bulle de cette espèce retarde le relâchement du xénon, ce qui peut être considéré comme un avantage. Néanmoins, l'évacuation retardée des bulles de gaz accentuera les contraintes appliquées au matériau lors du gonflement, conséquence de la présence du xénon. Cela pourrait entraîner une fissuration de la matrice d'enrobage, créant ainsi des chemins de diffusion privilégiés pour les autres produits de fission. L'intégrité du matériau ne serait donc pas préservée. Il est cependant possible de limiter cet effet, en utilisant une matrice nanostructurée. En effet, l'utilisation de nanograins permettrait d'éliminer plus rapidement les contraintes via la densité de joints de grains et par le biais d'un relâchement accéléré du xénon.

Annexe : Méthodes d'analyses nucléaires

1 Spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford

La méthode de spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (« *Rutherford Backscattering Spectrometry* » ou *RBS* en anglais), est une méthode d'analyse par faisceau d'ions, qualitative et quantitative, qui permet de sonder des profondeurs allant jusqu'à 1 μm selon les matériaux. Non destructive, cette technique d'analyse élémentaire de surface permet d'obtenir les profils en concentration de l'espèce implantée dont le signal est séparé ou non de celui du matériau en fonction de sa masse. Elle permet aussi de mesurer des épaisseurs de couches minces du fait de la séparation en masse des différents signaux.

Elle repose sur la diffusion élastique de l'ion incident, d'énergie incidente E_0, due à l'intéraction coulombienne entre le noyau du projectile de masse m_1 et celui de l'atome-cible de masse m_2 (cf. figure 2). On parlera de diffusion élastique du fait de la conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système projectile-cible.

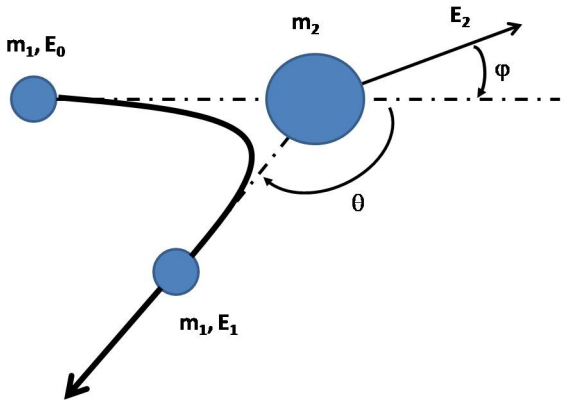


FIGURE 2 – *Diffusion élastique d'un noyau-projectile de masse m_1 sur un noyau-cible de masse m_2.*

La probabilité ou section efficace d'une telle diffusion, dans le référentiel du laboratoire, est régie par la loi de Rutherford :

$$\sigma(\theta) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_1}\right)^2 \frac{4}{sin^4\theta} \frac{\left[\sqrt{1-(\frac{m_1}{m_2}sin\theta)^2}+cos\theta\right]^2}{\sqrt{1-(\frac{m_1}{m_2}sin\theta)^2}}, \tag{1.1}$$

avec Z_1 et Z_2 les numéros atomiques de l'ion incident et du noyau cible respectivement. $d\Omega$ est l'angle solide de détection.

Pour un angle de rétrodiffusion donné θ, l'énergie des ions rétrodiffusés de masse m_1 est caractéristique de la masse du noyau-cible m_2 au travers d'un paramètre K appelé facteur cinématique ou facteur de rétrodiffusion. Il correspond à la fraction de l'énergie initiale E_1 qui reste à l'ion incident après qu'il en ait transmis une partie à la cible. Il est défini comme :

$$K = \frac{\left[\left(m_2^2 - m_1^2 sin^2\theta\right)^{1/2} + m_1 cos\theta\right]^2}{\left(m_1+m_2\right)^2}. \tag{1.2}$$

Ainsi, chacun des éléments se trouvant à une profondeur x donnée aura un signal distinct de celui de ces voisins dans la mesure où la résolution en profondeur le permet.

1.1 Résolution en masse

La résolution en masse en surface peut être calculée à parti de la relation suivante :

$$\delta m_2 = \delta E_0 \frac{1}{E_0 \frac{dK}{dm_2}}, \tag{1.3}$$

avec E_0 l'énergie incidente et δE_0 la résolution du détecteur, de l'ordre de 15 keV dans notre cas. Pour un angle de détection de 180°, nous avons :

$$\frac{dK}{dm_2} = \frac{4m_1\left(m_2-m_1\right)}{\left(m_1+m_2\right)^3}. \tag{1.4}$$

Dans notre cas, en assimilant notre angle de détection de 172° à un angle proche de 180°, l'utilisation d'ion $^4He^+$ de 2,5 MeV nous permet d'avoir une résolution en masse sur le Xe de 16,6 uma. Nous avons donc une très bonne séparation en masse puisque la différence de masse entre le titane et le xénon est de l'ordre de 81 uma.

1.2 Résolution en profondeur

La résolution en profondeur δx est la capacité de différencier des changements de composition du milieu sondé en fonction de la profondeur. Elle est intrinsèquement liée à la résolution en énergie δE, que l'on peut définir comme la largeur à mi-hauteur de la

distribution en énergie correspondant à la profondeur x à laquelle on veut exprimer la résolution en profondeur.

Cette dispersion en énergie a deux causes distinctes que sont les conditions expérimentales et les phénomènes de ralentissement des particules (« *straggling* » en anglais). La première est principalement dûe à la distribution initiale des particules incidentes plus ou moins dispersée autour de l'énergie E_0 selon la performance de l'accélérateur, à la résolution en énergie du détecteur utilisé et de l'électronique associée, ainsi qu'à l'angle solide de détection. Tout cela induit une dispersion statistique, assimilée à une distribution gaussienne, dont la déviation standard $\Omega_{inst.}$ est appelée résolution instrumentale. La deuxième est dûe au fait que les particules chargées intéragissent avec les cortèges électroniques et sont freinées rapidement dans la matière. Elles perdent donc de l'énergie avant et après rétrodiffusion, lors de leur traversée du matériau. Ainsi, la déviation standard associée au trajet aller des particules est multipliée par le facteur cinématique K du fait de la rétrodiffusion. Il est donc possible de décomposer le trajet des particules en deux portions affectées de distributions dont les variances s'ajoutent. A partir de telles considérations, la déviation standard de dispersion $\Omega_{disp.}$ peut être définie par :

$$\Omega_{disp.}^2 = 4\pi(Z_1 e^2)^2 Z_2 N l \left(\frac{K^2}{cos\theta_1} + \frac{1}{cos\theta_2}\right). \tag{1.5}$$

θ_1 et θ_2 sont respectivement les angles d'incidence et de rétrodiffusion. N correspond au nombre d'atomes par unité de volume et l est l'épaisseur en cm traversée par les particules lors des trajets aller et retour, *i.e.* avant et après rétrodiffusion élastique. e est la charge élémentaire, son carré vaut 1,44 $\times$ 10^{-10} keV.cm.

Il est possible d'exprimer la résolution en énergie δE à partir de ces deux déviations instrumentales $\Omega_{inst.}$ et de la dispersion $\Omega_{disp.}$ par la relation

$$\delta E = 2,355\sqrt{\Omega_{inst.}^2 + \Omega_{disp.}^2}. \tag{1.6}$$

On en déduit donc la résolution en profondeur.

$$\delta x = \frac{\Delta E_{Totale}}{S}, \tag{1.7}$$

S étant le facteur de perte d'énergie. Ce facteur est défini par :

$$S = \frac{K}{cos\theta_1}\left(\frac{dE}{dx}\right)_{E_{incidente}} + \frac{1}{cos\theta_2}\left(\frac{dE}{dx}\right)_{KE_{incidente}}. \tag{1.8}$$

Expérimentalement, il est aussi possible de déterminer rapidement $\Omega_{inst.}$ et $\Omega_{disp.}$. Pour $\Omega_{inst.}$, on considère le front haute énergie correspondant à la surface d'un matériau, suffisamment épais pour avoir la présence d'un palier visible. En effet, en surface, le phénomène de dispersion, mis à part celle intrinsèque au faisceau, est nul. La valeur de $\Omega_{inst.}$ s'obtiendra en divisant par deux la distance entre les hauteurs correspondant à 16 % et 84 % de la hauteur du palier. Pour $\Omega_{disp.}$, deux méthodes sont possibles. La première

est de calculer sa valeur à partir de l'équation (1.5). La seconde est de déduire sa valeur en procédant de la même façon que pour $\Omega_{inst.}$, mais sur le front à basse énergie. En effet, la valeur obtenue, Ω_{Total}, sera la somme des contributions des déviations standard $\Omega_{disp.}$ et $\Omega_{inst.}$. Ces dernières sont reliées par la relation suivante :

$$\Omega^2_{Total} = \Omega^2_{inst.} + \Omega^2_{disp.}.$$

A titre d'exemple, dans notre cas, la résolution en profondeur est de l'ordre de 17 nm pour une profondeur de 150 nm.

2 Analyse par réaction nucléaire

L'analyse par réaction nucléaire, « *NRA* » en anglais, est couramment employée afin de mesurer la concentration en éléments légers tels que le carbone, l'azote, l'oxygène, et le bore sur des profondeurs n'excédant que très rarement quelques micromètres. Elle est particulièrement performante pour l'identification et le tracé des profils de distributions d'éléments légers contenus dans une matrice lourde. Elle repose sur la diffusion inélastique de la particule incidente qui induit une réaction nucléaire sur l'élément cible. Ce dernier va ensuite se désexciter en émettant des photons et/ou des particules secondaires d'énergies cinétiques typiques de la réaction considérée.

On peut distinguer deux types de réactions selon que l'on détecte une particule ou un photon.

2.1 Dosage par détection de photons

Dans le cas d'émission de rayonnement gamma (« *Particule Induced Gamma-ray Emission* » en anglais, ou « *PIGE* »), le nombre total N de photons détectés, issus de la tranche d'épaisseur dx qui correspond à la largeur de la résonance, située à une profondeur x, est donnée par :

$$N = \frac{\pi\phi\zeta\sigma\Omega\Gamma}{2S}, \tag{2.1}$$

avec ζ le nombre d'atomes par unité de volume de l'élément à doser dans l'épaisseur dx, en cm^{-3}, ϕ le nombre de particules incidentes, σ la section efficace de la réaction nucléaire en cm^2, Ω l'angle solide de détection en stéradian, Γ la largeur de la résonance en keV, et S le pouvoir d'arrêt de la matrice en $keV.cm^{-1}$.
Il est par conséquent possible de remonter au nombre d'atome de l'élément cible ζ par unité de volume, dans la mesure où les autres termes de l'égalité précédente sont connus.

2.2 Dosage par détection de particules

Dans le cas de l'émission d'une particule, le dosage s'effectue de la même manière qu'en « *RBS* » si ce n'est que la particule détectée n'est pas l'ion incident original. De plus, l'émission de ces particules se fait dans toutes les directions. Cependant, l'angle de

détection dans le cas de notre étude sera le même qu'en « *RBS* », *i.e.* 172° pour des raisons de commodité expérimentale évidente.

2.3 Principe de fonctionnement

Parmis toutes les réactions possibles, les réactions dites résonnantes sont les plus intéressantes car elles ont souvent une section efficace très importantes. Elles permettent donc de détecter la présence d'éléments dont la concentration est très faible, voire à l'état de trace.

Le principe d'une telle réaction est le suivant.

Soient $E_{resonance}$ l'énergie à laquelle la résonance a lieu et $E_{incident}$ l'énergie de la particule incidente.

Lorsque $E_{incident} < E_{resonance}$, la réaction ne peut pas se produire par manque d'énergie pour passer la barrière coulombienne du noyau cible. La particule incidente est donc rétrodiffusée sur le noyau cible.

Si $E_{incident} = E_{resonance}$, la réaction peut avoir lieu mais uniquement en extrême surface.

Enfin, si $E_{incident} > E_{resonance}$, la particule incidente perd de l'énergie en pénétrant dans le matériau. Cette perte dépend du pouvoir d'arrêt du matériau, de la nature de la particule incidente et de son énergie. La réaction nucléaire se produit donc à la profondeur où l'énergie de la particule incidente $E_{incident}$ atteint la valeur de l'énergie de résonance $E_{resonance}$.

Ainsi, le choix d'une résonance fine, *i.e.* dans l'idéal un « pic de Dirac », permet d'obtenir un profil en concentration en fonction de la profondeur en déplaçant la résonance. On se sert donc de la résonance comme d'une pointe que l'on déplace le long du profil à mesurer. Pour ce faire, il suffit d'augmenter l'énergie incidente. Cependant, du fait de l'élargissement dû à la dispersion au fur et à mesure que l'on « enfonce » la résonance, la résolution diminue. Il s'agit du principal défaut d'un tel choix de résonance. De plus, en pratique, cette méthode implique l'acquisition d'un nombre important de spectres.

Il est aussi possible de trouver certaines résonances présentant une forme en « plateau », *i.e.* couvrant une gamme d'énergie, afin de réduire le nombre d'acquisitions. Néanmoins, le phénomène de dispersion sera toujours présent.

Bibliographie

[Ana96] Ananthasivan K., Anthonysamy S., Chandramouli V., Kaliappan I., Rao P.V. *Journal of Nuclear Materials* **228** (1996), 18.

[BA05] Bernache-Assolant D., Bonnet J. *Techniques de l'ingénieur* (2005).

[Bau97] Bauer A.D., Herranen M., Ljungcrantz H., Carlsson J.O., Sundgren J.E. *Surface and Coatings Technology* **91** (1997), 208.

[Bec96a] Becquerel H. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences* (1896), 501.

[Bec96b] Becquerel H. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences* (1896), 420.

[Bir47] Birch F. *Physical Review* **71** (1947), n° 11, 809.

[Blö94] Blöchl P. *Physical Review B* **50** (1994), n° 24, 17953.

[Blo28] Bloch F. *Z. Physik* **52** (1928), 555.

[Bor27] Born M., Oppenheimer J. *Ann. Phys. Rev.* **84** (1927), 457.

[Bra47] Bravais A. *Journal de l'Ecole Polytechnique, Paris* **20** (1847), 101.

[Car06] Carara S., Thesing L., Piquini P. *Thin solid films* **515** (2006), 2730.

[CEAa] Site internet du CEA. `http://nucleaire.cea.fr`.

[CEAb] CEA. Materiaux inertes de confinement pour systèmes RCG-R et RCG-T.Réflexions sur les orientations techniques. Note technique SESC/LIAC 03-018.

[Cha32] Chadwick J. *Nature* **129** (1932), 312.

[Che88a] Chernikov V., Zakharov A., Kazansky P. *Journal of Nuclear Materials* **155-157** (1988), 1142.

[Che88b] Chevarier A., Chevarier N., Deydier P., Jaffrezic H., Moncoffre N., Stern M., Tousset J. *J.Trace and microprobe tech.* **6** (1988), n° 1, 1.

[Che03] Chen H., Tseng B., Houng M., Wang Y. *Thin solid films* **445** (2003), 112.

[Cur98a] Curie P., Curie M. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences* (1898), 175.

[Cur98b] Curie P., Curie M., Bémont G. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences* (1898), 1215.

[Dau03] Daudin L., Khodja K., Gallien J.P. *Nucl. Inst. And Meth. B* **210** (2003), 153.

[Dea73] Dearnaley G., Freeman J., Nelson R., Stephen J. *Series Defects in crystalline solids*, tome 8 (North Holland, 1973).

[Del40a] Delafosse G. Recherches sur la cristallisation considérée sous les rapports physiques et mathématiques, 1840. Mémoire lu à l'Académie des Sciences, Savants étrangers tome VIII.

[Del40b] Delafosse G. *Sur la structure des cristaux considérée comme base de la distinction des systèmes cristallins.* Thèse de doctorat, Faculté des sciences, 1840.

[DEN06] DEN. Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz., 2006. Monographie de la Direction de l'énergie nucléaire.

[Dud01] Dudiy S., Lundqvist B. *Physical Review B* **64** (2001), n° 4, 045403.

[EDF] Site internet d'EDF. {http://energies.edf.com}.

[ESR] ESRF. Site internet de l'ESRF, détails techniques de la ligne FAME. http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM30B/DetailsTechniques.

[Eva94] Evans J. *Journal of Nuclear Materials* **210** (1994), 21.

[Eva95] Evans J. *Journal of Nuclear Materials* **225** (1995), 302.

[Eva96a] Evans J. *Journal of Nuclear Materials* **238** (1996), 175.

[Eva96b] Evans J., van Veen A. *Journal of Nuclear Materials* **233-237** (1996), 1179.

[Eva04a] Evans J. *Journal of Nuclear Materials* **334** (2004), 40.

[Eva04b] Evans J., Escobar Galindo R., van Veen A. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **217** (2004), 276.

[Eve02] Evers L., Parks D., Brekelmans W., Geers M. *J. Mecha. And Phys. Solids* **50** (2002), 2403.

[Flo83] Floquet G. *Annales Scientifique de l'Ecole Normale Supérieure* **12** (1883), 47.

[For02] Forum GenIV. GenIV Technology Roadmap, 2002. http://www.gen-4.org.

[Fos93] Foster L., Tesmer J., Jervis T., Nastasi M. *Nucl. Inst. And Meth. B* **79** (1993), 454.

[Fre10] Freyss M. *Physical Review B* **81** (2010), n° 1, 014101.

[Gao04] Gao L., Gstöttner J., Emling R., Balden M., Linsmeier C., Wiltner A., Hansh W., Schmitt-Landsiedel D. *Microelectronic engineering* **76** (2004), 76.

[Gar06] Garcia P., Martin P., Carlot G., *et al. Journal of Nuclear Materials* **352** (2006), 136.

[Gar07] Garnier J.C., Dumaz P., Anzieu P. *Clefs CEA* **55** (2007), 38.

[Gav07] Gavarini S., Toulhoat N., Peaucelle C., Martin P., Mende J., Pipon Y., Jaffrezic H. *Journal of Nuclear Materials* **362** (2007), 364.

[Gav10] Gavarini S., Bes R., Millard-Pinard N., Cardinal S., Peaucelle C., Garnier V., Gaillard C. *Journal of Applied Physics* (2010). Accepted manuscript, to be published.

[Gou08] Rapport du COSSYN 2007-2008, 2008. http://www.developpement-durable.gouv.fr.

[Gue00] Guemmaz M., Mosser A., Parlebas J. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **107** (2000), 91.

[Gus98] Gusev A. *Physica Status Solidi (b)* **209** (1998), 267.

[Gus01] Gusev A., Rempel A., Magerl A. *Disorder and order in strongly non-stoichiometric compounds : Transition metal carbides, nitrides and oxides* (Springer, 2001).

[Hah38a] Hahn O., Meitner L., Strassmann F. *NATURWISSENSCHAFTEN* **26** (1938), 475.

[Hah38b] Hahn O., Strassmann F. *NATURWISSENSCHAFTEN* **26** (1938), 755.

[Hal39a] Halban H.V., Joliot F., Kowarski L. *Nature* **143** (1939), 939.

[Hal39b] Halban H.V., Joliot F., Kowarski L. *Nature* **143** (1939), 470.

[Hal39c] Halban H.V., Joliot F., Kowarski L. *Nature* **143** (1939), 680.

[Hoh64] Hohenberg P., Kohn W. *Physical Review B* **136** (1964), 864.

[Hul00] Hultman L. *Vacuum* **57** (2000), 1.

[Jol34a] Joliot F., Curie I. *Nature* **133** (1934), 201.

[Jol34b] Joliot F., Curie I. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **198** (1934), 559.

[Jol34c] Joliot F., Curie I. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **198** (1934), 254.

[Jol01] Joly Y. *Physical Review B* **63** (2001), n° 12, 125120.

[Kan92] Kanashenko S., Chernikov V. *Journal of Nuclear Materials* **195** (1992), 260.

[Kho01] Khodja H., Berthoumieux E., Daudin L., Gallien J. *Nucl. Inst. And Meth. B* **181** (2001), 83.

[Koh65] Kohn W., Sham L. *Physical Review A* **140** (1965), n° 4, 1133.

[Kro31a] Kronig R.d.L. *Z. Physik* **70** (1931), n° 5-6. DOI :10.1007/BF01339581.

[Kro31b] Kronig R.d.L. *Z. Physik* **75** (1931), n° 3-4. DOI :10.1007/BF01341770.

[Kro31c] Kronig R.d.L. *Z. Physik* **75** (1931), n° 7-8. DOI :10.1007/BF01342238.

[Man07] Manova D., Mändl S., Neumann H., Rauschenbach B. *Surface and Coatings Technology* **201** (2007), 6686.

[Mar87] Marochov N., Perryman L., Goodhew P. *Journal of Nuclear Materials* **149** (1987), 296.

[Mar98] Margolin H. *Acta mater.* **46** (1998), n° 17, 6305.

[Mar00] Marlo M., Milman V. *Physical Review B* **62** (2000), n° 4, 2899.

[Mar08] Martin P., Garcia P., Carlot G., Sabathier C., Valot C., Nassif V., Proux O., Hazemann J.L. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **266** (2008), 2887.

[May08] Mayer M. SIMNRA® User's guide, 1997-2008. Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Boltzmannstr, Garching, Germany.

[Män90] Mändl M., Hoffmann H., Kücher P. *Journal of applied Physics* **68** (1990), n° 5, 2127.

[Mon76] Monkhorst H., Pack J. *Physical Review B* **13** (1976), n° 12, 5188.

[Mor02] Moriyama M., Kawazoe T., Tanaka M., Murakami M. *Thin solid films* **416** (2002), 136.

[NEA10] NEA. Base de données de l'Agence pour l'Energie Nucléaire (OCDE), 2010. `http://www.nea.fr`.

[New95] Newville M., Ravel B., Haskel D., Rehr J., Stern A., Yacoby Y. *Physica B* **208-209** (1995), n° 1-4, 154.

[Nic08] Nichols A., Aldama D., Verpelli M. *HANDBOOK OF NUCLEAR DATA FOR SAFEGUARDS : DATABASE EXTENSIONS, AUGUST 2008* (International Atomic Energy Agency, International Nuclear Data Committee, 2008). `http://www-nds.iaea.org`.

[Nog94] Nogita K., Une K. *Journal of Nuclear Science and Technology* **31** (1994), n° 9, 929.

[Ola76] Olander D. *Fundamentals aspects of nuclear reactor fuel elements* (Technical Information Center, Office of Public Affairs Energy Research and Development Administration, 1976).

[Par96] Park K.C., Kim K.B., Raaijmakers I., Ngan K. *Journal of applied Physics* **80** (1996), n° 10, 5674.

[Pel07] Pelletier M., Ravenet A., Chauvin N., Escleine J.M. *Clefs CEA* **55** (2007), 45.

[Pet96] Petit T. *Etude de la structure électronique des actinides et de leurs dioxydes. Application aux défauts ponctuels et aux gaz de fission dans le dioxyde d'uranium.* Thèse de doctorat, Ecole normale supérieure de Lyon, 1996.

[Phi85] Philibert J. *Diffusion et transport de matière dans les solides* (les editions de physique, 1985).

[Pie96] Pierson H. *Handbook of refractory carbides and nitrides : properties, characteristics, processing and applications* (Noyes Publications, 1996).

[Pri73] Price R. *Journal of Nuclear Materials* **48** (1973), 47.

[Pro05] Proux O., Biquard X., Lahera E., *et al. Physica Scripta* **T115** (2005), 970.

[Qia88] Qian G.X., Martin R., Chadi D. *Physical Review B* **38** (1988), n° 11, 7649.

[Rav05] Ravel B., Newville M. *Journal of Synchrotron Radiation* **12** (2005), n° 4, 537.

[Reh00] Rehr J., Albers R. *Reviews of Modern Physics* **72** (2000), 621.

[Reu03] Reuss P. *Précis de neutronique* (EDP sciences, 2003).

[Ros97] Rose M., Balogh A., Hahn H. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **127/128** (1997), 119.

[Rus04] Russias J. *Matériaux à base de carbures et nitrures, pour coupe et usure, obtenus à partir de poudres SHS.* Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2004.

[Rut03] Rutherford E., Soddy F. *Philosophical magazine* **5** (1903), n° 6, 576.

[Sea62] Sears D., Klug H. *Journal of chemical physics* **37** (1962), n° 12, 3002.

[Shi04] Shin Y.H., Shimogaki Y. *Science and Technology of Advanced Materials* **5** (2004), 399.

[SRI] Stopping and Range of Ions in Matter sofware. {http://www.srim.org}.

[Tes95] Tesmer J., Nastasi M. *Handbook of modern ion beam materials analysis* (Materials Research Society, 1995).

[Tri07] Tribet M. *Etude de l'effet de la radiolyse de l'eau sur la lixiviation de la zirconolite.* Thèse de doctorat, Institut de Physique Nucléaire de Lyon, Université Claude Bernard Lyon-1, 2007.

[Tse07] Tsetseris L., Kalfagiannis N., Logothetidis S., Pantelides S. *Physical Review B* **76** (2007), n° 22, 224107.

[Tse08] Tsetseris L., Kalfagiannis N., Logothetidis S., Pantelides S. *Physical Review B* **78** (2008), n° 9, 094111.

[Une00] Une K., Hirai M., Nogita K., Hosokawa T., Suzawa Y., Shimizu S., Etoh Y. *Journal of Nuclear Materials* **278** (2000), 54.

[VAS] VASP. Site internet de « Vienna Ab-initio Simulation Package ». http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/.

[Vas01] Vassen R., Stöver D. *Materials science and engineering A* **301** (2001), 59.

[Wan91] Wang Y., Perdew J. *Physical Review B* **43** (1991), n° 11, 8911.

[Wan01] Wang S., Tsai H., Sun S. *Journal of The Electrochemical Society* **148** (2001), C563.

[Wan07] Wang H., Araujo R., Swadener J., Wang Y., Zhang X., Fu E., Cagin T. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **261** (2007), 1162.

[Web90] Weber T., Bolse W., Lieb K. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **50** (1990), 95.

[Wes06] Westlén D., Wallenius J. *Nucl. Technol.* **154** (2006), 41.

[Xu99] Xu H., Zhou Z., Zhang C., Zhao G., Shi L. *Nucl. Inst. And Meth. B* **149** (1999), 390.

[Yun08] Yun Y., Kim H., Kim H., Park K. *Journal of Nuclear Materials* **378** (2008), 40.

Table des figures

I.1 Schéma de principe d'une centrale nucléaire de type REP 8
I.2 Section efficace de capture neutronique et de fission de l' ^{235}U en fonction de l'énergie du neutron incident [NEA10]. 9
I.3 Schéma du principe de fonctionnement du RNR-G [For02] 14
I.4 Sections efficaces de capture et de fission des noyaux ^{238}U et ^{239}Pu. . . . 15
I.5 Répartition en masse des produits de fission du $^{239}_{94}$Pu par des neutrons rapides 16
I.6 Géométries combustibles envisagés pour le RNR-G. 20
I.7 Diagramme de phase du nitrure de titane. 22
I.8 Structure cristalline de δ-TiN. 23
I.9 Schémas de croissance et de migration des bulles éloignées des surfaces libres. 25
I.10 Schémas de croissance et de migration des bulles proches du source de lacunes. 26
I.11 Représentations schématiques des trois modes de migration d'une bulle de gaz se déplaçant ici de droite à gauche 27

II.1 Description schématique du protocole 33
II.2 Description schématique des différentes étapes de frittage 35
II.3 Exemples de clichés de microscopie électronique à balayage des faciès de rupture et des surfaces polies des frittés 38
II.4 Profil expérimental et simulations du profil de concentration après implantation. 39
II.5 Effet du recuit de guérison sur les profils de concentration en profondeur du Xe. 42
II.6 Système à induction utilisé pour les traitements thermiques hautes températures. 43
II.7 Spectre « RBS » typique obtenu sur TiN tel qu'implanté en Xe et simulation SIMNRA de ce même spectre. 45
II.8 Schéma de principe de la simulation couche par couche effectuée avec le logiciel SIMNRA [May08]. 45
II.9 Diffusion, transport et relâchement d'une gaussienne. 47
II.10 Effet du fractionnement des recuits sur la migration thermique du xénon 51

II.11 Evolution typique des profils de concentration en Xe du lot 2 après un traitement thermique haute température. 52
II.12 Evolution du profil de concentration en Xe du lot 2 à 1600°C 54
II.13 Détermination des vitesses moyennes de transport et des coefficients de diffusion moyens à chaque température par régression linéaire des courbes cinétiques $Vt = f(t)$ et $Dt = f(t)$. 55
II.14 Comparaison de l'évolution simulée de la quantité théorique de xénon après transport et diffusion à la concentration totale expérimentale. 56
II.15 Evolution des profils de concentration en Xe du lot 2 après 3 heures de traitements thermiques 57
II.16 Diagramme d'Arrhénius de la diffusion en fonction de la température, mesuré sur le lot 2. 59
II.17 Diagramme d'Arrhénius du transport en fonction de la température, mesuré sur le lot 2. 60
II.18 Diagramme d'Arrhénius de la diffusion et ajustement exponentiel du transport en fonction de la température, mesurés sur les lots 1 et 2. 62
II.19 Diagramme d'Arrhénius de la diffusion et ajustement exponentiel du transport en fonction de la température, mesurés sur les lots 1 et 2. 63

III.1 Distribution latérale de concentration en Xe après 5 heures à 1500°C mesurée sur le lot 2. 71
III.2 Profils de concentration en Xe des zones analysées en micro-sonde. 72
III.3 Distribution latérale de concentration en oxygène après 5 heures à 1500°C mesurée sur le lot 2. 74
III.4 Exemples de clichés MEB de la surface d'échantillons du lot 2 après 5 heures à 1500°C 75
III.5 Spectre typique obtenu avec des deutons de 1,9 MeV, sur un échantillon de TiN implanté en xénon après 5 heures à 1500°C 76
III.6 Fonctions d'excitation des réactions nucléaires résonantes $^{16}O(\alpha,\alpha')^{16}O$, $^{12}C(\alpha,\alpha')^{12}C$, $^{14}N(\alpha,\alpha')^{14}N$ et $^{14}N(\alpha,p)^{17}O$ pour un angle proche de 170° sur une gamme d'énergie allant de 5,7 à 7,6 MeV. 78
III.7 Spectre ($^4He^+$ de 7,5 MeV) expérimental typique. 79
III.8 Profils de concentration en oxygène en fonction de la profondeur obtenus pour les 3 lots tels qu'implantés. 81
III.9 Profils de concentration en oxygène en fonction de la profondeur obtenus pour les 3 lots après 15 heures à 1300°C. 81
III.10 Comparaison des clichés MEB des surfaces non implantées d'un échantillon du lot 2 demi-implanté. 82
III.11 Comparaison des clichés MEB des surfaces non implantées du lot 1 et du lot 3 après 1 heure à 1500°C. 83
III.12 Profils de concentration en Xe et en O de deux échantillons du lot 1 après 1 heure à 1500°C et clichés MEB des surfaces de ces échantillons. 85

III.13 Cliché MEB de l'état de surface et exemple de figure de diffraction obtenue sur un échantillon analysé en diffraction d'électrons rétrodiffusés. 86
III.14 Cliché MEB de la surface d'un échantillon du lot 2 après 10 heures à 1000°C en comparaison avec la cartographie « EBSD » de la zone correspondante obtenue avant tout traitement 87

IV.1 Spectre d'absorption X obtenue lors de cette étude par détection de fluorescence au seuil K du xénon, à une température de 15K (cryostat He) . . 93
IV.2 Représentation schématique des interférences entre l'onde de l'électron émis et les ondes rétrodiffusées par les premiers voisins, responsables des oscillations de Kronig. 95
IV.3 Représentation schématique des éléments optiques principaux de la ligne FAME. 97
IV.4 Photographie du dispositif expérimental comportant un cryostat He et un détecteur Ge de 30 éléments utilisé lors de l'expérience SAX 98
IV.5 Etapes du traitement des spectres d'absorption expérimentaux 100
IV.6 Comparaison des spectres XANES expérimentaux des échantillons du lot 2, implantés à 10^{17} cm^{-2}. 103
IV.7 Comparaison des spectres XANES expérimentaux des échantillons des lots 1 et 3, implantés à 10^{17} cm^{-2}. 104
IV.8 Comparaison d'un spectre « *XANES* » simulée par FDMNES à un spectre expérimental. 105
IV.9 Détermination et évolution des positions de l'épaulement et des oscillations des spectres « *XANES* » simulés avec le code FDMNES pour différents paramètre de maille du cristal de Xe. 107
IV.10 Comparaison des spectres « *XANES* » expérimentaux, obtenus sur les échantillons du lot 2, implantés à 10^{16} cm^{-2} et à 10^{17} cm^{-2}. 109
IV.11 Evolution des spectres « *EXAFS* » des échantillons du lot 2 au cours des différents traitements thermiques 110
IV.12 Evolution des spectres « *EXAFS* » des lots 1 et 3 au cours des différents traitements thermiques 111
IV.13 Image MET et représentation schématique d'une lame de microscopie électronique en coupe transverse telle que fabriquée au cours de cette étude. 114
IV.14 Réseau de bulles interconnectées observé en champ clair sur une coupe transverse d'un échantillon du lot 2 implanté à 10^{17} cm^{-2} après 3 heures à 1300°C. 116
IV.15 Comparaison des signaux élémentaires du titane, de l'azote et du Xe extraits des spectres « *EDS* » obtenus sur un échantillon du lot 2 implanté à 10^{17} cm^{-2} après 3 heures à 1300°C. 116
IV.16 Bulles de xénon observées en champ clair sur une coupe transverse d'un échantillon du lot 2 implanté à 10^{17} cm^{-2} après 3 heures à 1300°C. 117

IV.17 Evolution des profils de concentration en xénon du lot 2 implanté à 10^{17} cm^{-2} obtenus par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford après traitement thermique. 117
IV.18 Formation de bulles de xénon et interconnexion des bulles après 1 heure à 1500°C observée sur le lot 2 implanté à 10^{17} cm^{-2}. 118
IV.19 Images MET en champ clair et en champ sombre du lot 3 tel qu'implanté à 10^{17} cm^{-2}. 119
IV.20 Comparaison des signaux élémentaires du titane, de l'azote et du Xe extraits des spectres « *EDS* » obtenus sur un échantillon du lot 3 tel qu'implanté à 10^{17} cm^{-2}. 120
IV.21 Images MET en champ clair et en champ sombre du lot 3 implanté à 10^{17} cm^{-2} après 10 heures à 1000°C. 121
IV.22 Evolution des profils de concentration en xénon du lot 3 implanté à 10^{17} cm^{-2} obtenus par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford. 122
IV.23 Images MET en champ clair et en champ sombre du lot 3 implanté à 10^{17} cm^{-2} après 1 heure à 1600°C. 123
IV.24 Bulles de xénon après 1 heure à 1500°C observée en champ sombre (« *HAADF-STEM* ») sur le lot 2 implanté à 5×10^{15} cm^{-2}. 124

V.1 Comparaison schématique des approximations locale et non locale. 134
V.2 Exemple de construction d'une maille de Wigner-Seitz à deux dimensions. 135
V.3 Optimisation du nombre de points k 138
V.4 Optimisation de l'énergie de coupure 138
V.5 Représentation schématique de la construction de supercellules. 140
V.6 Optimisation du nombre d'atome dans la maille initiale 140
V.7 Ajustement par l'équation d'état de Birch-Murnaghan 145
V.8 Densité d'état électronique de TiN 147
V.9 Densité locale d'états électroniques rapportée pour chaque orbitale électronique s, p et d en polarisation de spin. 147
V.10 Représentations schématiques dans une maille contenant 8 atomes des défauts ponctuels étudiés. 149
V.11 Densité électronique du cristal de TiN contenant un défaut de type « dumbell » d'azote. 151
V.12 Densité électronique de la molécule d'azote isolée dans une boîte cubique de 2 nm de côté. 152
V.13 Représentations schématiques des sites d'incorporation du xénon dans une maille contenant 8 atomes 153
V.14 Densité électronique du cristal de TiN contenant un atome de Xe en position tétraédrique 155

VI.1 Détermination de l'intensité de la force de transport par application de l'équation de Nernst-Einstein, dans le cas du lot 2. 165
2 Schéma de principe de la diffusion élastique. 171

Liste des tableaux

I.1 Comparaison des principaux noyaux modérateurs 10
I.2 Comparaison des principaux matériaux modérateurs 10
I.3 Les six concepts retenus par le Forum GenIV [For02]. 12
I.4 Principaux produits de fission du ^{239}Pu par neutrons rapides [Nic08]. . . 17
I.5 Caractéristiques de différents matériaux combustibles [Pel07]. 18
I.6 Principales propriétés mécaniques, physiques et thermiques des nitrures et carbures envisagés comme matrice inerte 21
I.7 Phases et structures connues de TiN 23

II.1 Protocole d'élaboration des différents lots de TiN. 34
II.2 Données du fournisseur sur les poudres de TiN employées. 36
II.3 Caractéristiques des différents lots synthétisés au cours de cette étude. . . 37
II.4 Grandeurs physiques associées aux implantations simulées et mesurées. . 40
II.5 Pulvérisation simulée avec SRIM-08 41
II.6 Traitements thermiques appliqués aux échantillons implantés à 5×10^{15} cm^{-2}. 43
II.7 Vitesses de transports extraites après traitements thermiques à 1600°C sur les échantillons du lot 2, pour des durées de recuit de 1 à 3 heures. . . 56
II.8 Vitesses moyennes et coefficients de diffusion moyens du lot 2 58
II.9 Energie d'activation et facteurs pré-exponentiel de la diffusion du Xe mesuré sur le lot 2. 58
II.10 Pseudo-énergie d'activation » et facteurs pré-exponentiel du transport du Xe mesurés sur le lot 2. 59
II.11 Vitesses moyennes de transport et coefficients de diffusion moyens, mesurés sur l'ensemble des lots 61

IV.1 Echantillons employés au cours de l'expérience d'absorption X 99
IV.2 Positions des pics mesurées par rapport au seuil K du Xe d'énergie E_0 à partir des spectres « *XANES* » simulés et expérimentaux. 108
IV.3 Résultats des ajustements effectués sur les spectres EXAFS des échantillons implantés à 10^{17} cm-2. 112

V.1 Energies atomiques de référence calculées lors de cette étude. 143

V.2 Module de compressibilité et paramètre de maille déterminés lors de cette étude et indiqués dans la littérature. L'écart à l'expérience est également reporté. 145
V.3 Enthalpies de formation du cristal de TiN obtenues à partir d'une maille contenant 8 atomes de positions fixes. 146
V.4 Energies de formation des défauts ponctuels étudiés 150
V.5 Energies d'incorporation du Xe dans les sites d'accueil de TiN testés . . . 154