



**HAL**  
open science

# Modifications structurales de spinelles sous irradiation

Alexis Quentin

► **To cite this version:**

Alexis Quentin. Modifications structurales de spinelles sous irradiation. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Caen, 2010. Français. NNT: . tel-00549397

**HAL Id: tel-00549397**

**<https://theses.hal.science/tel-00549397>**

Submitted on 21 Dec 2010

**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.



Université de Caen  
Basse-Normandie

**UNIVERSITE de CAEN BASSE-NORMANDIE**

**U.F.R des Sciences**

**Ecole Doctorale SIMEM**



**THESE**

Présentée par

**Mr Alexis QUENTIN**

et soutenue

le 9 décembre 2010

En vue de l'obtention du

**DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN**

Spécialité : Milieux denses, Matériaux et Composants

**Arrêté du 07 Août 2006**

## **Modifications structurales de spinelles sous irradiation**



### **MEMBRES du JURY**

**Mr. Rolly Gaboriaud, Professeur des Universités – Poitiers (Président du Jury et rapporteur)**

**Mr. Thierry Allard, Chargé de recherches CNRS – Paris (rapporteur)**

**Mr. Wilfrid Prellier, Directeur de recherches CNRS – Caen**

**Mr. David Simeone, Ingénieur CEA – Saclay**

**Mme. Isabelle Monnet, Ingénieur CEA – Caen**

**Mr. Serge Bouffard, Directeur de recherches CEA – Caen (directeur de thèse)**



# Remerciements

---

Salut à toi lecteur, ou lectrice, ou tout autre être vivant sachant lire, qui vient t'aventurer, à tes risques et périls je te préviens, dans ces quelques pages. Avant de passer au contenu scientifique, tu devras d'abord lire ces remerciements, car ils te permettront de comprendre comment j'en suis arrivé jusqu'ici, et grâce à qui j'y suis arrivé, et donc les personnes (et la liste est longue !) qui devront être louées pour leur participation à ce travail, bien qu'elles ne fussent peut-être pas directement impliquées dans les expériences.

Avant toute chose, je souhaite remercier Jean-Yves Chesnel, qui est celui-ci grâce à qui j'ai eu connaissance des activités portant sur les matériaux sous irradiations au sein du CIMAP (qui s'appelait encore à l'époque le CIRIL avant sa fusion avec le SIFCOM un matin de janvier 2008) lors de rencontres organisées au GANIL pour présenter les sujets de thèse disponibles pour la rentrée suivante. Alors que je traçais tranquillement ma route, il a su enlever les œillères que j'avais pour me montrer qu'on pouvait faire plein de choses bien avec les ions sans pour autant que ça soit de la physique nucléaire. C'est à la suite de cette rencontre que j'ai fait la connaissance d'Isabelle Monnet.

Ce travail est le résultat d'années d'enseignements et d'études, et je souhaite donc remercier ceux qui y ont contribué, en commençant par messieurs Frédéric Bruneau (un des tous meilleurs enseignants en physique qu'il m'ait été donné de côtoyer) et François Lachaux (un des tous meilleurs enseignants en mathématique qu'il m'ait été donné de côtoyer), professeurs en prépa au lycée Grignard, qui ont eu une très grande influence sur les choix que j'ai pu faire par la suite. De mon périple Caennais, je veux remercier Bernard Tamain (dont j'ai eu l'immense privilège de suivre les cours), Gilles Ban, Olivier Juillet ou encore Jean-Luc Lecouey.

Je souhaite remercier également tous les membres du jury qui ont accepté de lire ce manuscrit : Thierry Allard d'avoir accepté la dure tâche de rapporteur, Rolly Gaboriaud d'avoir en plus accepté de présider le jury, Wilfrid Prellier et David Simeone, bien que ce dernier ait du se battre avec les éléments qui ont désespérément tenté de l'en dissuader.



D'abord tutrice de stage avant de devenir correspondante CEA de ma thèse, ou comme je la nommais plus souvent ma cheffe, elle a été celle qui m'a guidé dans ce travail de recherche. Je considère qu'elle a au moins autant de mérite que moi, si ce n'est plus, concernant les 3 années et demi que j'ai passé au CIMAP car, en plus du travail scientifique qu'elle a accompli, elle a su me former et m'inculquer une culture « matériaux », à moi qui ne connaissait pour ainsi dire rien à la physique des matériaux, et a eu l'immense mérite de me supporter, ce qui n'est pas peu dire. Je la remercie également pour la confiance qu'elle m'a accordée, et l'autonomie qu'elle m'a laissée dans ce travail.

Point de thèse sans directeur de thèse, et donc je tiens à remercier chaudement Serge Bouffard qui a su accomplir cette tâche avec brio, en dépit d'un emploi du temps très très chargé. Qu'il sache que ses conseils, ses directives et ses idées sont pour beaucoup dans l'accomplissement de ce travail.

Il ne faut surtout pas oublier un certain nombre de personnes du CIMAP sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour. Je tiens donc à remercier pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter : Toaimmu Madi (Mr support technique d'IRRSUD), Francis Levesque (Mr support informatique), Mmes Linda de Baeremaker, Christiane Malot, Nicolle Chasle et Delphine Hasley (Mmes support administratif et Mmes réponses à toutes mes questions idiotes sur les diverses procédures en vigueur). Sans oublier tout le reste de l'équipe technique du CIMAP.

Cette thèse ne s'est pas faite toute seule, dans le sens où nous avons travaillé avec des personnes extérieures au CIMAP, et il y en a quelques unes qui méritent d'être citées. En premier lieu Laurence Hervé, du CRISMAT, sans qui je n'aurais pas pu avoir suffisamment d'échantillons à irradier. Après les avoir irradié, il a bien fallu les analyser ; et du fait de l'extrême minutie que semblait apporter l'ASN au diffractomètre présent sur IRRSUD, il a fallu en utiliser un autre, et c'est là qu'intervient l'équipe mixte Matériaux Fonctionnels pour l'Energie (équipe mixte CEA-Centrale Paris) et en particulier Dominique Gosset, qui a su faire avec des échantillons aux formes hautement improbables, et obtenir des données exploitables. Je souhaite aussi le remercier pour tous ses conseils et ses idées concernant l'analyse de mes résultats. Une autre personne importante de cette équipe que je tiens à remercier, avec qui j'ai eu régulièrement l'occasion de parler transitions de phases est David Simeone (seconde citation, la classe !), qui a en outre d'excellents goûts en matières de chaussettes (et c'est un compliment rarissime venant de moi). Sans oublier bien sûr Guido Baldinozzi, Laurence Luneville et Suzy Surblé.

Je dois avouer que ces trois années passées au CIMAP l'ont été dans une excellente ambiance, et je tiens donc à remercier tous ceux qui y ont contribué, en particulier Henni, Brigitte, Henning, Marcel, Benoit, Laurence, Eric, Emmanuel, Clara, Amine, Chef Kekos (seconde citation, la classe !), Philippe (les deux), Xavier, Hermann, Julie, Marie-Pierre, Magali, ...

Un merci spécial à tous les autres thésards, en pensant bien fort à ceux qui soutiendront dans les mois ou années à venir (vous allez y arriver, courage), à ceux qui soutiennent dans les mêmes temps, en particulier Célia que j'ai eu la chance de côtoyer depuis nos études d'ingénieurs à l'ENSICAEN, et à ceux qui ont soutenu avant, avec une pensée spéciale pour ceux qui ont réussi à partager leur bureau avec moi, qu'ils en soient félicités : Muriel (recordwoman de la discipline), David et Ziad. Un grand merci également aux ensicaennais (thésards ou pas) du CIMAP qui m'ont accueilli dans leurs locaux pour la fin de ma thèse.

Durant ma dernière année de thèse, j'ai eu la chance de pouvoir enseigner. Je souhaite donc remercier Thierry Despierres de m'avoir offert l'opportunité de la faire. Je tiens aussi à remercier Rosine Coq-Germanicus, en qui j'ai pu trouver une oreille attentive, et qui a toujours su gérer les petits imprévus d'emploi du temps. Je souhaite aussi féliciter tous mes petits GC-GP d'avoir pu me supporter sans (trop) se plaindre, et m'avoir permis également de m'améliorer. Ce serait trop long de citer tous les noms (une cinquantaine ça commence à faire), mais sachez que je ne vous oublie pas. Une petite mention néanmoins pour les quelques anciens avec qui j'ai pu faire connaissance, Laura, Camomille, Pessin, Zazou, Justine et consorts.

Tu l'auras compris cher lecteur/rice, me côtoyer au jour le jour n'est pas une sinécure. Il faut donc remercier mes amis qui le font même en dehors du boulot (et volontairement en plus), à commencer par ceux qui le font le plus souvent, Vanessa, Thomas, François, Christophe (alias Cochonnou, alias Kekos 1), Damien, Justin, sans oublier pêle-mêle Natalie, Charlotte, Jonathan, Delphine (et nos soirées au mambo), Binôme (bientôt ce sera ton tour), Christophe, Hélène, J-M, Eric et tous mes potes anciens de l'ENSI, Marc-O, et aussi à tous ceux que j'ai pu oublier.

Une dernière chose à ne pas oublier, surtout quand on est en thèse, ce sont les moments « d'évasions intellectuelles » (c'est-à-dire ne surtout pas penser à la nuit de manip

qui nous attend, ou à la rédaction qui n'avance pas ...) et dans ces moments là il est appréciable de pouvoir s'évader intellectuellement. Je tiens donc à remercier (qu'ils soient fictifs ou réels) pour ces moments de tranquillité : Boris Akounine, Donatello, Denny Crane, Eraste Fandorine, Franck Thilliez, Olivier Descosses, Michelangelo, James Bond, Eric Giacometti, Barney Stinson, Sheldon Cooper, Jacques Ravenne, Leonardo, Robert Zemeckis, Batman, Alan Shore, Roger Rabbit, mon oncle Charlie, Raphaël, Blizzard Entertainment, Henri Loevenbruck, Christopher Nolan, les lapins crétins, Harry Potter, McFly et MUSE.

Et pour finir, un grand merci à ceux qui sont venus à ma soutenance (sans oublier celui qui n'a pas pu venir), à ma famille et en particulier à mes parents, pour leur soutien, et sans qui je ne serais pas là !!

**Bonne lecture !!**

# Sommaire

---

Introduction.....	11
Références.....	14
Chapitre premier : Prolégomènes .....	16
1    Interactions Ion-matière .....	16
1.1    Ralentissement des ions dans la matière – pouvoir d’arrêt des ions.....	16
1.1.1    Collisions élastiques.....	16
1.1.2    Collisions inélastiques.....	17
1.2    Création de défauts par collisions nucléaires.....	19
1.3    Création de défauts par excitations électroniques intenses.....	20
1.3.1    Modèle de l’explosion Coulombienne.....	21
1.3.2    Modèle de la pointe Thermique.....	21
2    La structure spinelle .....	22
2.1    Le paramètre d’inversion .....	23
2.2    Le paramètre anionique .....	24
3    Résultats antérieurs concernant le comportement sous irradiation de cette famille de matériaux .....	25
3.1    Spinelle $MgAl_2O_4$ .....	25
3.1.1    Irradiations dans le régime nucléaire (ion de basse énergie, neutrons).....	25
3.1.2    Irradiations dans le régime électronique (ions de haute énergie).....	30
3.2 $ZnAl_2O_4$ .....	35
3.3    Les spinelles magnétiques.....	37
Références.....	39
Chapitre second : La caisse à outils.....	44
1.    Diffraction des Rayons X .....	44

1.1.	Rappels .....	44
1.2.	Incidence Rasante.....	48
1.3.	Affinement Rietveld .....	49
1.4.	Appareil utilisé.....	51
2.	Microscopie Electronique en Transmission .....	54
2.1.	Principe.....	54
2.2.	Appareil utilisé.....	55
2.3.	Préparation des échantillons.....	55
3.	Spectroscopie d'absorption optique.....	57
3.1.	Principe et description .....	57
3.2.	Apports .....	59
4.	Matériaux étudiés et conditions d'irradiation .....	59
4.1.	Synthèse des matériaux .....	59
4.2.	Irradiations réalisées .....	60
	Références.....	66
Chapitre troisième : Amorphisation sous irradiation.....		67
1	Première estimation du seuil d'amorphisation à température ambiante.....	67
2	Affinement du seuil en pouvoir d'arrêt.....	70
3	Etude du processus d'amorphisation à température ambiante par microscopie électronique en transmission.....	72
4	Etude du processus d'amorphisation à température ambiante par diffraction des rayons X.....	78
5	Effets du pouvoir d'arrêt sur l'amorphisation.....	82
6	Effets de la température sur l'amorphisation.....	88
	Références :.....	91
Chapitre quatrième : Modifications de la partie cristalline sous irradiations .....		92
1	Inversion cationique .....	93

1.1	Influence du pouvoir d'arrêt .....	94
1.2	Influence de la température.....	98
2	Evolution des autres paramètres structuraux .....	100
	Références :.....	108
Chapitre cinquième : Discussion .....		110
1	Discussion sur l'amorphisation .....	110
1.1	Comparaison du seuil d'amorphisation en pouvoir d'arrêt électronique avec les données de la littérature.....	111
1.2	Cinétique d'amorphisation, effet du pouvoir d'arrêt et de la température sur cette évolution.....	115
1.3	Nanostructuration .....	116
1.4	Comparaison avec d'autres composés de structures spinelles.....	121
1.5	Comparaison avec la basse énergie .....	122
1.6	Conclusion .....	123
2	Discussion sur l'inversion .....	124
2.1	Influence du pouvoir d'arrêt et de la température .....	124
2.2	Lien entre l'amorphisation et l'inversion .....	126
2.3	Discussion en considérant que les seuils en pouvoir d'arrêt sont égaux et liés .....	127
2.4	Discussion en supposant que les seuils en pouvoir d'arrêt sont différents pour les deux mécanismes.....	131
	Références :.....	133
Conclusion .....		135
Annexe 1 : Pouvoir d'arrêt effectif.....		138
1	Modèle .....	138
2	Application dans le cas de nos irradiations.....	140
	Références.....	145
Annexe 2 : Utilisation du modèle de la pointe thermique pour $ZnAl_2O_4$ .....		146
	Références.....	152
Annexe 3 : Code de simulation Monte Carlo d'impact dans $ZnAl_2O_4$ .....		153

Annexe 4 : Défauts ponctuels dans $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .....	156
1 Comparaison des différentes irradiations.....	157
2 Expérience d'absorption optique in situ sur irradiation à température cryogénique 161	
3 Etude des cinétique de recuit .....	162
Références :.....	165

# Introduction

---

L'industrie nucléaire civile, pour la production d'électricité, s'est mise en place en France dans les années 1950 et 1960. Elle est progressivement devenue la principale source de production d'électricité. Le nucléaire couvrait, en 2009, 75,2 % de la production française d'électricité. Le choix du site de Cadarache pour le projet ITER sur la fusion nucléaire et la décision de construire un nouveau réacteur nucléaire à Flamanville montrent que la France reste attachée au développement du nucléaire civil. Un des enjeux majeurs du développement de cette industrie reste cependant son acceptation par le public, en particulier sur le problème de la gestion des déchets nucléaires.

Suite à la difficulté de l'ANDRA (Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) à trouver un site pour l'implantation d'un laboratoire de recherches souterrain visant à conserver les déchets à durée de vie très longue, le gouvernement a promulgué un moratoire d'un an en 1990 et a missionné Christian Bataille pour revoir le dispositif de choix du lieu. Cela conduit à la promulgation de la loi n° 91-1381, plus connue sous le nom de loi Bataille. Cette loi trace les contours d'un programme de recherche à réaliser pendant quinze ans et demande qu'un rapport global d'évaluation de ces recherches soit remis au parlement en 2006. Trois axes de recherche pour la gestion des déchets radioactifs ont été définis:

- axe 1 : séparation poussée et transmutation
- axe 2 : stockage réversible ou irréversible en couches géologiques profondes
- axe 3 : entreposage longue durée en surface

Un rapport a été remis au parlement et la loi de 1991 a été prolongée par la loi n° 2006-739 du 28 juin 2006.

La transmutation consiste à éliminer les radionucléides à vie longue (les actinides et certains produits de fission) en transformant leur noyau en noyaux non radioactifs, à période radioactive plus courte ou présentant une radio toxicité moindre. La faisabilité de la transmutation en réacteur a été prouvée pour les actinides et les produits de fission à vie longue sélectionnés ( $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{129}\text{I}$ ). Cependant, le choix des matériaux qui serviront de matrices aux actinides ou produits de fission n'est pas arrêté. Ceux-ci doivent avoir plusieurs



propriétés : une faible section efficace de captures neutronique, une bonne conductibilité thermique, et la capacité de confiner les éléments radioactifs incorporés. C'est dans ce cadre que se situe mon travail de thèse.

Parmi les matériaux susceptibles de servir de matrice, le spinelle  $MgAl_2O_4$  a été beaucoup étudié. Ces études ont montré que ce spinelle est, sous irradiation, le siège de modifications structurales influant sur ses propriétés physiques et mécaniques [1,2]. Il a été également montré que ce matériau s'amorphisait [3], sans pour autant que cette amorphisation soit décrite en détails. A ce jour, ce matériau ne constitue plus la solution de référence pour les matrices d'incinération. Il reste cependant un matériau « école » pour l'étude des mécanismes d'endommagement sous irradiation.

Le Service de Recherches Métallurgiques Appliquées (SRMA), au CEA de Saclay, a mis en place il y a quelques années un dispositif permettant l'étude par diffraction des rayons X en incidence rasante des matériaux irradiés [4]. En effet, les matériaux irradiés aux ions lourds ne sont modifiés que sur une profondeur de quelques centaines de nanomètres ou de quelques microns. L'incidence rasante est donc nécessaire si on souhaite n'étudier que les modifications dues à l'irradiation. Ce dispositif a permis d'étudier le  $MgAl_2O_4$  lors d'irradiation avec des ions de basses énergies. Comme il est difficile de distinguer la position des atomes de magnésium de celle des atomes d'aluminium par diffraction des rayons X, d'autres composés de structures spinelles ont également été étudiés. Le SRMA a ainsi collaboré avec le CEA Cadarache, dans le cadre de la thèse de Catherine Dodane, pour étudier par diffraction des rayons X les modifications induites par des particules de fortes énergies dans  $MgAl_2O_4$  mais aussi dans  $ZnAl_2O_4$ . Ce travail a montré que le composé de structure spinelle  $ZnAl_2O_4$  subit une inversion des cations ainsi qu'une amorphisation [5]. Cette première étude a montré que le paramètre d'inversion évoluait comme le carré du pouvoir d'arrêt des ions, correspondant à un mécanisme qui reste à définir. La cinétique d'amorphisation et son lien éventuel avec l'inversion n'ont pas été étudiés.

Le but de mon travail de thèse est de compléter ces résultats sur le  $ZnAl_2O_4$  afin de déterminer quels sont les paramètres qui régissent les modifications structurales induites par les irradiations avec des particules de fortes énergies cinétiques sur ce matériau, que ce soit l'inversion cationique ou l'amorphisation.

Cette thèse est divisée en 5 chapitres. Le chapitre premier présentera les bases de l'interaction ion-matériau et les deux régimes d'endommagement de la matière, le régime nucléaire et le régime électronique. La structure spinelle sera décrite. Il y sera question également des précédents résultats concernant l'effet d'irradiations sur différents composés de structures spinelles, comme  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , ou  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ .

Le deuxième chapitre s'attachera plus à l'aspect expérimental, en présentant les différentes techniques utilisées, la diffraction des rayons X en incidence rasante, l'analyse Rietveld –utilisée afin d'obtenir plus d'informations sur la microstructure du matériau, la microscopie électronique en transmission, et la spectroscopie d'absorption optique. La diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission sont abordées en tant que deux techniques complémentaires, la première donnant des informations globales, et la seconde des informations plus locales. Il y sera également présenté toutes les expériences d'irradiations.

Les deux chapitres suivants présentent les résultats obtenus. Le troisième chapitre traitera de l'amorphisation, des conditions dans lesquelles elle se produit, des processus qui la gouvernent, ainsi que de l'effet du pouvoir d'arrêt et de la température d'irradiation sur celle-ci. Le quatrième chapitre sera, quant à lui, centré sur les modifications de la fraction cristalline du matériau : l'inversion cationique, les modifications du paramètre de maille et du paramètre anionique. L'influence du pouvoir d'arrêt et de la température d'irradiation sera également présentée.

Dans le cinquième chapitre, les résultats des chapitres précédents seront discutés avec les résultats présentés au chapitre premier et confrontés aux différents modèles existants.

## Références

- [1] D. Simeone, D. Gosset, J. of Nucl. Mat. 300 (2002), 151.
- [2] R. Davanathan, K. Sickafus, N. Yu, M. Nastasi, Phil. Mag. Lett. 76(18) (1995), 155.
- [3] K. Sickafus, N. Yu, M. Nastasi, J. of Nucl. Mat. 304(2002), 237
- [4] D. Simeone, D. Gosset, J-L Béchade, Rapport CEA-R-5975
- [5] C. Thiriet-Dodane, Thèse de doctorat, Université Paris XI, 2002



# Chapitre premier : Prolégomènes

---

## 1 Interactions Ion-matière

### 1.1 Ralentissement des ions dans la matière – pouvoir d'arrêt des ions

Lors du passage d'un ion dans un matériau, celui-ci est ralenti. La perte d'énergie cinétique est la conséquence des interactions de l'ion avec le matériau, qui sont au nombre de deux :

- Les collisions élastiques, appelées aussi collisions nucléaires, qui sont dominantes à basse vitesse et qui font intervenir les noyaux de la cible.
- Les collisions inélastiques, appelées aussi excitations électroniques, qui sont dominantes à haute vitesse et qui font intervenir les électrons de la cible.

#### 1.1.1 Collisions élastiques

La collision avec les noyaux se traite avec les règles de la mécanique classique, le rôle des électrons se limitant dans ce cas à un écrantage de la force répulsive coulombienne entre le projectile et le noyau de la cible. La forme générale du potentiel d'interaction entre le projectile (numéro atomique  $Z_1$ ) et la cible (numéro atomique  $Z_2$ ) est

$$U(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R} \varphi(R/a),$$
 avec  $a$  le rayon d'écran et  $\varphi$  la fonction d'écrantage. Cette fonction

d'écran dépend de la vitesse de l'ion. Deux cas extrêmes se présentent :

- Dans le cas d'un ion léger dont la vitesse est grande par rapport à la vitesse orbitale de ses électrons, on peut considérer qu'à faible paramètre d'impact l'interaction est purement coulombienne.

$$U(R) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{R}$$

- Dans le cas d'un projectile de très faible énergie cinétique, l'approximation la plus simple est celle des sphères dures ( $U(R)=\infty$  pour  $R < R_0$  et  $U(R)=0$  pour  $R > R_0$ ).

Entre ces deux situations extrêmes, la connaissance de  $\phi(R/a)$  est nécessaire. En général on utilise l'approche semi classique basée sur le modèle statistique de Thomas Fermi de l'atome et certaines approximations proposées par Lindhard [1]. Le logiciel SRIM, que nous avons utilisé pour calculer les pouvoirs d'arrêt utilise une fonction d'écrantage empirique issue de la compilation d'un grand nombre de résultats expérimentaux.

La connaissance de ce potentiel d'interaction permet de déterminer les sections efficaces différentielles d'interaction entre le projectile et la cible associées à un transfert d'énergie donné lors d'une collision.

On peut ensuite définir le pouvoir d'arrêt nucléaire qui est la valeur moyenne d'énergie perdue par le projectile sur une distance donnée (l'unité utilisée est souvent le keV/nm).

### 1.1.2 Collisions inélastiques

Dans les collisions inélastiques, il y a au cours de l'interaction modification de l'énergie interne de l'ion projectile ou de l'atome cible. La description est plus compliquée que dans le cas des collisions élastiques car on se retrouve avec une collision à N corps avec plusieurs processus possibles selon la vitesse de l'ion (capture électronique, excitation, ionisation). Généralement on sépare en trois domaines de vitesses :

- Pour des projectiles de grande vitesse ( $V \gg Z_1^{2/3} V_0$  et  $V \gg Z_2^{2/3} V_0$ , avec  $V_0$  la vitesse de Bohr) on peut considérer que la perte d'énergie résulte de collisions élastiques entre les électrons du solide dans l'approximation coulombienne en considérant que l'ion est totalement épluché. L'expression du pouvoir d'arrêt dans ce domaine a été établi par Bohr [2]. Une formule plus complète prenant en compte les effets relativistes, les corrections de densité et les corrections de couches a été proposée par Bethe et Bloch [3]. Elle permet

d'étendre cette description pour des vitesses relativistes et des vitesses plus basses (jusqu'à des vitesses de l'ordre des vitesses orbitales des électrons profonds). Pour les ions non relativistes le pouvoir d'arrêt varie comme  $\frac{\ln E}{E}$ .

- Dans le domaine des vitesses intermédiaires l'ion n'est plus totalement épluché, on remplace alors  $Z_1$  par la charge effective de l'ion  $Z_1^*$  dans la formule de Bethe. La détermination de la charge effective se fait généralement par comparaison avec des résultats expérimentaux (comparaison entre le pouvoir d'arrêt de l'ion et celui d'un proton de même vitesse).
- Dans le domaine des basses vitesses la durée d'interaction devient grande par rapport à la période de révolution des électrons autour de l'atome, il ne peut donc plus être considéré comme libre et on a la formation d'une quasi molécule. Firsov [4] et Lindhard et Sharff [5] ont proposé des expressions approchées du pouvoir d'arrêt dans cette gamme de vitesse. Dans ce domaine, le pouvoir d'arrêt est proportionnel à la vitesse de l'ion.

On peut voir sur la figure 1 un exemple de résultat de simulation de SRIM (basé sur ces approximations) [6] montrant les pouvoirs d'arrêt nucléaires ( $S_n$ ) et électroniques ( $S_e$ ) en fonction de l'énergie pour un ion Xe dans  $ZnAl_2O_4$ .

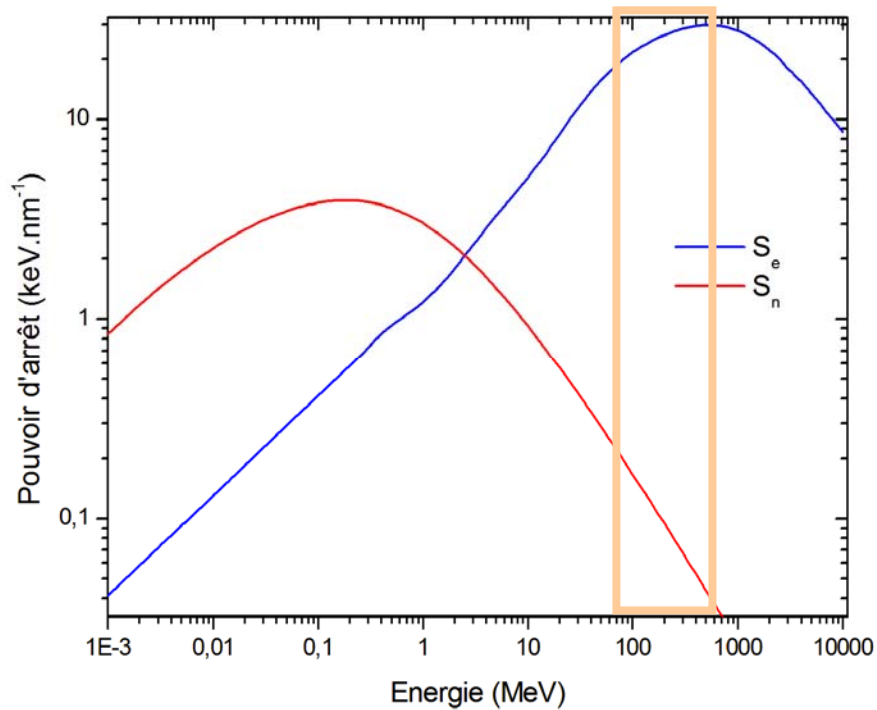


Figure 1 : Pouvoirs d'arrêt électroniques et nucléaires d'un ion Xe dans  $ZnAl_2O_4$ . L'encadré indique la gamme d'énergie utilisée au cours de ce travail, pour laquelle l'interaction électronique est largement dominante.

## 1.2 Création de défauts par collisions nucléaires

La création de défauts par collisions nucléaires est prépondérante dans le domaine des basses énergies. Pour déplacer durablement un atome de son site il faut lui fournir une énergie supérieure à l'énergie seuil de déplacement  $E_s$  (20-80 eV). En fonction de l'énergie incidente, il y aura trois cas de figures, selon la valeur de l'énergie  $T$  transférée au noyau cible, comparée à l'énergie seuil de déplacement  $E_s$  :

- $T < E_s$  : le noyau cible n'est pas déplacé, l'énergie est transmise au réseau sous forme de phonons.
- $E_s \leq T \leq 2E_s$  : l'atome cible est déplacé et va se mettre en position interstitielle, laissant derrière lui une lacune, créant ainsi une paire de Frenkel.
- $T > 2E_s$  : le noyau cible est déplacé, et devient lui-même un projectile, appelé PKA (Primary Knock-On Atom, ou Premier Atome Frappé), avec une énergie cinétique suffisante pour pouvoir déplacer lui-même un atome par collision nucléaire. S'en suit



alors une cascade de déplacement. Le nombre  $n$  d'atomes déplacés dans une cascade induite par un projectile (ion incident ou PKA) d'énergie  $T$  est, d'après la formule de

$$\text{Kinchin-Pease modifiée } n = 0.8 \frac{T}{2E_s}.$$

On caractérise ainsi l'endommagement du matériau par interaction nucléaire par le nombre de dpa (déplacement par atome) de la cible. Cela correspond au nombre de fois qu'un atome a été déplacé de son site au cours de l'irradiation.

### 1.3 Création de défauts par excitations électroniques intenses

Le phénomène de création de défauts par excitation électronique est plus complexe. C'est un processus indirect qui résulte de la perturbation du système électronique induit dans le sillage de l'ion et de relaxation du matériau qui en résulte. Pour certains matériaux particuliers, sensibles à la radiolyse, il peut y avoir création de défauts par excitation électronique isolée [7]. C'est le cas par exemple des halogénures alcalins. Pour que cela se produise il faut que l'énergie transférée soit suffisante, qu'elle soit localisée sur un seul site, que l'excitation dure suffisamment longtemps (supérieur au temps caractéristique de vibration du réseau) et que l'énergie se transmette efficacement, à un seul atome.

Dans la majorité des cas, et en particulier pour les oxydes, la création de défauts par perturbation électronique isolée n'est pas possible. Cependant, dans le cas des ions lourds de haute énergie, la forte densité d'énergie mise en jeu peut favoriser des mécanismes collectifs de création de défauts. La relaxation de cette forte densité d'énergie peut conduire à la création de défauts stables le long du passage de l'ion, cette zone de défauts est souvent appelée « trace ». Elle peut être une région amorphe, c'est le cas du mica par exemple, mais aussi une région où la structure est perturbée (changement de phase, défauts ponctuels, boucles de dislocations, ...). Il y a deux modèles principaux pour expliquer la création de défauts par excitations électroniques intenses consécutives à une irradiation. Il s'agit du modèle de l'explosion coulombienne et du modèle de la pointe thermique. D'autres modèles sont proposés, comme le modèle excitonique [7] par exemple, ils ne seront pas décrits ici.

### 1.3.1 Modèle de l'explosion Coulombienne

Dans le modèle de l'explosion coulombienne [8], on considère que l'ion incident laisse autour de son passage un cylindre de matière fortement ionisée. La répulsion coulombienne qui en résulte peut se voir comme une explosion (d'où l'expression explosion coulombienne). Les atomes ionisés sont alors éjectés avec une énergie de plusieurs dizaines d'eV, supérieure à l'énergie seuil de déplacement, se retrouvant donc en position interstitielle. La trace serait la conséquence des nombreux déplacements induits par ces répulsions coulombiennes. Pour que ce phénomène puisse se réaliser, il est nécessaire que les atomes ionisés aient le temps d'interagir entre eux avant qu'il n'y ait recombinaison avec les électrons. Or cette interaction entre les atomes se déroulant sur un temps compris entre  $10^{-16}$  s et  $10^{-13}$  s, il faut que les électrons aient une faible mobilité, ce qui est le cas dans les isolants. Un modèle de répulsion collective sous forme d'onde de choc a également été proposé [9]. Le principal défaut de ces modèles est qu'ils ne permettent pas de prédire le comportement d'un matériau particulier.

### 1.3.2 Modèle de la pointe Thermique

Dans le modèle de la pointe thermique [10], l'approche est plus thermodynamique. On considère que l'ion incident va éjecter des électrons de la cible, et leur thermalisation est considéré comme source de chaleur. Les électrons ont une température très importante, de l'ordre de plusieurs milliers de Kelvin, et transfèrent, via le couplage électrons-phonons, leur énergie aux atomes de la cible, ce qui va élever leur température. La température atteinte par la cible peut être suffisante pour fondre, voire sublimer, celle-ci. S'en suit une trempe ultra rapide, de l'ordre de  $10^{12}$  K.s<sup>-1</sup>, la structure du matériau étant ainsi figée dans une configuration loin de l'équilibre thermodynamique (amorphe par trempe de l'état liquide pour certains matériaux, phase haute température pour d'autre...). Malgré les limites de ce modèle, notamment sur la possibilité d'induire une fusion au sein d'un matériau en des temps sub-picosecondes, ce modèle prédictif a permis de reproduire un grand nombre de résultats expérimentaux et d'estimer des rayons de trace [11].

## 2 La structure spinelle

La structure spinelle a pour formule brute  $AB_2O_4$ , A étant un cation divalent et B un cation trivalent. La structure cristallographique appartient au groupe  $Fd\bar{3}m$  (cubique), sa maille contenant 32 atomes d'oxygènes formant un réseau cubique à faces centrées. Ce réseau cubique à faces centrées définis par les oxygènes contient 32 sites octaédriques, dont 16 occupés (sites 16 d), et 64 sites tétraédriques, dont 8 occupés (sites 8a). Dans les tables cristallographiques, les coordonnées de chaque site sont données avec deux origines possibles pour la maille, selon que celle-ci est prise sur un site tétraédrique occupé (origine en  $\bar{4}3m$ ), ou sur un site octaédrique vide (origine en  $\bar{3}m$ ). On peut voir ces coordonnées dans le tableau suivant :

Site cristallin	Equipoint (Wyckoff)	Symétrie	Coordonnées (origine en $\bar{4}3m$ )	Coordonnées (origine en $\bar{3}m$ )
Site cationique tétraédrique (A)	8a	$\bar{4}3m$	$0, 0, 0 ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$
Lacune tétraédrique	8b	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$	$\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8} ; \frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8}$
Site cationique octaédrique (B)	16d	$\bar{3}m$	$\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8} ; \frac{5}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8} ;$ $\frac{7}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{5}{8}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ;$ $\frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$
Lacune octaédrique	16c	$\bar{3}m$	$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} ; \frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8} ;$ $\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{3}{8} ; \frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{8}$	$0, 0, 0 ; 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4},$ $0, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$
Site anionique	32e	$3m$	$u, u, u ; u, \bar{u}, \bar{u} ;$ $\bar{u}, u, \bar{u} ; \bar{u}, \bar{u}, u ;$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u ;$ $\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u ;$ $\frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u ;$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} + u, \frac{1}{4} + u$	$u, u, u ; \bar{u}, \bar{u}, \bar{u} ;$ $u, \frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u ;$ $\frac{1}{4} - u, u, \frac{1}{4} - u ;$ $\frac{1}{4} - u, \frac{1}{4} - u, u ;$ $\bar{u}, \frac{3}{4} + u, \frac{3}{4} + u ;$ $\frac{3}{4} + u, \bar{u}, \frac{3}{4} + u ;$ $\frac{3}{4} + u, \frac{3}{4} + u, \bar{u}$

Tableau 1 : Tableau de coordonnées dans la structure spinelle

Sur la figure suivante, on peut voir une représentation du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  :

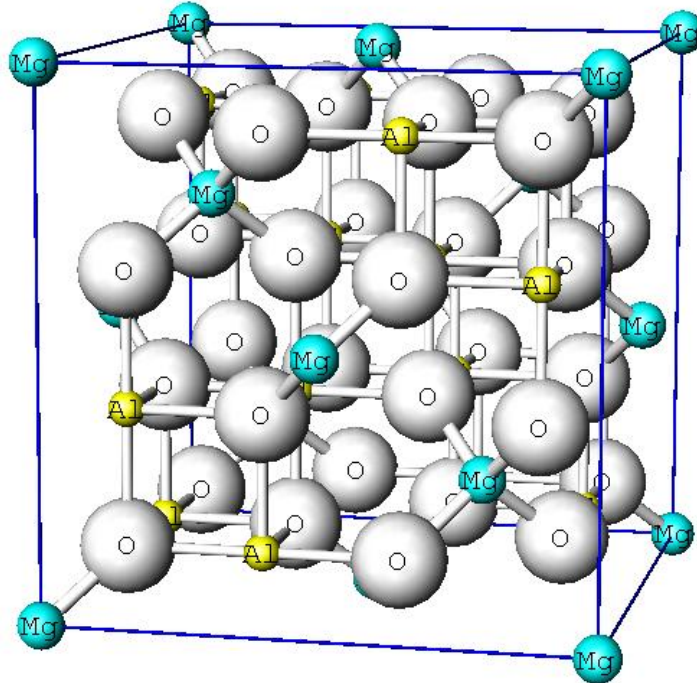


Figure 2 : Représentation spatiale du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Trois paramètres servent à décrire la structure d'équilibre des spinelles, à savoir le paramètre d'inversion  $i$ , le paramètre anionique  $u$  qui caractérise la distorsion du réseau et le paramètre de maille  $a$ .

## 2.1 Le paramètre d'inversion

La répartition des cations dans les composés synthétiques n'est jamais strictement celle de la structure parfaite. Les différents cations peuvent échanger leur site d'occupation. Par exemple, un cation divalent peut occuper un site normalement dédié à un cation trivalent et inversement. Pour quantifier ceci, on utilise ce qu'on appelle le paramètre d'inversion (appelé aussi taux d'inversion), noté  $i$ . Il représente la proportion de cations B présents en sites tétraédriques. Si on note entre parenthèses les ions des sites tétraédriques

et entre crochets ceux des sites octaédriques, on peut écrire la formule chimique sous la forme :  $(A_{1-i}B_i) [A_iB_{2-i}]O_4$

On peut classer les spinelles en trois grandes familles en fonction de leur paramètre d'inversion :

- Les spinelles normaux ou directs, pour lesquels le paramètre d'inversion est nul ou proche de zéro, tous les cations A occupant les sites tétraédriques, parmi lesquels on trouve par exemple  $ZnAl_2O_4$ ,  $MgAl_2O_4$  ou  $ZnFe_2O_4$ .
- Les spinelles inverses ou indirects, pour lesquels le paramètre d'inversion est égal ou proche de 1, où la moitié des cations B occupent les sites tétraédriques alors que l'autre moitié des cations B ainsi que les cations A occupent les sites octaédriques. Parmi ceux-ci on trouve  $MgGa_2O_4$ ,  $Fe_3O_4$  ou  $CuFe_2O_4$ .
- Les spinelles mixtes, pour lesquels les cations A et B se répartissent dans les sites octaédriques et tétraédriques comme par exemple  $CoMn_2O_4$  ou  $CuAl_2O_4$ . Un paramètre d'inversion de  $2/3$  correspond à une distribution statistiquement aléatoire des cations sur les deux sites cristallographiques.

La température influe sur le paramètre d'inversion. O'Neill et Navrotsky [12, 13] ont proposé un modèle qui relie le paramètre d'inversion à la variation d'enthalpie du matériau :

$$\Delta H = -RT \ln \left( \frac{i^2}{(1-i)(2-i)} \right) = v + 2wi$$

A noter également que l'influence de la température dépend du spinelle considéré. A titre de comparaison, pour une température d'environ  $1200^\circ C$ , le spinelle  $MgAl_2O_4$  aura un paramètre d'inversion environ 7 fois supérieur à celui de  $ZnAl_2O_4$  [14, 15].

## 2.2 Le paramètre anionique

Le paramètre anionique décrit la position des anions  $O^{2-}$  dans le réseau, et est noté  $u$ . Que ce soit avec une origine en  $\bar{4}3m$  ou en  $\bar{3}m$ , le premier atome d'oxygène a pour coordonnées  $(u, u, u)$ . Par contre, la valeur théorique de  $u$  change en fonction de l'origine : elle sera de 0.25 pour une origine en  $\bar{3}m$  et 0.375 pour une origine en  $\bar{4}3m$ . Les anions

s'écartent de cette position suivant la direction  $\langle 111 \rangle$ , outre la position des atomes d'oxygènes, le paramètre  $u$  sert donc également à quantifier la distorsion du réseau. Le paramètre anionique évolue avec le paramètre d'inversion, une relation linéaire ayant même été trouvée [16] pour le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , le paramètre anionique diminuant quand le paramètre d'inversion augmente.

### **3 Résultats antérieurs concernant le comportement sous irradiation de cette famille de matériaux**

Plusieurs représentants de la famille spinelle ont été étudiés sous irradiations aux ions de hautes et basses énergies, ainsi qu'aux neutrons ou aux électrons. Le plus étudié de tous a été  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (parfois par comparaison avec le composé  $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  avec  $n > 1$ ). Des spinelles magnétiques ont été aussi beaucoup étudiés. A contrario, peu d'études ont été réalisées jusqu'à présent sur le comportement de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sous irradiation.

#### **3.1 Spinelle $\text{MgAl}_2\text{O}_4$**

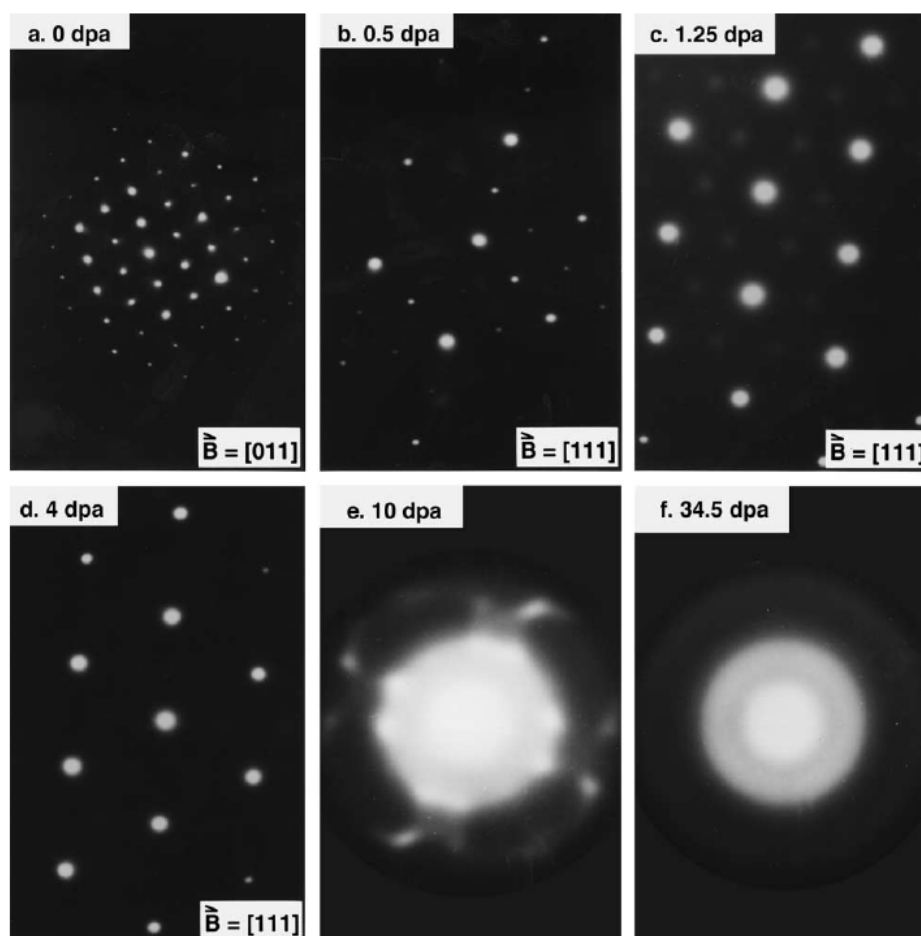
Le composé de structure spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a été beaucoup étudié, que ce soit en régime nucléaire ou électronique [17]. Dans la suite, nous allons décrire les principaux résultats sur ce spinelle, en les répartissant selon le régime d'interaction, nucléaire ou électronique.

##### **3.1.1 Irradiations dans le régime nucléaire (ion de basse énergie, neutrons)**

Les études en régime nucléaires sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ont été principalement réalisées par les équipes de Sickafus, Matsumura et Yasuda et Thomé.

Toutes ces études montrent la présence de défaut, comme par exemple des boucles de dislocations, obtenues après irradiations aux ions O de 300 keV [18] ou Ar de 6 keV [19], et observées en microscopie électronique en transmission.

Plusieurs études ont montré l'amorphisation de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sous régime nucléaire, mais sous certaines conditions. En effet, seules des irradiations réalisées à température cryogénique ont provoqué l'amorphisation. Le faisceau était un faisceau de Xe de 400 keV [20- 23]. Une énergie légèrement plus faible, 370 keV [24] ou 340 keV [25] conduit également à l'amorphisation pour une température d'irradiation de 120K et 100K respectivement. Sur la figure suivante montrant les clichés de diffraction électronique du spinelle lors d'une irradiation réalisée avec des ions Xe de 1,5 MeV à 30K [26], on peut également observer l'amorphisation de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .



SAED patterns from an (00 1)-oriented  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  thin foil: (a) prior to ion irradiation and (b)–(f) following exposure at 30 K to 1.5 MeV  $\text{Xe}^+$  ions to fluences of  $5.2 \times 10^{18}$ ,  $1.3 \times 10^{19}$ ,  $4.2 \times 10^{19}$ ,  $1.0 \times 10^{20}$  and  $3.6 \times 10^{20}$   $\text{Xe}^+$  ions/ $\text{m}^2$ , respectively.

**Figure 3 : Clichés de microscopie électronique en transmission sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Xe de 1,5 MeV à 30K.**  
Tiré de [26]

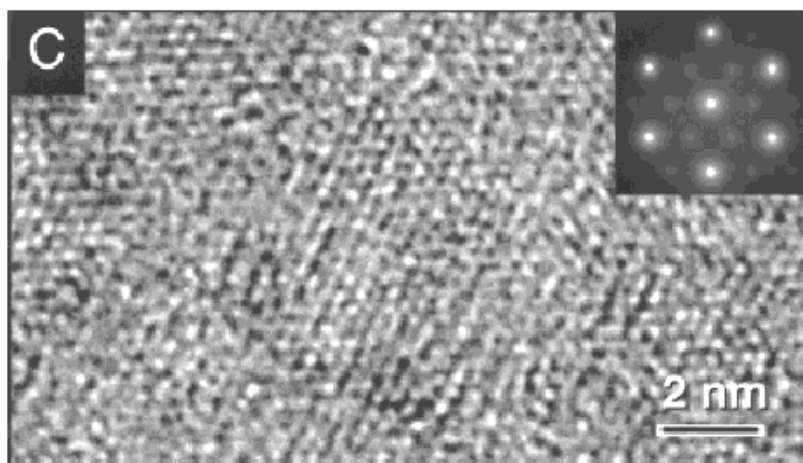
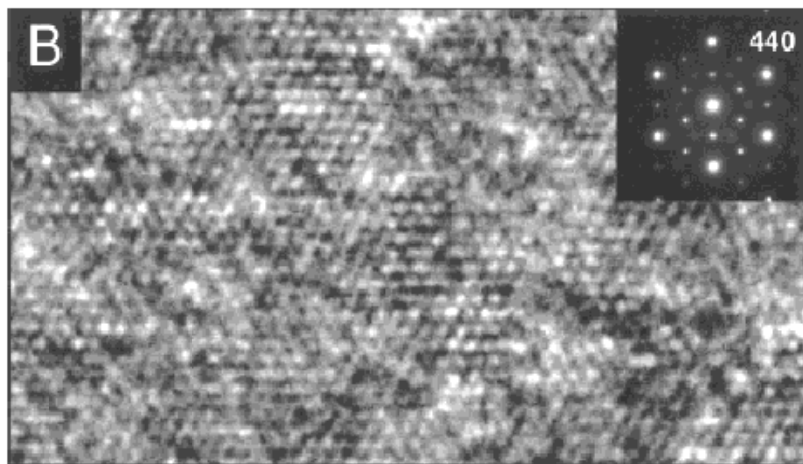
A température ambiante, il n'y a pas d'amorphisation totale, jusqu'à des fluences de  $5 \times 10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  avec du Xe de 300 keV [27, 28]. Ceci étant, le réseau est tout de même fortement perturbé, en particulier les sous-réseaux Al et O, le sous-réseau Mg étant plus stable [27, 28].

Lu-Min Wang [29] a montré qu'en irradiant avec un faisceau focalisé d'ions Kr de 1,5 MeV, trois zones d'endommagement étaient observées:

- une première zone fortement désordonnée, c'est-à-dire avec un paramètre d'inversion égal à 0,66, ce qui correspond à une structure spinelle aléatoire, dans la zone centrale du faisceau d'ions (la plus irradiée, 5,4 dpa).
- une seconde zone moins désordonnée, c'est-à-dire avec un paramètre d'inversion moins important en bord de zone irradiée.
- une dernière zone non endommagée, en dehors de la zone irradiée.

On peut observer des images de microscopie électronique en transmission montrant ces trois zones d'endommagement sur la figure suivante :

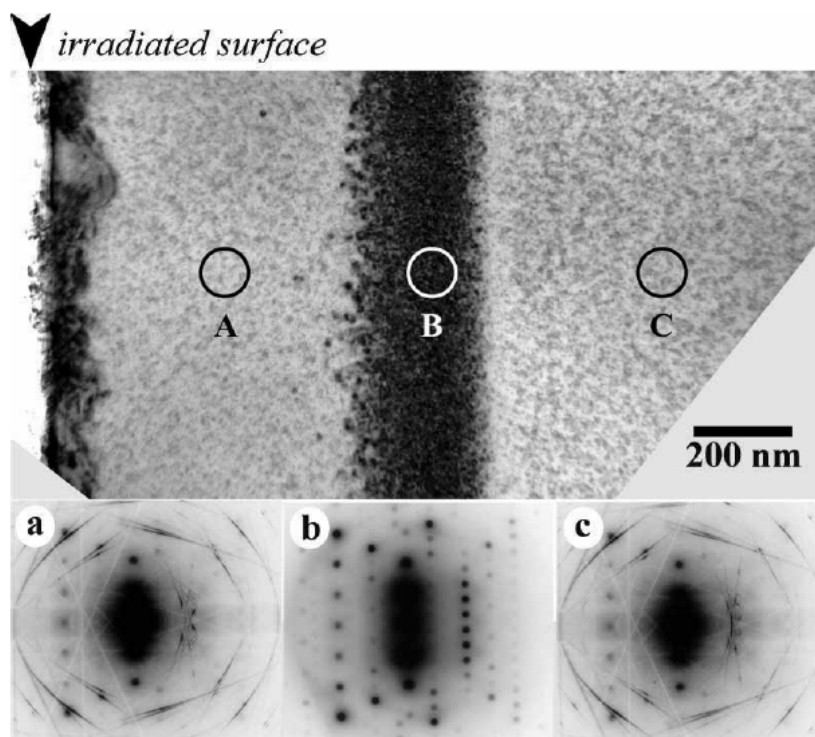




HRTEM images and associated [111] zone SAED patterns of a  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sample irradiated with 1.5 MeV  $\text{Kr}^+$  to  $1 \times 10^{20}$  ions/ $\text{m}^2$  at 20 K (5.4 dpa in the beam center area) showing three distinct areas: (A) an undamaged area (outside the beam area), (B) a transition area from undamaged to damaged (at the edge of the ion beam), and (C) a fully damaged area (in the beam center).

Figure 4 : Clichés de microscopie électronique en transmission haute résolution de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Kr de 1,5 MeV à une fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$

Un résultat complémentaire a été obtenu par Syo Matsumura, avec des ions Ne de 1 MeV, et une température d'irradiation de 873 K [30, 31]. Ici, les trois zones se succèdent en partant de la surface d'irradiation (zone la moins irradiée), en passant par la zone du pic de dommage, pour finir dans la partie non irradiée (au-delà de la zone d'arrêt des ions). On peut voir sur la figure suivante, tirée de [31] un cliché de microscopie électronique en transmission montrant ces trois zones.



Bright-field image in a cross-sectional view and selected area diffraction patterns of  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  irradiated with 1 MeV  $\text{Ne}^+$  ions at 870 K. The diffraction patterns (a-c) were taken in the areas (A-C), correspondingly.

Figure 5 : Cliché de microscopie électronique en transmission montrant les trois zones d'endommagement de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Tiré de [31]

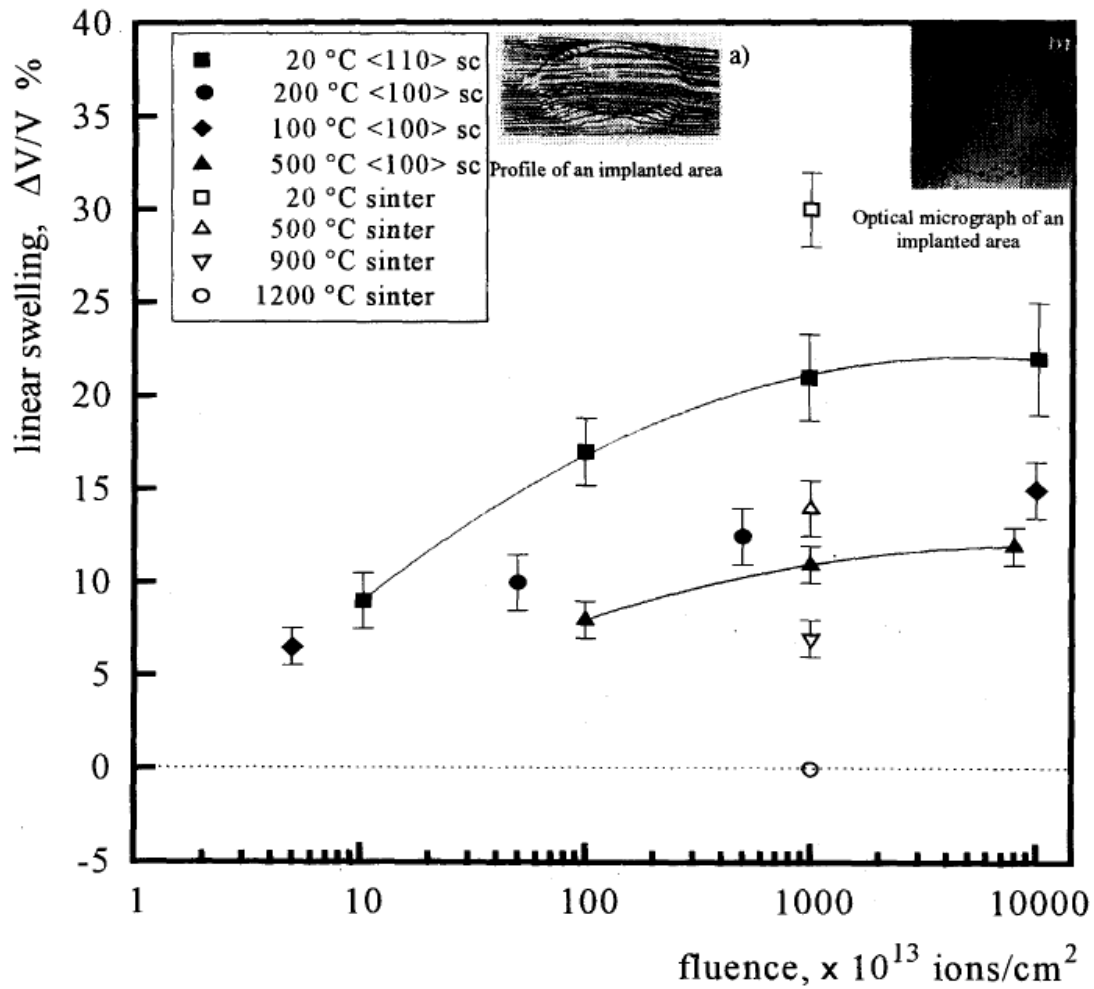
Des irradiations effectuées avec des ions Cs de 150 keV [32] ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , 12 dpa) confirment la présence d'une zone complètement désordonnée (paramètre d'inversion égal à 2/3).

Les études réalisées en microscopie électronique semblaient montrer l'existence d'une transition de phase, du groupe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  vers  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  sous irradiation [21, 33], comme on peut le voir sur les clichés de diffraction de la figure 1. Mais, des mesures complémentaires en microscopie Raman ont permis à David Simeone et al de montrer qu'il n'y avait pas de changement de groupe d'espace. [34]

Différents défauts ponctuels ont été mis en évidence lors d'irradiations engendrant des chocs nucléaires dans le matériau. Des irradiations aux neutrons font apparaître des centres F et F<sup>+</sup> (lacunes dans le réseau oxygène ayant piégées 1 ou 2 électrons, respectivement) [35- 41] ainsi que de centres V (lacunes sur le réseau cationique avec des trous piégés sur les oxygènes voisins) [42]. Les résultats concernant les défauts ponctuels seront traités de manière plus complète dans l'annexe 4.

### **3.1.2 Irradiations dans le régime électronique (ions de haute énergie)**

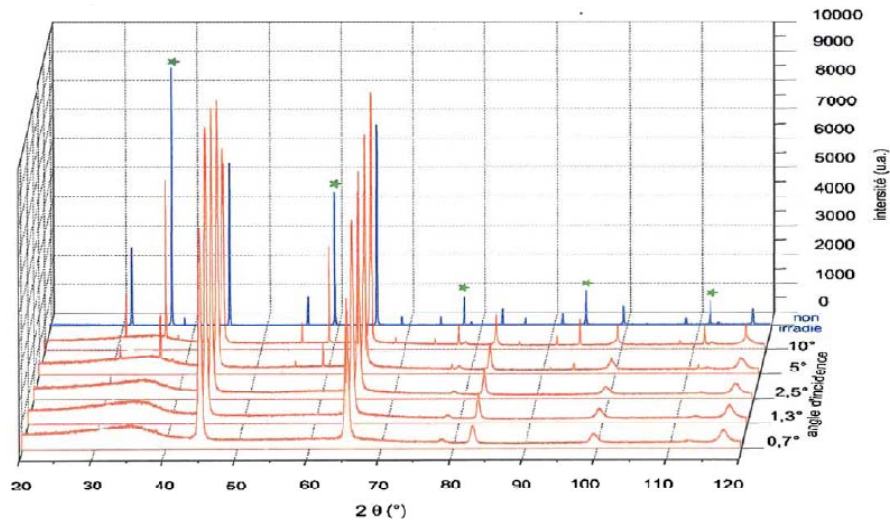
Les principaux résultats concernant l'irradiation dans le régime des excitations électroniques ont été obtenus à partir d'irradiations faites avec des ions iode, de 70 MeV et 72 MeV [43, 44], à différentes températures dans des études réalisées par Thierry Wiss [45]. Contrairement aux irradiations à basse énergie, ces irradiations induisent une amorphisation du matériau à température ambiante [43]. Pour l'énergie de 70 MeV, l'étude en fluence indique que l'amorphisation commence pour une fluence supérieure à  $5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  à température ambiante [44]. On peut voir sur la figure suivante, tirée de [43], l'évolution du gonflement en fonction de la température d'irradiation et de la fluence.



Swelling of different spinel samples (sc = single crystal) irradiated with 72 MeV I-ions at different temperatures and different fluences. Inset a) shows the recorded profile of the single crystal irradiated to a fluence of  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> at room temperature. Inset b) is the optical micrograph showing clearly the „pop-out“ of the same implanted area.

Figure 6 : Evolution du gonflement pour MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> irradié aux ions I de 70 MeV à différentes températures.

Catherine Thiriet-Dodane, lors de son travail de thèse a effectuée des irradiations avec des ions issus de la ligne SME du GANIL, en particulier avec du Kr de 412 MeV. On peut voir sur la figure suivante, tirée de [46], qu'à une fluence de  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> est partiellement amorphe. En effet, la présence d'une bosse centrée aux alentours de 35° signe la phase amorphe :



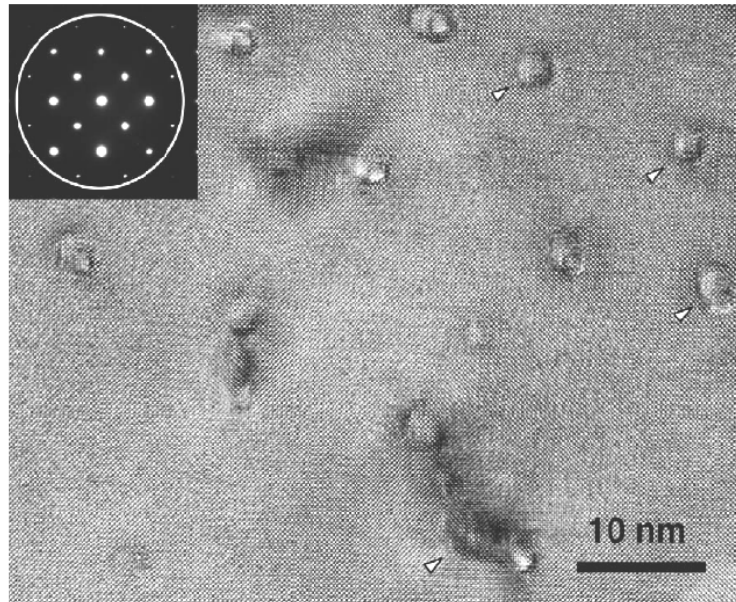
XRD  $2\theta^\circ$ -spectra on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  irradiated with  $10^{14}$  Kr (412 MeV)/ $\text{cm}^2$  for different incident grazing X-ray beam angles from  $0.7^\circ$  to  $10^\circ$  (spectrum for non-irradiated spinel marked with stars).

**Figure 7 : Diffraction des rayons X réalisée à plusieurs angles d'incidence sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Kr de 412 MeV à une fluence de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$**

D'autres études (irradiations par : Kr de 820 MeV [47], Kr de 410 MeV [48], Xe de 450 MeV [49]) arrivent à la même conclusion.

L'équipe de Syo Matsumura a, quant à elle, irradié avec des ions Xe de 200 MeV et Au de 350 MeV, des échantillons afin de connaître la structure de la trace laissée par le passage de l'ion. Pour ce faire, deux techniques ont été utilisées, la microscopie électronique en transmission, en mode image, diffraction et haute résolution, et la technique HARECXS (High Angular Resolution Electron Channeling X-ray Spectroscopy) [30, 31, 50]. Le premier résultat est que la trace est cristalline, comme le montre sur la figure suivante, tirée de [51]. Zinkle est arrivé à la même conclusion pour des irradiations avec des ions Kr de 430 MeV et Xe de 614 MeV [52].





HR lattice image of spinel irradiated at room temperature to a fluence of  $5 \times 10^{15}$  ions/m<sup>2</sup>. A {001} diffraction pattern used for taking the micrograph is inserted in Fig. 2 with the size of objective aperture. Some examples of the traces of ion tracks are indicated by arrows in the micrograph.

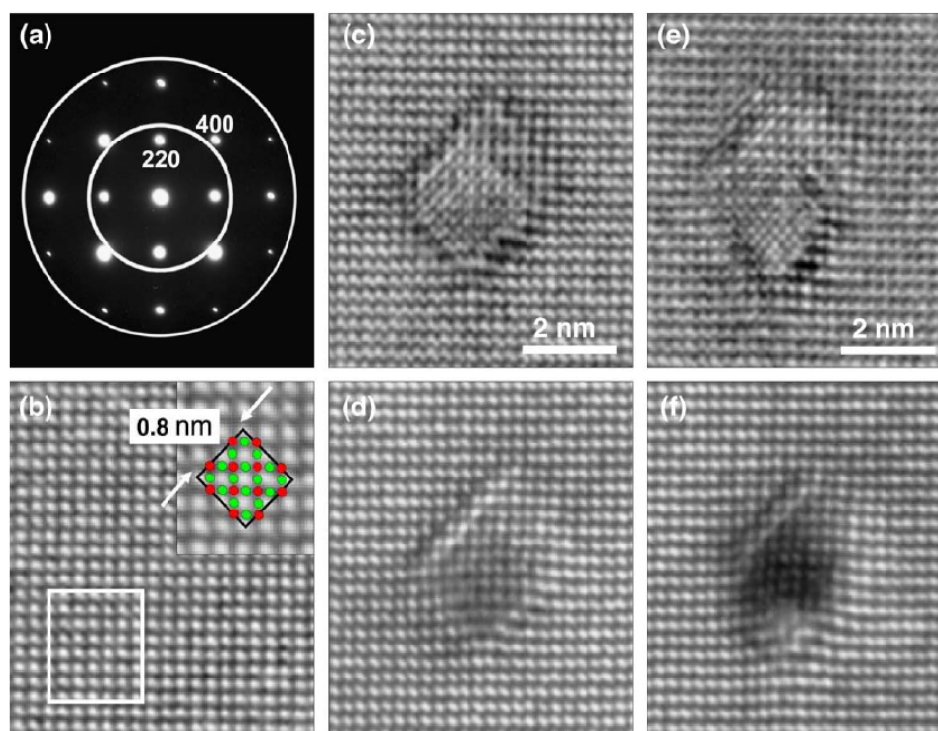
**Figure 8 : Cliché haute résolution de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> irradié aux ions Au de 350 MeV à une fluence de  $5.10^{11}$  cm<sup>-2</sup>**

Le second résultat est que la trace est cylindrique, et peut être séparée en trois zones concentriques [50, 51]:

- La zone centrale très désordonnée mais qui n'est pas amorphe, d'un diamètre de 2 nm, qui présente la particularité d'être différente selon que l'on irradie avec des ions de 200 MeV (structure spinelle conservée) ou de 350 MeV (transition de phase apparente vers la structure NaCl mais qui, comme on l'expliquera plus loin, pourrait également être le signe d'une structure spinelle aléatoire).
- Une première couronne, observée en microscopie électronique, d'un diamètre de 5 nm, qui présente des contraintes importantes.
- Une seconde couronne, observée grâce à la technique HARECXS, d'un diamètre de 10 nm, où la structure cationique est désordonnée (inversion de cations).

Il est à noter également que le sous réseau aluminium semble plus désordonné que le sous réseau magnésium [50, 52], comme à basse énergie. Une explication avancée pour expliquer cette différence est que l'aluminium possède un état de charge III alors que le magnésium possède un état de charge II dans la structure, et aurait donc un champ coulombien plus grand.

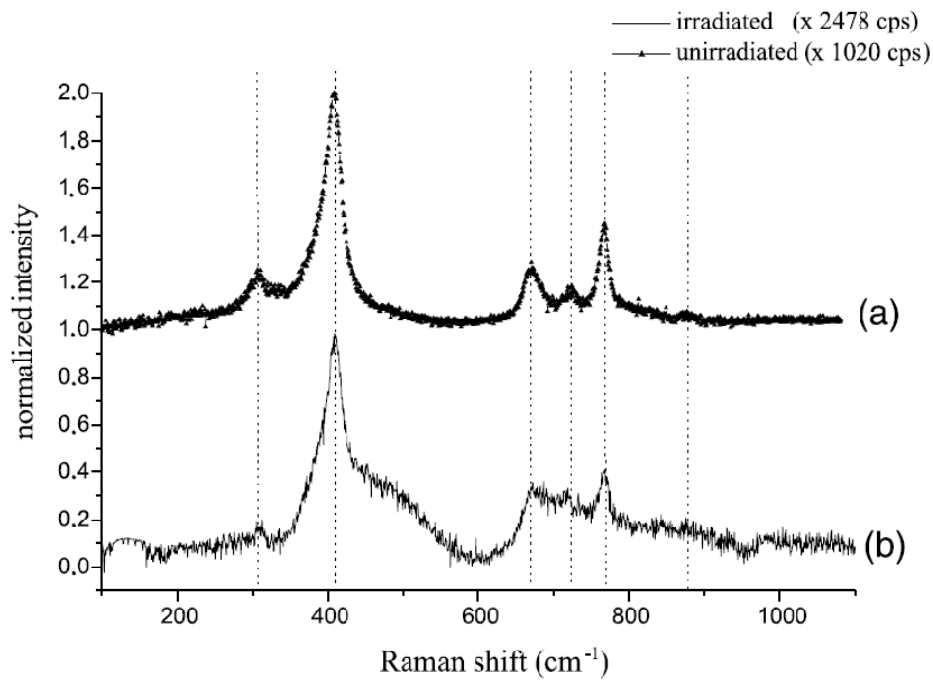
Les irradiations à haute énergie montrent également une augmentation de l'inversion [46] avec la fluence, en plus de l'amorphisation. Des études en microscopie électronique en transmission, réalisées par l'équipe de Matsumura, ont également montré une augmentation du paramètre d'inversion. On peut voir sur la figure suivante des images en haute résolution, tirées de [51] :



Magnified HR lattice images of spinel irradiated at room temperature to a fluence of  $5 \times 10^{15}$  ions/m<sup>2</sup>. The diffraction pattern for the micrographs, corresponding to a  $\langle 001 \rangle$  pattern, is shown in (a) with two sizes of objective apertures used for taking micrographs. The smaller aperture includes the direct beam spot and four (220) reflections and the larger one does up to six (620) reflections. Fig. 3(b) represents an undamaged region in Fig. 2 with the corresponding (001) projective image of the spinel unit cell, which are obtained from an image simulation by using WinHREM™ [22]. The green circles reveal the ion column consisting of fcc oxygen sublattice and cation VI-sites and red ones for cation IV-sites. Images of (c)–(f) are taken from two ion track regions (region I and II) with larger and smaller objective apertures: (c) region I with the larger aperture and (d) the same region but with smaller aperture, (e) region II with the larger aperture and (f) the same region but with the smaller aperture. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

**Figure 9 : Clichés de microscopie électronique en haute résolution de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> irradié avec des ions Au de 350 MeV à  $5 \cdot 10^{11}$  cm<sup>-2</sup>**

A noter que les clichés de diffractions montrent ce qui semble être une transition de phase de  $Fd\bar{3}m$  vers  $Fm\bar{3}m$ . Les simulations des clichés de microscopie électronique en transmission montre qu'une répartition aléatoire des cations sur les sites cationiques dans le groupe  $Fd\bar{3}m$ , donne le même cliché de diffraction que le groupe  $Fm\bar{3}m$ . Ce résultat complète celui obtenu par l'équipe de David Simeone [34] pour une étude en spectroscopie Raman sur des échantillons irradiés avec des ions Kr de 765 MeV. On peut voir les spectres Raman sur la figure suivante :



Comparison of the Raman spectra collected on unirradiated (curve a) and irradiated (curve b)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinels.

Figure 10 : Spectres Raman réalisés sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  irradié aux ions Kr de 765 MeV à une fluence de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$

Ces spectres montrent qu'il n'y a pas de changement de groupe d'espace, et donc qu'il n'y a pas de transition de phase du groupe  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  vers  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ .

### 3.2 $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Peu d'études, en comparaison à  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , ont été effectuées sur  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sous irradiations. Les principaux résultats ont été fournis par l'équipe de David Simeone, Dominique Gosset et Guido Baldinozzi et Catherine Thiriet-Dodane [53].

Une étude a été faite à basse énergie [54], en régime nucléaire, avec pour ion incident des ions Au de 4 MeV. L'analyse des échantillons s'est faite par diffraction des rayons X en incidence rasante et microscopie électronique en transmission. Une inversion cationique a été observé, et il n'y a pas d'amorphisation jusqu'à une fluence de  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .



Le processus d'inversion cationique semble s'opérer plus facilement dans  $MgAl_2O_4$  que dans  $ZnAl_2O_4$ , dans le sens où pour une même fluence, le paramètre d'inversion est plus élevé [46].

Les échantillons irradiés à haute énergie, Kr de 765 MeV et 732 MeV ont été analysés par diffraction des rayons X sous faible incidence suivie d'une analyse par la méthode de Rietveld pour ceux irradiés à 765 MeV [34], et en Résonance Magnétique Nucléaire à angle magique pour ceux irradiés à 732 MeV [55].

Sur l'étude en RMN, la présence de nouvelles contributions sur le spectre semble indiquer la présence d'une phase amorphe. On peut voir sur la figure suivante le spectre en question, tiré de [55] :

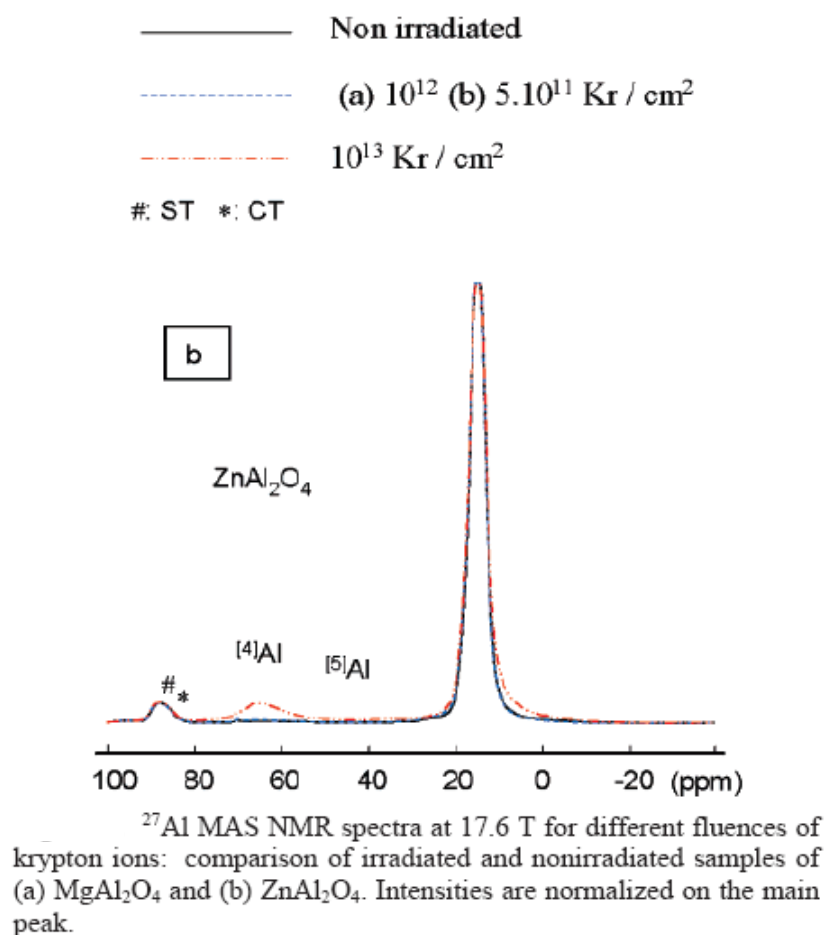
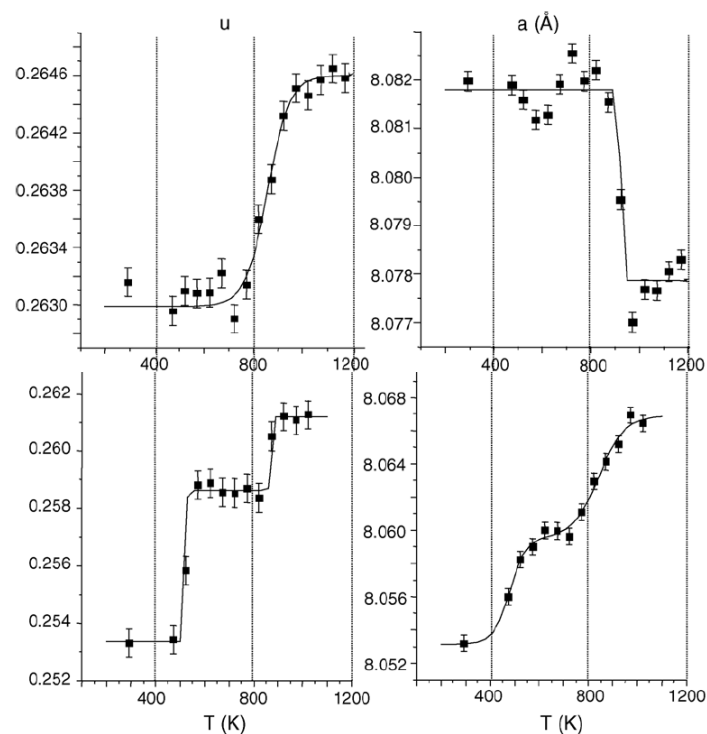


Figure 11 : Spectre RMN à angle magique réalisé sur  $ZnAl_2O_4$  irradié avec des ions Kr de 765 MeV à différentes fluences, tiré de [55]

Le paramètre d'inversion passe de 7% avant irradiation à 40% après irradiation, selon l'étude faite en diffraction des rayons X, ou 50%, selon l'étude faite en RMN, pour une

fluence de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  et  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , respectivement. On note aussi une augmentation du paramètre de maille, celui-ci variant de  $8,085 \text{ \AA}$  à  $8,095 \text{ \AA}$  [34]. Ces résultats ont ensuite permis de modéliser une transition ordre-désordre, induite par excitations électroniques, sans changement de groupe d'espace, tout comme dans  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Il y a cependant une autre différence entre les deux spinelles, publié dans une étude sur les recuits d'échantillons irradiés [47]. Dans  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , il y a deux paliers de recuits, visible sur les évolutions du paramètre de maille et du paramètre anionique avec la température, alors qu'une seule est observée dans  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . On peut le voir sur la figure suivante, tirée de [47] :



Isochronal annealings of irradiated spinels vs. annealing temperature (K). Top:  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , bottom:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Left: relative position of 32e site (O), right: cell parameter ( $\text{\AA}$ ).

**Figure 12 : Recuits isochrones effectués sur des échantillons irradiés de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  (haut) et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (bas). Evolution du paramètre anionique (gauche) et du paramètre de maille (droite).**

### 3.3 Les spinelles magnétiques

Une autre catégorie de spinelles a été étudiée, les spinelles magnétiques. Ces matériaux ont été irradiés avec des ions rapides au GANIL par l'équipe de Francis Studer [56-59], et aux neutrons par l'équipe de Chukalkin [60, 61]. Lors d'irradiation aux neutrons, le

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  (spinnelle normale) passe d'un matériau présentant un ordre antiferromagnétique sous 10K à un matériau ferrimagnétique avec une température de Néel autour de 560K. Cela a été interprété par la création d'une magnétisation spontanée par le déplacement d'ion  $\text{Fe}^{3+}$  en site tétraédrique [60]. L'inversion ainsi mise en évidence pouvant aller jusqu'à une distribution aléatoire des cations sur les sites ( $i=0.66$ ) [61].

Pour les irradiations aux ions lourds rapides du GANIL, des échantillons de structures spinelles normales ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) inverses ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et mixte ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ ) ont été irradiés à différents pouvoirs d'arrêt. Les échantillons consistaient en plusieurs pastilles d'environ 65  $\mu\text{m}$  d'épaisseur empilées, donnant la possibilité d'étudier pour une même irradiation plusieurs pouvoirs d'arrêt, l'ion voyant diminuer sa vitesse au fur et à mesure de son passage dans le matériau. Ces pastilles ont été ensuite analysées par spectroscopie Mössbauer, mesure d'aimantation et observation des traces latentes en microscopie électronique en transmission. La comparaison des traces observées par microscopie électronique en transmission et de la fraction amorphe (fraction de phase paramagnétique) sur les différentes spinelles ont permis aux auteurs de les classer par ordre de résistance à l'irradiation  $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{ZnFe}_2\text{O}_4 > \text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ . Pour tous les matériaux de structure spinelle étudiés, il a été mis en évidence qu'une fraction de matériau avait une aimantation supérieure au matériau non irradié. Cela a été attribué à un échange cationique entre les sites tétraédriques et octaédriques et donc à une augmentation du paramètre d'inversion pour les spinelles normales. A fort pouvoir d'arrêt, dans  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , le cœur des traces est amorphe, avec une couronne où il y a inversion. A plus faible pouvoir d'arrêt il n'y a plus amorphisation, des moirés indiquent la présence de microdomaines cristallins désorientés les uns par rapport aux autres [56,58].

## Références

- [1] : J. Lindhard, M. Scharff, Phys. Rev., 124 (1961) 128
- [2] : N. Bohr, Phil. Mag. 30 (1915) 581
- [3] : F. Bloch, H. A. Bethe, Zeit. für Phys 86 (1933) 363
- [4] : O. B. Firsov, Sov. Phys. JETP 9 (1959) 1076
- [5] : J. Lindhard, M. Scharff and H.E. Schiott, Range concept and ion range, Mat Fys Medd Dan Vid Selsk 33 (1963)
- [6] : J.F. Ziegler, J.P. Biersack and U. Littmark, the stopping and range of ions in solids, vol1, edited by J.F. Ziegler, Pergamon press
- [7] : N. Itoh, M. Stoneham, Materials Modification by electronic excitation, Cambridge University Press, Cambridge, 2000
- [8] : D. Lesueur, A. Dunlop, Radiat. Eff. And Def. In Sol., 126 (1993) 163
- [9] : H. Dammak, A. Dunlop, D. Lesueur, NIMB 107 (96) 204
- [10] : M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, Phys. Rev. B, 46 (1992) 14362
- [11] : M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, F. Studer, C. Trautmann, Mater. Fys. Medd. 52 (06) 263
- [12] : H.S. O'Neill, A. Navrotski, Am. Miner., 68 (1983) 181
- [13] : H.S. O'Neill, W.A. Dollase, Phys. And Chem. Of Min., 20 (1994) 541
- [14] : G. Andreozzi, F. Princivalle, H. Skogby, G. Della Ventura, AM. Miner., 82 (2000) 1164
- [15] : N. Kashii, H. Maekawa, Y. Hinatsu, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 1844
- [16] : S.A.T Redfern, R.J. Harrison, H.S. O'Neill, D.R.R. Wood, Am. Miner., 84 (1999) 299
- [17] : N. Chauvin, C. Thiriet-Dodane, J. Noirot, H.J. Matzke, R.J.M. Konings, T. Wiss, R. Schram., K. Bakker, E. Neeft, R. Conrad, A. Van Veen, T. Yamashita, EFFTRA Report

- [18] : K. Yasuda, C. Kinoshita, M. Ohmura, H. Abe, NIMB 166-167 (2000) 107
- [19] : K. Yasuda, C. Kinoshita, NIMB 191 (2002) 559
- [20] : N. Yu, K. Sickafus, M. Nastasi, Phil. Mag. Lett. 70 (1994) 235
- [21] : K. Sickafus, N. Yu, R. Devanathan, M. Nastasi, NIMB 106 (1995) 573
- [22] : N. Yu, R. Devanathan, K. Sickafus, M. Nastasi, JMR 12 (1997) 1766
- [23] : R. Devanathan, K.E. Sickafus, M. Nastasi, J. of Nucl. Mat., 232 (1996) 59
- [24] : K. Sickafus, C. Wetteland, N. Baker, N. Yu, R. Devanathan, M. Nastasi, N. Bordes, Mat. Sc. & Eng. A 253 (1998) 78
- [25] : I. Afanasyev-Charkin, R. Dickenson, W. Cooke, B. Bennett, V. Gritsyna, K. Sickafus, JNM 299 (2001) 110
- [26] : K. Sickafus, N. Yu, M. Nastasi, JNM 304 (2002) 237
- [27] : A. Turos, E. Falcone, A. Drigo, H. J. Matzke, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, 115 (1996) 359
- [28] : A. Turos, H. Matzke, A. Drigo, A. Sambo, R. Falcone, NIMB 113 (1996) 261
- [29] : L. M. Wang, W. L. Gong, S. X. Wang, R. Ewing, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 3321
- [30] : T. Soeda, S. Matsumura, C. Kinoshita, N.J. Zaluzec, J. of Nucl. Mat., 283-287 (2000) 952
- [31] : S. Matsumura, M. Shimada, K. Yasuda, C. Kinoshita, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 792 (2004) R.5.2.1
- [32] : J. Jagielski, L. Thomé, NIMB 261 (07) 1155
- [33] : M. Ishimaru, I. Afanasyev-Charkin, K. Sickafus, APL 76 (00) 2556
- [34] : D. Simeone, C. Thiriet-Dodane, D. Gosset, P. Daniel, M. Beauvy, J. of Nucl. Mat., 300 (2002) 151
- [35] : V.T. Gritsyna, I.V. Afanasyev-Charkin, Y.G. Kazarinov, K.E. Sickafus, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B., 218 (2004) 264

- [36] : K. Sickafus, A. Larson, N. Yu, M. Nastasi, G. Hollenberg, F. Garner, R. Bradt, JNM 219 (95) 128
- [37] : A. Ibarra, R. Vila, F. Garner, JNM 233-237 (96)1336
- [38] : A. Ibarra, D. Bravo, M. Garcia, J. Llopis, F. Lopez, F. Garner, 258-263 (98) 1902
- [39] : A. Ibarra, D. Bravo, F. Lopez, F. Garner, JNM, 336 (2005) 156
- [40] : G. Summer, G. White, K. Lee, J. Crawford Jr. PRB, 21 (80) 2578
- [41] : T. Bazilevskaya, V. Gritsyna, D. Orlinski, L. Udalova, A. Voitsenya, JNM 253 (98) 133
- [42] : A. Ibarra, F. Lopez, M Jimenez de Castro, PRB 44 (91) 7256
- [43] : T. Wiss, H.J. Matzke, Rad. Meas., 31 (1999) 507
- [44] : T. Wiss, H.J. Matzke, V.V. Rondinella, T. Sonoda, W. Assmann, M. Toulemonde, C. Trautmann, Prog. In Nucl. Ener., 38 (2001) 281
- [45] : T. Wiss, Thèse de doctorat, Université Paris XI, 1997
- [46] : M. Beauvy, C. Dalmasso, C. Thiriet-Dodane, D. Simeone, D. Gosset, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, 242 (2006) 557
- [47] : D. Gosset, D. Simeone, M. Dutheil, S. Bouffard, M. Beauvy, J. of the Eur. Cer. Soc., 25 (2005) 2677
- [48] : G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, S. Surblé, L. Mazerolles, L. Thomé, NIMB, 266 (08) 2848
- [49] : L. Thomé, J. Jagielski, A. Gentils, L. Nowicki, F. Garrido, NIMB 242 (2006) 643
- [50] : T. Yamamoto, M. Shimada, K. Yasuda, S. Matsumura, Y. Chimi, N. Ishikawa, NIMB, 245 (06) 235
- [51] : K. Yasuda, T. Yamamoto, M. Shimada, S. Matsumura, Y. Chimi, N. Ishikawa, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B., 250 (2006) 238
- [52] : M. Shimada, S. Matsumura, K. Yasuda, C. Kinoshita, Y. Chimi, N. Ishikawa, A. Iwase, J. of Nucl. Mat., 329-333 (2004) 1446

- [53] : C. Thiriet-Dodane, Thèse de doctorat, Université Paris XI, 2002
- [54] : G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, M. Dollé, L. Thomé, L. Mazerolles, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, 250 (2006) 119
- [55] : N. Pellerin, C. Thiriet-Dodane, V. Montouillout, M. Beauvy, D. Massiot, J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 12707
- [56] : C. Houpert, Thèse Université de Caen – 2002
- [57] : F. Studer, H. Pascard, D. Groult, C. Houpert, N. Nguyen, M. Toulemonde, NIMB 32 (88) 389
- [58] : F. Studer, C. Houpert, D. Groult, J. Yun Fan, A. Meftah, M. Toulemonde, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B., 82 (1993) 91
- [59] : F. Studer, M. Toulemonde, NIMB, 65 (92) 560
- [60] : Y. Chukalkin, B. Goshchitski, S. Dubinin, S. Sidorov, V. Petrov, P. Parkhomenko, V. Vologin, Phys. Status Solidi A28 (1975) 345
- [61] : V. Vologin, P. Parkhomenko, S. Dubinin, Y. Chukalkin, B. Goshchitski, S. Sidorov, V. Petrov, Phys. Status Solidi A33 (1976) K83





# Chapitre second : La caisse à outils

---

Dans ce chapitre, les techniques expérimentales et la méthodologie utilisée vont être décrites. Les matériaux étudiés ainsi que les différentes irradiations que nous avons effectuées pour cette étude seront présentés en fin de chapitre.

## 1. Diffraction des Rayons X

### 1.1. Rappels

La diffractométrie des rayons X est une technique d'analyse mettant en œuvre les propriétés de diffraction des rayons X par les réseaux cristallins ou désordonnés. On peut voir sur la figure suivante un exemple de diagramme de diffraction de poudre homogène bien cristallisée :

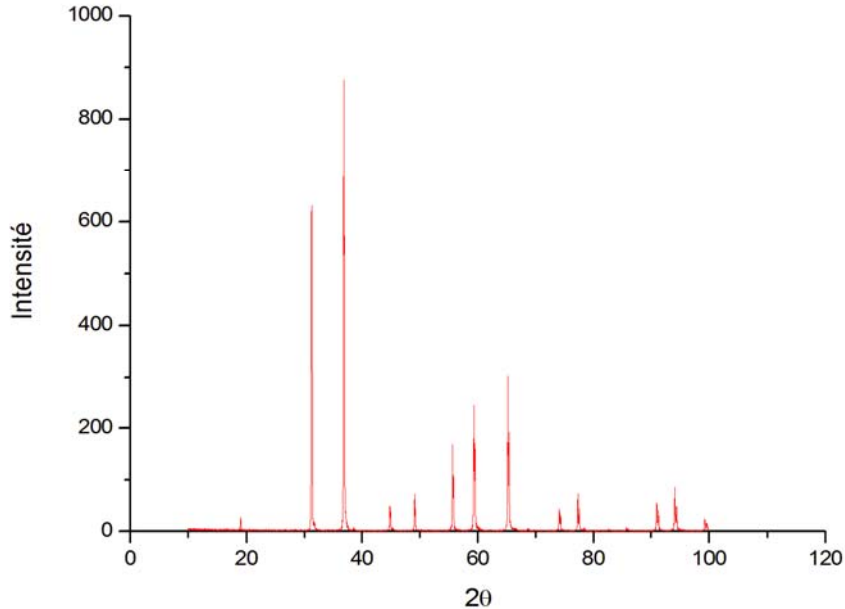


Figure 1 : Diffractogramme d'un échantillon de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  non irradié

Sur celui-ci, on observe qu'il est composé de pics de diverses intensités à diverses positions angulaires. La position des pics dépend des paramètres de maille du cristal. Le

nombre de pics dépend de la géométrie et des propriétés de symétrie du réseau cristallin. L'intensité diffractée par une raie  $hkl$ , est proportionnelle, entre autres, au carré du module du facteur de structure :  $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ , le facteur de structure se calculant de la manière suivante :

$$F_{hkl} = \sum_n f_n e^{2j\pi(hx+ky+lz)}$$

Où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller de la raie considérée,  $x$ ,  $y$  et  $z$  les coordonnées de l'atome diffractant, et  $f_n$  le facteur de diffusion atomique de l'espèce considérée. Le facteur de diffusion atomique ne dépend que de la nature l'atome, de l'angle de diffraction et de la longueur d'onde du rayonnement incident.

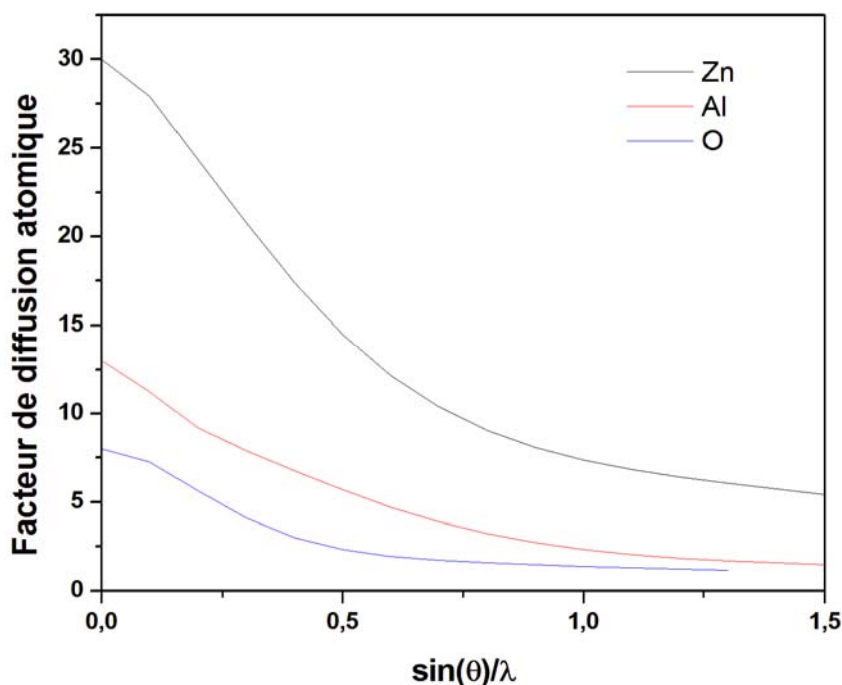


Figure 2 : facteurs de diffusion atomiques de la raie Cu K $\alpha$  pour les trois atomes Zn, Al, O pour la raie Cu K $\alpha$

Dans le tableau suivant on trouve les valeurs du module du facteur de structure pour différentes familles de plans atomiques de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en fonction des facteurs de diffusion des sites cristallographiques.

hkl	2θ	Module du facteur de structure proportionnel à
220	31,238	8f <sub>A</sub>
311	36,837	8f <sub>B</sub> + 4√2f <sub>A</sub>
400	44,81	16f <sub>B</sub> - 8f <sub>A</sub> + 32f <sub>O</sub>
331	49,071	8f <sub>B</sub> - 4√2f <sub>A</sub>
422	55,66	8f <sub>A</sub>
511 - 333	59,346	8f <sub>B</sub> + 4√2f <sub>A</sub>
440	65,238	16f <sub>B</sub> + 8f <sub>A</sub> + 32f <sub>O</sub>

Tableau 2 : Valeurs pour différents pics de diffraction du facteur de structure de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Ici on a préféré donner, en ce qui concerne les cations, les facteurs de diffusion par site cristallographique (le site A représente le site 8a et B le site 16b) plutôt que par atome. Si on note  $i$  le taux d'inversion, on a :

$$\begin{cases} f_a = (1 - i)f_{Zn} + if_{Al} \\ f_b = \frac{i}{2}f_{Zn} + (1 - \frac{i}{2})f_{Al} \end{cases}$$

Où  $f_{Zn}$  et  $f_{Al}$  représentent les facteurs de diffusions atomique de Zn et de Al.

En plus de la position et de l'intensité des pics de diffraction qui nous donnent des informations sur la structure cristalline, leurs largeurs intégrales peuvent nous donner des informations précieuses sur les matériaux étudiés. En effet la largeur des raies dépend de trois paramètres : l'instrumentation qui a permis l'acquisition, la taille des cristallites et la présence éventuelle de distorsions de réseau plus communément appelées microdéformations.

- l'élargissement instrumental dépend du montage utilisé. Dans notre cas, nous avons utilisé un montage asymétrique, en incidence rasante avec un détecteur courbe CPSD (curve

position sensitive detector, société INEL). Dans ce cas, D. Gosset & al. ont montré que le polynôme de Caglioti qui est couramment utilisé pour simuler l'élargissement instrumental et défini pour un montage de type Bragg-Brentano, n'est plus applicable [1]. Ils ont analysé les différentes aberrations instrumentales spécifiques de ce montage et le programme d'affinement Rietveld XND a été modifié de façon à les prendre en compte.

La contribution la plus importante est celle due à la largeur du faisceau incident. Cette contribution à la largeur intégrale  $\beta$  des raies suit la loi suivante, avec  $\varphi$  l'angle d'incidence des rayons X :

$$\beta_s = \beta^0 \frac{\sin(2\theta - \varphi)}{\sin \varphi}$$

Où  $\beta_0 = t/R$ , avec 't' largeur du faisceau et 'R' rayon du goniomètre.

Les microdéformations induisent des variations de distances inter-réticulaires et par voie de conséquence des décalages de raies, vers des  $\theta$  plus faibles dans le cas d'une expansion, plus élevés dans le cas d'une compression. Ainsi, si chaque cristallite est soumise à une déformation différente ou s'il y a une distribution de déformation à l'intérieur des cristallites (due à la présence de dislocations par exemple), la distribution des positions des raies induit un élargissement. Cet élargissement est proportionnel à  $\eta \tan \theta$ , avec  $\eta$  le taux de microdéformation.

La taille finie des domaines de diffraction cohérente (abusivement appelée taille des domaines) à l'intérieur du matériau induit également un élargissement  $\beta_s$  de la largeur intégrale des raies. Pour définir cet élargissement, on utilise la formule de Scherrer [2] :

$$\beta_s = \frac{K\lambda}{D \cos \theta}$$

Où K est appelée constante de Scherrer, proche de l'unité. D est la dimension moyenne des domaines diffractants.

## 1.2. Incidence Rasante

Dans cette thèse, les expériences de diffraction sont réalisées sous faible incidence des rayons X (le montage utilisé sera décrit en 1.4). En effet, les ions utilisés pour les irradiations ne pénètrent la matière que sur quelques microns, ce qui est plus faible que la pénétration des rayons X. En utilisant une incidence rasante, il est possible de limiter les volumes étudiés à la partie irradiée de l'échantillon. Cependant, l'utilisation de l'incidence rasante implique quelques modifications concernant les facteurs de diffusion atomiques et l'amortissement de l'onde électromagnétique dans le matériau [1, 3].

Le facteur de diffusion atomique est complexe et s'écrit sous la forme suivante :

$$f(s, E) = f_0(s) + \Delta f_1(E) + i\Delta f_2(E)$$

Où  $\Delta f_1$  et  $\Delta f_2$  sont appelés facteurs de diffusion anormale, E est l'énergie du photon incident et s est le vecteur de diffusion de l'onde électromagnétique.

Sa complexité provient du fait que les électrons sont liés aux noyaux. En effet, lorsque l'énergie incidente est égale à la différence entre deux niveaux d'énergies des électrons de cœur, un phénomène de résonance apparaît. Les facteurs de diffusion anormale sont indépendants de l'énergie incidente et ne dépendent que de la structure électronique du matériau. La présence d'une partie imaginaire dans le facteur de diffusion atomique conduit à l'amortissement de l'onde électromagnétique se propageant dans le matériau.

En outre, pour tenir compte de l'amortissement de l'onde dans le matériau, il ne faut pas tenir compte de l'approximation de Born, qui considère que les noyaux et électrons de cœur diffuse une onde électromagnétique de manière indépendante, mais utiliser l'approximation de l'onde perturbée [1], qui consiste à :

- Remplacer le matériau par un milieu moyen dépourvu d'atomes, caractérisé par une constante diélectrique  $\epsilon_0$ , avec lequel on peut calculer l'évolution du champ électrique en fonction de la profondeur de pénétration.
- Réintroduire les atomes caractérisés par le facteur de diffusion atomique  $f_0$  et calculer le spectre de diffraction.

On peut ainsi calculer les profondeurs de pénétration des rayons X en fonction de l'angle d'incidence, et contrôler cette profondeur afin de n'étudier que les effets d'irradiation. On peut voir à titre d'exemple la profondeur de pénétration des rayons X ( $K\alpha$  du Cu) dans le spinelle  $ZnAl_2O_4$ .

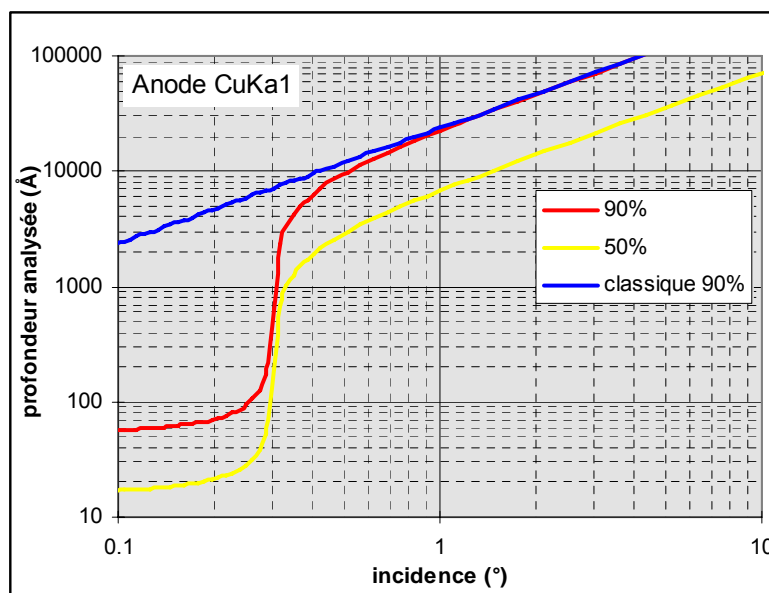


Figure 3 : Profondeur de pénétration des rayons X dans  $ZnAl_2O_4$  en fonction de l'angle d'incidence. La courbe rouge correspond à la profondeur d'où proviennent 90% des rayons X reçu par le détecteur, la droite bleue est celle obtenue en utilisant la formule classiquement utilisée pour mesurer la profondeur de pénétration des rayons X.

### 1.3. Affinement Rietveld

La méthode Rietveld a été mise au point par Hugo Rietveld [4], en 1969, pour affiner les diffractogrammes de diffraction neutronique. Elle a été ensuite adaptée à la diffraction des rayons X. Elle consiste, à partir d'un modèle défini par l'utilisateur, en une simulation du spectre de diffraction, et les différents paramètres du modèle sont ensuite affinés de manière à minimiser l'écart entre le diffractogramme réel et le diffractogramme simulé. Les paramètres affinables pouvant être aussi bien instrumentaux que cristallographiques, il est primordial d'avoir une bonne connaissance des paramètres instrumentaux, afin de ne pas fausser l'affinement des paramètres cristallographiques.

Les pics de diffractions peuvent être modélisés par plusieurs fonctions, les plus courantes étant :

- Une courbe de Gauss.
- Une courbe de Cauchy-Lorentz.
- Une fonction de Voigt, qui est le résultat d'un produit de convolution d'une courbe de Gauss et d'une courbe de Cauchy-Lorentz.
- Une pseudo-fonction de Voigt, qui est une somme pondérée d'une courbe de Gauss et d'une courbe de Cauchy-Lorentz.
- Une fonction de Pearson VII, qui est une distribution statistique créée pour modéliser des phénomènes dont les représentations graphiques sont asymétriques.

Dans le cadre de notre étude, c'est la fonction de Voigt qui sera utilisée, car c'est celle qui est la plus proche de la réalité. En effet, les différentes contributions, celles provenant du matériau et celle provenant de l'instrument induisent l'élargissement des profils des raies avec des contributions à la fois gaussiennes et lorentziennes, leur combinaison sera décrite par une fonction étant le produit de convolution de la fonction de Lorentz et de la fonction de Gauss, ce qui est le cas de la fonction de Voigt.

Plusieurs estimateurs permettent d'apprécier la qualité de l'affinement, parmi lesquels :

- $$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i [y_{io} - y_{ic}]^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_{io}^2}}$$
- $$R_{Bragg} = \frac{\sum_{k=1}^N |I_{ko} - I_{kc}|}{\sum_{k=1}^N I_{ko}}$$
- $$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_{i=1}^N w_i y_{io}^2}}$$
- $$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Avec  $I_{ko}$  l'intensité observée à la  $k^{\text{ième}}$  réflexion, N le nombre d'observations indépendantes (le nombre de points du diffractogramme), P le nombre de variables, C le nombre de contraintes entre les variables. Le facteur  $R_{wp}$  traduit la qualité de l'affinement, tandis que  $R_{exp}$  indique la qualité de la collecte.  $R_{exp}$  est en outre la valeur que peut atteindre

$R_{wp}$  si l'affinement est parfait. Le GoF (pour Goodness of Fit) estime la qualité de l'affinement, comparé à ce qu'on pourrait en attendre. Le  $R_{Bragg}$  renseigne sur l'accord entre les intensités et positions simulées et observées pour les pics de diffraction.

Ceci étant, on ne peut vérifier la qualité d'un affinement qu'en étudiant les paramètres simultanément, ainsi qu'en visualisant les diffractogrammes collectés et simulés.

Le programme utilisé pour les affinements Rietveld de cette thèse est XND, développé par Jean-François Béjar et Gianguido Baldinozzi [5]. Il a été choisi car il a été adapté pour les affinements Rietveld sur des diffractions réalisées en incidence rasante.

#### 1.4. Appareil utilisé

Afin de pouvoir réaliser les études en incidence rasante, on a utilisé un diffractomètre du Service de Recherche Métallurgiques Appliquées (SRMA, CEA-Saclay), dont les principaux éléments sont schématisés figure suivante.

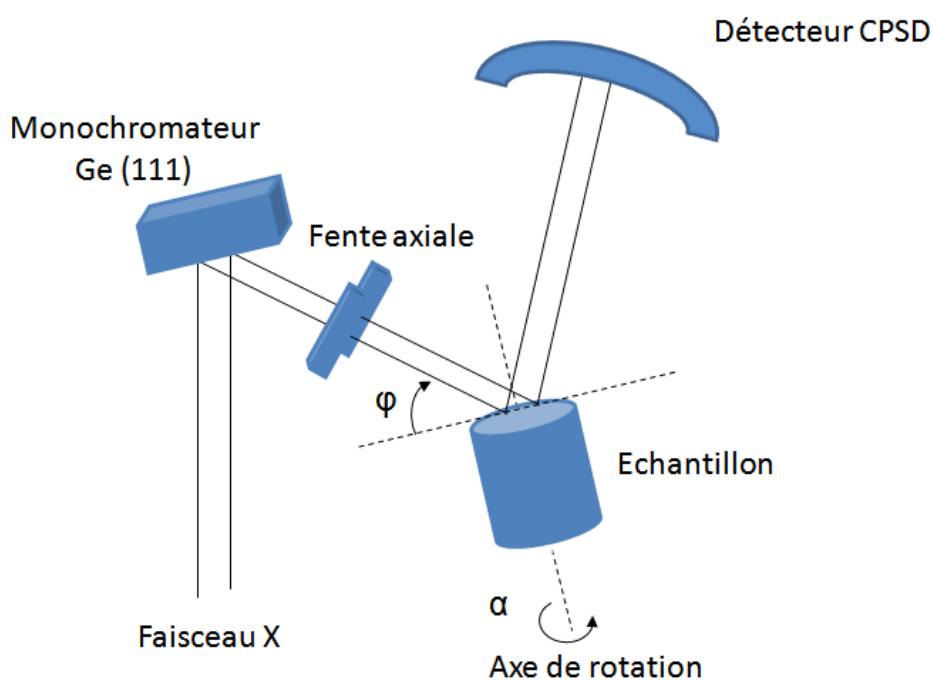


Figure 4 : Diffractomètre en configuration asymétrique utilisé en incidence rasante

Les principales caractéristiques du montage utilisé sont :



- un montage asymétrique, permettant les analyses sous incidence constante des rayons X,
- un tube X à anode de cuivre avec un foyer fin et long,
- un monochromateur de germanium plan générant un faisceau monochromatique (Cu  $K_{\alpha 1}$ , longueur d'onde de 1,54 Å) très étroit (50  $\mu\text{m}$ ) et parallèle,
- des fentes de Sollers axiales permettant de limiter la divergence à environ 1°,
- des fentes de sélection limitant le faisceau à 50 $\mu\text{m}$ \*4 mm
- un porte-échantillon possédant une tête goniométrique manuelle 4 mouvements (2 translations, 2 berceaux) et des mouvements motorisés en Z (hauteur) et  $\omega$  (incidence).
- un détecteur courbe INEL CPS120 couvrant 120° divisés en 8192 canaux d'environ 0.015°.

Les échantillons sont assez petits (largeur 5 mm environ, longueur entre 5-10 mm, épaisseur variable) et très poreux, leur surface n'a donc pu être polie que grossièrement (papier 600) pour avoir une surface plane. Le positionnement des échantillons doit être effectué de manière très rigoureuse pour s'assurer que le faisceau frappe l'échantillon en son centre et sous l'incidence désirée. Voici la procédure adoptée :

- centrage en x, y sur la tête goniométrique à l'aide d'une lunette de visée.
- Correction grossière de l'assiette avec les berceaux.
- Pour améliorer les réglages de l'assiette, un wafer de silicium a été déposé sur la surface de l'échantillon (nos échantillons n'étant pas réfléchissant) et nous avons utilisé un laser de pointage. En faisant tourner l'échantillon selon l'axe z (rotation  $\varphi$ ), le reflet du laser (distance environ 1,5 m) ne doit pas se déplacer de façon appréciable. Cela nous permet de régler les 2 berceaux de la tête goniométrique. Pour un échantillon plan, la précision est de l'ordre de  $\pm 0.05^\circ$ , moins bonne si la surface est courbe

- le positionnement en z se fait à partir d'un balayage en hauteur (z-scan) à incidence nulle (surface de l'échantillon parallèle au faisceau), la sensibilité est de l'ordre de  $\pm 1\mu\text{m}$ ,
- le positionnement en  $\omega$  s'effectue avec une rocking curve ( $\omega$  –scan), la précision est de l'ordre de  $\pm 0.03^\circ$  pour un échantillon plan.
- ces deux réglages pouvant être si nécessaire affinés.

Ce réglage assure que le faisceau X frappe les échantillons en leur centre quelle que soit l'incidence d'analyse retenue et est tangent à la surface de l'échantillon pour une incidence nulle. L'angle d'incidence utilisé varie entre  $1^\circ$  et  $5^\circ$ , la taille de la zone éclairée par les rayons X ( $\sim 2.5\text{mm}$  pour  $1^\circ$ ) est donc plus faible que la taille des échantillons ( $> 5\text{mm}$ ), assurant que la même quantité de matière sera sondée quel que soit l'échantillon, pour un même angle d'incidence. Les analyses d'échantillons irradiés lors d'une même série d'irradiations ayant été effectuées par campagnes courtes (on peut donc considérer que l'intensité fournie par le tube est constante) et pour la même durée d'acquisition, les diagrammes seront directement superposables pour comparer les échantillons (en particulier il sera possible de suivre l'amorphisation par la diminution de l'intensité totale diffractée). Les échantillons sont maintenus fixes pendant les analyses (pas de rotation  $\varphi$ ).

De par sa conception (ligne à retard), le CPS120 ne permet pas d'avoir une position angulaire absolue. Une calibration est donc nécessaire. La relation canal – angle n'étant pas rigoureusement linéaire, une calibration en deux temps est mise en œuvre :

- calibration avec un matériau étalon de grand paramètre de maille (ici,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $a = 10.604 \text{ \AA}$ ), Ce qui permet de déterminer la relation canal – angle dès les petits angles (raie (100) à  $2\theta \sim 8^\circ$ ),
- analyse d'un échantillon de spinelle non implanté qui constituera un étalon secondaire, ce qui améliore la relation canal/angle aux angles correspondant aux pics de la structure spinelle.

## 2. Microscopie Electronique en Transmission

### 2.1. Principe

Le principe de fonctionnement d'un Microscopie Electronique en Transmission (MET) est similaire à celui d'un microscope optique, aux différences près que l'on n'utilise pas des photons mais des électrons, et que les lentilles sont des lentilles magnétiques. Les électrons incidents ont en général une énergie de quelques centaines de keV, ce qui leur donne une longueur d'onde de quelques pm, capable donc de sonder la structure atomique des matériaux.

Le microscope est composé de plusieurs éléments, comme indiqué dans la figure suivante :

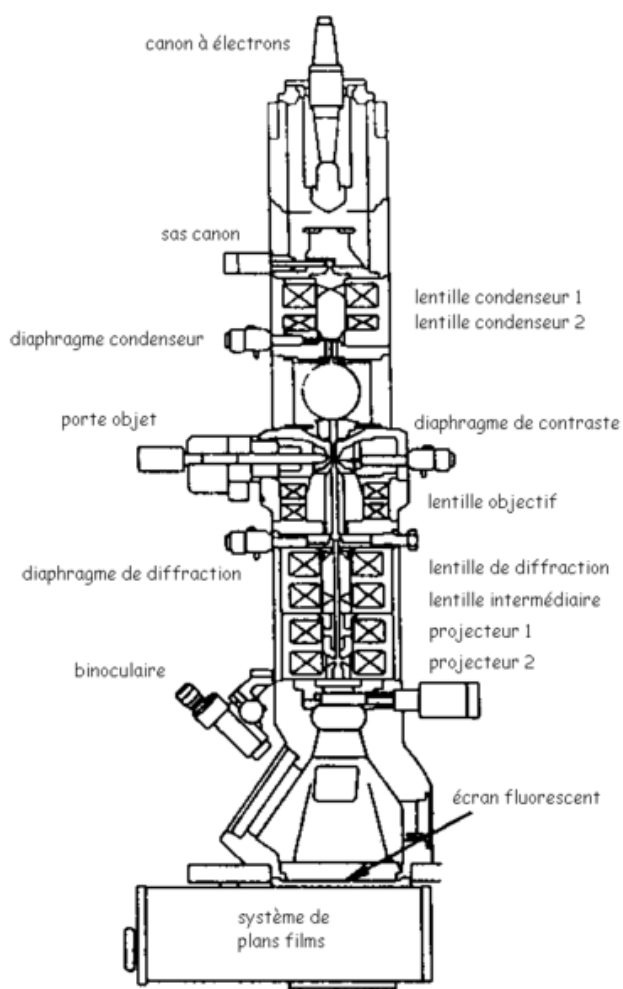


Figure 5 : Schéma d'un microscope électronique en transmission

Pour produire les électrons, on utilise un canon à électrons, qui peut être une pointe en  $\text{LaB}_6$  ou un canon à émission de champ. Une série de lentilles permet de focaliser le faisceau qui va illuminer l'échantillon. Après la lentille objectif, il y a des lentilles chargées de former l'image sur l'écran fluorescent. Il y a enfin un système d'acquisition d'images, écran fluorescent, caméra CCD et films photographiques. Une des lentilles les plus importantes est la lentille objectif, qui est celle qui donne la première image agrandie (plan image de la lentille objectif) ou le diagramme de diffraction (plan focal de la lentille objectif). De ses performances dépendent celles du microscope entier. A noter qu'avec un microscope électronique en transmission, on peut travailler soit en mode image, soit en mode diffraction, selon que l'on projette le plan image ou le plan focal de la lentille objectif sur l'écran fluorescent.

## 2.2. Appareil utilisé

Au cours de ce travail nous avons utilisé un microscope Jeol 2010F de 200keV, équipé d'un canon à émission de champ, appartenant à la plateforme IRMA. Nous avons travaillé en mode diffraction et en mode image classique (champ clair et champ sombre) ainsi qu'en mode haute résolution.

## 2.3. Préparation des échantillons

Pour la plupart des observations nous avons utilisé une méthode simple de fabrication d'échantillons observables en microscopie électronique en transmission, à savoir le dépôt de poudres sur grille de cuivre recouverte d'une fine couche de carbone amorphe. Pour cela on broie la poudre dans un mortier quelques minutes pour bien détacher les grains, puis on mélange cette poudre à de l'éthanol ultra pur. Cette solution est mise dans un bac à ultrasons pendant 15 mn. Ensuite on prélève une goutte de la solution avec une pipette et on dépose la goutte sur la grille de cuivre recouverte de carbone amorphe.

Un porte-échantillon permettant d'irradier directement les lames minces a été utilisé pour les irradiations. Cela nous a permis de pouvoir observer les sections des traces des ions dans le matériau en mettant la trace parallèle au faisceau d'électron.

Afin d'observer l'évolution de l'endommagement en fonction de la profondeur de pénétration nous avons également fabriqué des sections transverses, la figure suivante montre les différentes étapes de leur préparation. Les échantillons sont prélevés dans des disques denses frittés. Ceux-ci sont d'abord coupés en barrettes d'un peu moins de 3 mm de largeur et de 400 $\mu$ m d'épaisseur, avant d'être collés en vis-à-vis, les faces irradiées étant collées entre elles (dans certains cas nous avons utilisé des barrettes de 300 $\mu$ m et nous avons intercalé un morceau de silicium de 100 $\mu$ m entre les deux barrettes de spinelle). Le sandwich est ensuite inséré dans un tube en laiton de 3 mm de diamètre, rempli de colle, qui est ensuite coupé en petits disques d'environ 600  $\mu$ m d'épaisseur. Les disques sont polis des deux côtés jusqu'à atteindre une épaisseur de 100  $\mu$ m. L'amincissement mécanique se termine avec un polissage au dimpler, avec de la pâte diamantée, pour atteindre une épaisseur au centre des disques de l'ordre de 10  $\mu$ m. En second lieu un amincissement ionique est mis en œuvre, qui se déroule dans un amincisseur GATAN PIPS (Précision Ion Polisher System). Les disques, préalablement amincis à 10  $\mu$ m d'épaisseur, sont bombardés par des ions Ar de 5 keV, entraînant de la pulvérisation, jusqu'à formation d'un trou au centre de l'échantillon. Les zones observables en microscopie électronique en transmission sont les zones minces se situant en bord du trou.

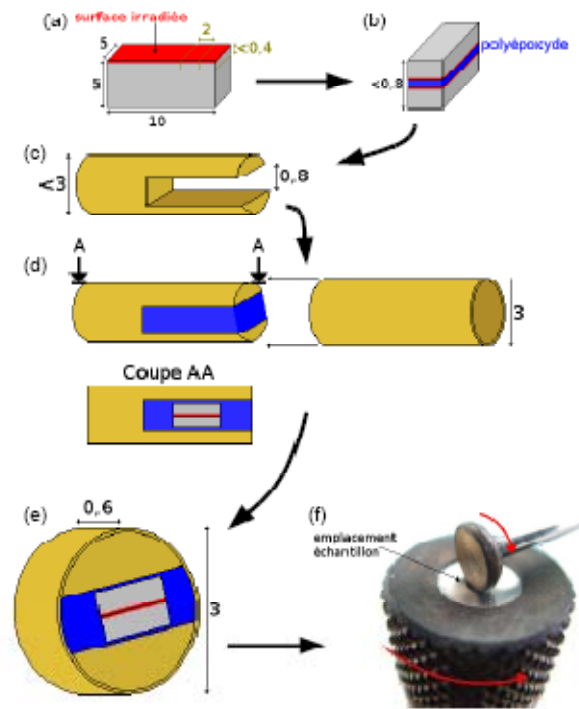


Figure 6 : Préparation d'un échantillon de microscopie électronique en transmission

### 3. Spectroscopie d'absorption optique

#### 3.1. Principe et description

La spectroscopie d'absorption optique est une technique de mesure macroscopique, contrairement à la microscopie électronique en transmission par exemple. Son principe, consiste à illuminer le matériau étudié sur une plage de longueurs d'onde et de mesurer l'intensité du faisceau à la sortie du matériau. A partir de cette intensité, on peut mesurer la densité optique  $A$  (ou absorbance) du matériau étudié. En effet, selon la loi de Beer-Lambert, on a :

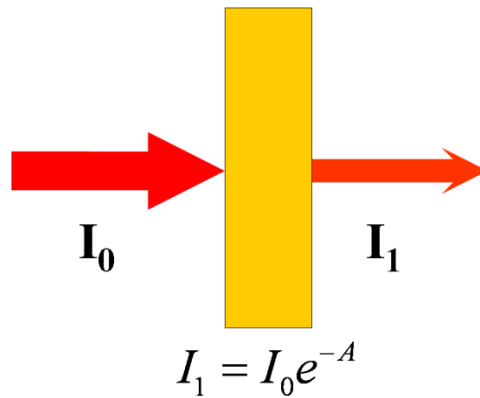


Figure 7 : Loi de Beer-Lambert

Nous avons utilisé un spectromètre Cary 300 UV-Vis, qui permet de mesurer l'absorption sur la gamme de longueur d'onde 190nm-800nm. Cet appareil est un spectromètre double faisceau qui nous permet d'acquérir un spectre différence entre l'échantillon que l'on veut étudier (échantillon irradié par exemple) et le faisceau de référence. Il nous est possible de ne rien placer sur le trajet de référence, ou alors nous pouvons mettre un échantillon non-irradié pour observer la différence entre irradié et non-irradié. Le principe de fonctionnement de ce spectromètre schématisé sur la figure suivante.

### • Double Beam Type

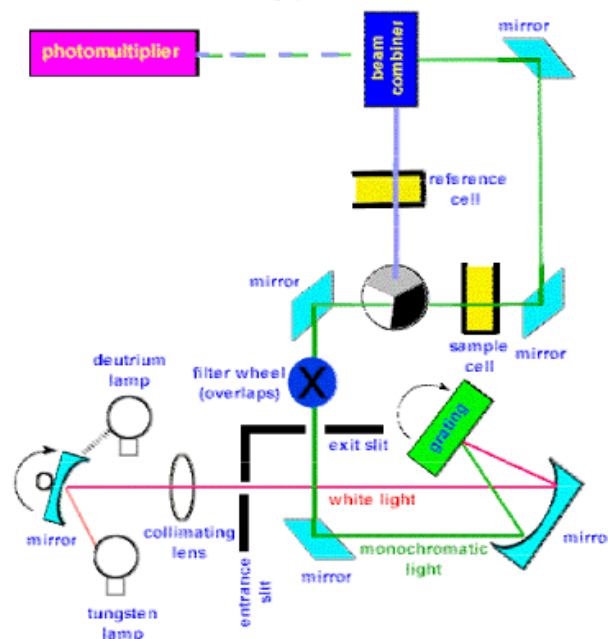


Figure 8 : Configuration du spectromètre UV-visible utilisé

## 3.2. Apports

La spectroscopie d'absorption optique permet de caractériser principalement les défauts ponctuels, comme les centres V et F par exemple. En effet, ces défauts ont des niveaux d'énergie particuliers qui peuvent être excités par la lumière reçue. Ainsi, cette lumière sera transmise différemment et l'absorbance se verra modifiée. Il est ainsi possible, à partir de l'absorbance, de déterminer la concentration de ces défauts ponctuels dans le matériau.

## 4. Matériaux étudiés et conditions d'irradiation

### 4.1. Synthèse des matériaux

Plusieurs types d'échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ont été utilisés, sous forme d'échantillons polycristallins massifs ou sous forme de poudres. Les échantillons polycristallins de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ont été fabriqués en collaboration avec Laurence Hervé du CRISMAT, à partir de poudres de ZnO et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La poudre de ZnO a été approvisionnée chez Prolabo, pure à 99,5%. La poudre d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est une poudre distribuée par Merck, pure à 99,9%, avec les impuretés principales suivantes : 0,015% Cl, 0,05%  $\text{SO}_4$ , 0,03% Fe, 0,0005% As. Les poudres ont été mélangées dans une jarre à boulets en alumine puis broyées dans un mortier. Le mélange a subi un traitement thermique à 1200°C pendant 8 heures afin que le composé  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  se forme. La poudre ainsi obtenue sera nommée dans la suite du manuscrit poudre CRISMAT. Cette poudre a ensuite été pressée par une presse hydrostatique à 3000 bars pour élaborer un barreau cylindrique. Le barreau ainsi obtenu a finalement été fritté à 1650°C pendant 24h. La densité de ce barreau a été estimée par pesée à 62 ( $\pm 5$ ) % de la densité théorique. La majorité des poudres utilisées ont été fabriquées au SRMA à Saclay, leur procédé de fabrication est décrit dans la thèse de Catherine Thiriet-Dodane [3]. Les échantillons de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  monocristallin ont été fabriqués par la société SurfaceNet GmbH.

Les barreaux cylindriques de diamètre 6mm ont été coupés dans le sens de la longueur en tranche d'environ 2mm d'épaisseur puis rectangle de longueur environ 1 cm. Ils ont ensuite été grossièrement polis sur les deux faces pour les rendre plan (papier 600). Les échantillons



ainsi obtenus ont été irradiés puis analysés en diffraction des rayons X, certains ont ensuite été préparés pour l'observation en microscopie électronique en transmission en section transverse.

## 4.2. Irradiations réalisées

A l'exception de trois échantillons de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  irradiés à l'accélérateur allemand GSI (Gesellschaft für Schweren Ionen Forschung), à Darmstadt, tous les échantillons ont été irradiés au GANIL, sur la ligne IRRSUD (pour les énergies inférieures ou égales à 1 MeV/A) ou sur la ligne SME (pour les énergies supérieures à 1 MeV/A). Pour les trois types d'échantillons (poudres et polycristallins massifs pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , monocristaux pour  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), les irradiations effectuées sont synthétisées dans les tableaux ci-dessous.

Référence	Température	Fluence ( $\text{cm}^{-2}$ )
$^{66}\text{Zn}$ @ 11.52 MeV/A (760 MeV)		
1	RT	$5.10^{11}$
2	RT	$10^{12}$
3	RT	$2.10^{12}$
4	RT	$4.10^{12}$
5	RT	$6.10^{12}$
6	RT	$8.10^{12}$
7	RT	$10^{13}$
8	RT	$5.10^{13}$
$^{129}\text{Xe}$ @ 0.7 MeV/A (92 MeV)		
9	RT	$10^{11}$
10	RT	$10^{12}$
11	RT	$2.10^{12}$
12	RT	$4.10^{12}$
13	RT	$6.10^{12}$
14	RT	$8.10^{12}$

Référence	Température	Fluence ( $\text{cm}^{-2}$ )
$^{86}\text{Kr}$ @ 0.86 MeV/A (74 MeV)		
25	RT	$5.10^{11}$
26	RT	$10^{12}$
27	RT	$2.10^{12}$
28	RT	$4.10^{12}$
29	RT	$6.10^{12}$
30	RT	$8.10^{12}$
31	RT	$10^{13}$
32	RT	$3.10^{13}$
33	RT	$6.10^{13}$
34	300 °C	$10^{12}$
35	300 °C	$5.10^{12}$
36	300 °C	$10^{13}$
37	300 °C	$3.10^{13}$
38	300 °C	$6.10^{13}$
39	300 °C	$10^{14}$

15	RT	$10^{13}$
16	RT	$5.10^{13}$
17	RT	$10^{14}$
$^{129}\text{Xe}$ @ 0.55 MeV/A (71 MeV)		
18	500 °C	$10^{11}$
19	500 °C	$2.10^{12}$
20	500 °C	$4.10^{12}$
21	500 °C	$6.10^{12}$
22	500 °C	$8.10^{12}$
23	500 °C	$10^{13}$
24	500 °C	$6.10^{13}$

40	500 °C	$10^{12}$
41	500 °C	$5.10^{12}$
42	500 °C	$10^{13}$
43	500 °C	$3.10^{13}$
44	500 °C	$6.10^{13}$
45	500 °C	$10^{14}$

Tableau 3 : Synthèse des irradiations réalisées sur les échantillons polycristallins de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Référence	Température	Fluence ( $\text{cm}^{-2}$ )
$^{86}\text{Kr}$ @ 0.86 MeV/A (74 MeV)		
46	RT	$2.10^{11}$
47	RT	$4.10^{12}$
48	RT	$8.10^{12}$
49	RT	$10^{13}$
50	RT	$3.10^{13}$
51	RT	$10^{14}$
52	300°C	$2.10^{11}$
53	300°C	$10^{13}$
54	300°C	$3.10^{13}$
55	300°C	$10^{14}$
56	500°C	$2.10^{11}$
57	500°C	$10^{13}$
58	500°C	$3.10^{13}$
59	500°C	$10^{14}$

Référence	Température	Fluence ( $\text{cm}^{-2}$ )
$^{129}\text{Xe}$ @ 0.7 MeV/A (92 MeV)		
60	RT	$10^{11}$
61	RT	$10^{12}$
62	RT	$4.10^{12}$
63	RT	$6.10^{12}$
64	RT	$8.10^{12}$
65	RT	$10^{13}$
66	RT	$2.10^{13}$
67	RT	$4.10^{13}$
68	RT	$6.10^{13}$
69	RT	$8.10^{13}$
70	RT	$10^{14}$
$^{129}\text{Xe}$ @ 0.7 MeV/A +6 $\mu\text{m}$ Al (30 MeV)		
71	RT	$10^{14}$
$^{30}\text{S}$ @ 1 MeV/A (30 MeV)		
72	RT	$10^{14}$

Synthèse CRISMAT		
<sup>86</sup> Kr @ 0.86 MeV/A (74 MeV)		
73	RT	2.10 <sup>11</sup>
74	RT	4.10 <sup>12</sup>
75	RT	8.10 <sup>12</sup>
76	RT	10 <sup>13</sup>
77	500°C	2.10 <sup>11</sup>
78	500°C	3.10 <sup>13</sup>

Tableau 4 : Synthèse des irradiations réalisées sur les poudres de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Température	Fluence (cm <sup>-2</sup> )	Température	Fluence (cm <sup>-2</sup> )
<sup>197</sup> Au @ 11.4 MeV/A (2,25 GeV)		<sup>129</sup> Xe @ 0.7 MeV/A (92 MeV)	
RT	10 <sup>11</sup>	300°C	10 <sup>10</sup>
RT	10 <sup>12</sup>	300°C	2.10 <sup>11</sup>
RT	5.10 <sup>12</sup>	300°C	10 <sup>12</sup>
<sup>129</sup> Xe @ 0.7 MeV/A (92 MeV)		300°C	5.10 <sup>12</sup>
RT	5.10 <sup>8</sup>	300°C	10 <sup>14</sup>
RT	10 <sup>11</sup>	500°C	10 <sup>10</sup>
RT	10 <sup>12</sup>	500°C	2.10 <sup>11</sup>
RT	5.10 <sup>12</sup>	500°C	10 <sup>12</sup>
RT	10 <sup>13</sup>	500°C	5.10 <sup>12</sup>
<sup>129</sup> Xe @ 0.23 MeV/A (30 MeV)		500°C	10 <sup>14</sup>
RT	10 <sup>13</sup>		

Tableau 5 : Synthèse des irradiations réalisées sur les monocristaux de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Toutes les irradiations effectuées sur IRRSUD l'ont été avec un flux maximum de 3.10<sup>9</sup> cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>, exceptions faites des fluences inférieures ou égales à 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>, où le flux des ions était de 5.10<sup>7</sup> cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Pour les irradiations sur la ligne SME, le flux était de 5.10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>; quant aux irradiations réalisées à GSI, le flux était de 3.10<sup>8</sup> cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. Dans le chapitre

troisième, on utilisera également des irradiations réalisées avant le début de cette thèse, réalisées à partir de matériaux synthétisés durant la thèse de C. Dodane [3]. Ces irradiations ont été réalisées à température ambiante avec des ions Xe de 92 MeV.

Référence	Fluence (cm <sup>-2</sup> )
A	10 <sup>11</sup>
B	10 <sup>12</sup>
C	10 <sup>14</sup>
D	5.10 <sup>14</sup>

Tableau 6 : Synthèse des irradiations réalisées avant le début de la thèse

Sur les figures suivantes on peut voir un diagramme de diffraction réalisé sur un échantillon non irradié fabriqué au CRISMAT, ainsi que des photographies de microscopie électronique en transmission d'échantillons du CRISMAT.

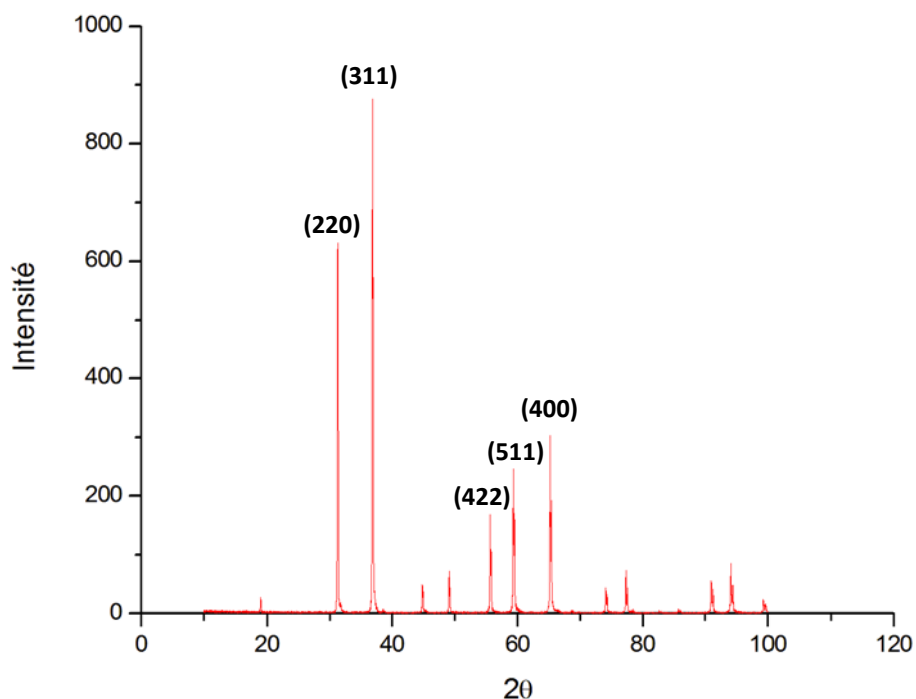


Figure 9 : Diffractogramme réalisé sur un échantillon CRISMAT non irradié (CPS120, Cu Kα)

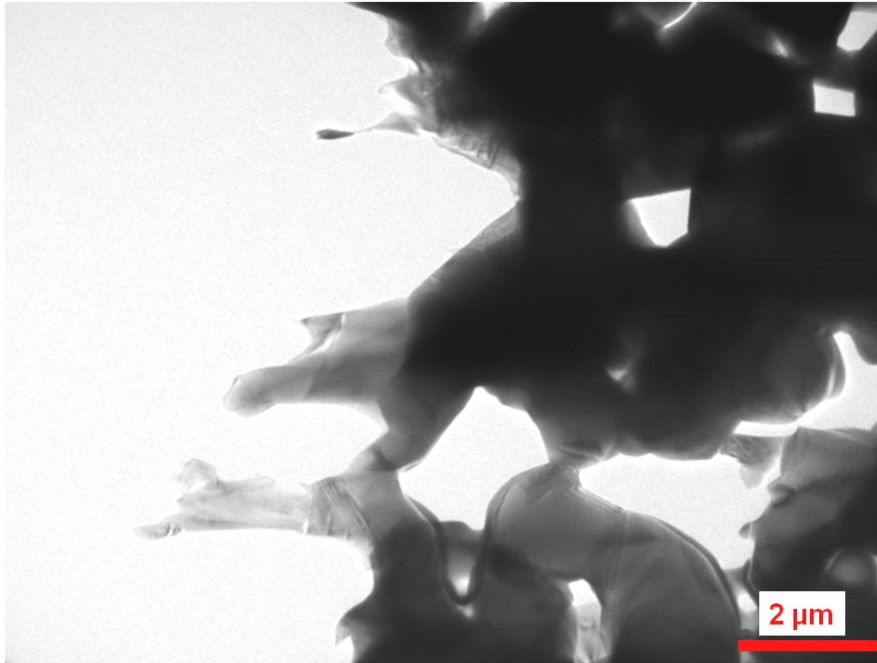


Figure 10 : Photographie en microscopie électronique en transmission d'un échantillon CRISMAT non irradié

On voit que l'échantillon est très poreux. La taille des grains est de l'ordre de quelques microns – alors qu'elle n'est que de quelques centaines de nanomètres pour les échantillons fabriqués au SRMA - et comporte de nombreuses macles (aucune sur les échantillons du SRMA).

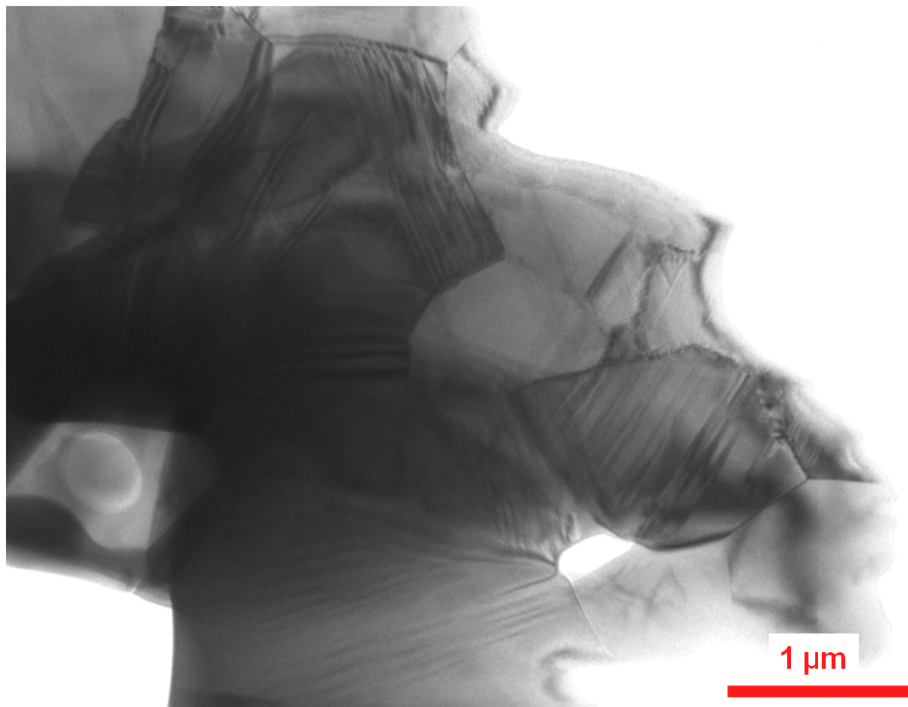


Figure 11 : Photographie de microscopie électronique en transmission d'un échantillon CRISMAT non irradié

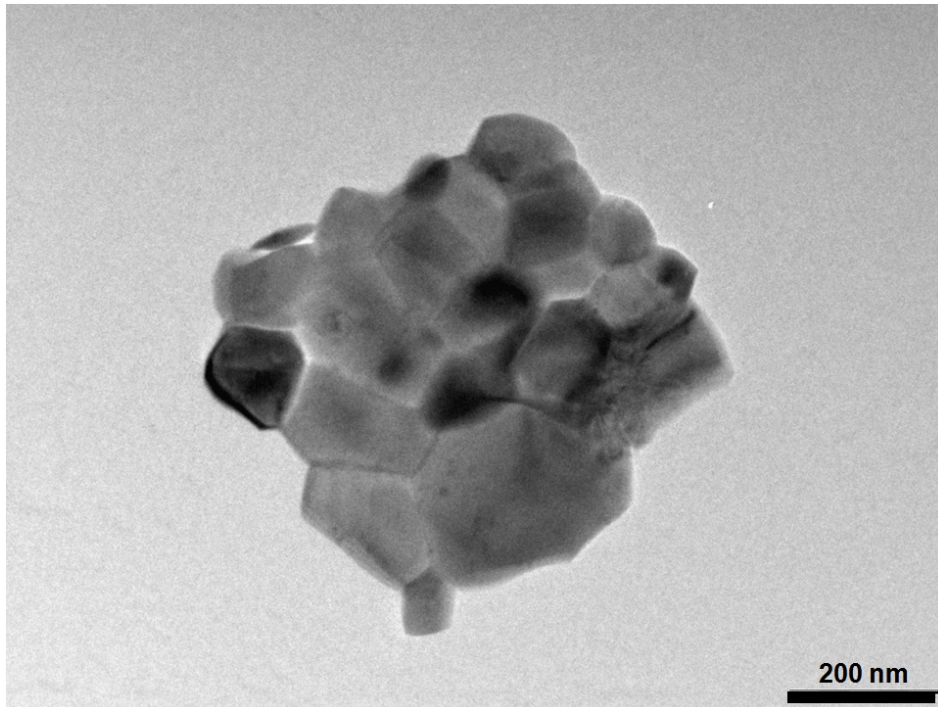


Figure 12 : Photographie de microscopie électronique en transmission d'un échantillon SRMA non irradié

## Références

- [1] D. Simeone, D. Gosset, J-L. Béchade, Utilisation de la diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'étude des solides irradiés : application à la zirconne, Rapport CEA-R-5975
- [2] P. Scherrer, Gött. Nach. 2 (1918) 98
- [3] C. Thiriet-Dodane, Thèse de doctorat, Université Paris XI, 2002
- [4] H. Rietveld, Acta Cryst. 22 (1967) 65
- [5] J-F. Bézar, G. Baldinozzi, CPD Newsletter 20 (1998) 3

# Chapitre troisième : Amorphisation sous irradiation

---

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats concernant l'amorphisation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , obtenus en étudiant par microscopie électronique en transmission et en diffraction des rayons X des échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradiés avec différents ions, différentes fluences et à différentes températures.

## 1 Première estimation du seuil d'amorphisation à température ambiante

Comme la plupart des matériaux isolants, le spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  subit une amorphisation lors d'irradiation par des ions de forte énergie cinétiques [1-3]. Ce phénomène est en général un phénomène à seuil. Dans le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , par exemple, le seuil d'amorphisation a été estimé autour de 6 keV/nm [4-6]. Pour le spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , ce seuil n'est pas reporté dans la littérature. C. Dodane conclue à un seuil dépendant de la pureté des matériaux [7]. Cependant, pour calculer le pouvoir d'arrêt des ions, elle considérait la densité expérimentale obtenue, ce qui induisait une différence de pouvoir d'arrêt entre les deux fabrications de spinelles  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et pourrait donc expliquer la différence de seuil en pouvoir d'arrêt observée. En effet, chaque grain du matériau a la densité théorique, donc localement le pouvoir d'arrêt est le même quel que soit la densité du matériau. Pour effectuer nos calculs de pouvoir d'arrêt par le logiciel SRIM nous avons donc considéré que les matériaux étudiés avaient la densité théorique. Dans ce cas, le pouvoir d'arrêt des ions est localement correct, par contre l'évolution de ce pouvoir d'arrêt des ions en fonction de la profondeur ne tient pas compte de la densité, il faudrait donc « dilater » l'échelle en profondeur pour tenir compte de la porosité. Nous avons irradié des poudres et différentes fabrications de spinelles frittés, dans la suite du manuscrit, nous tracerons les évolutions du pouvoir d'arrêt en fonction de la profondeur de pénétration des ions pour une densité égale à la densité théorique.



L'évolution de la profondeur sondée par les rayons X en fonction de l'angle d'incidence du faisceau X dans  $ZnAl_2O_4$  est reportée figure 1. Pour ce calcul, nous avons utilisé la méthode basée sur l'approximation de l'onde perturbée décrite pour les incidences rasantes par Simeone et al [7] pour définir une profondeur de pénétration dans le matériau en fonction de l'angle d'incidence des rayons X. Nous avons également considéré un matériau dont la densité est égale à la densité théorique.

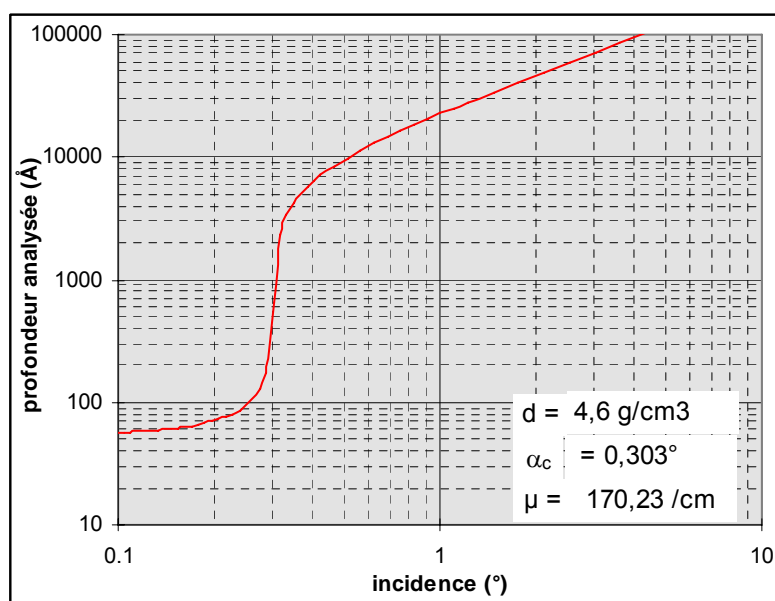


Figure 1 : Evolution de la profondeur sondée par les faisceaux de rayons X en fonction de l'angle d'incidence [7]. Pour cette simulation un angle critique ( $\alpha_c$ ) de  $0,303^\circ$  a été calculé par l'analyse des coefficients d'absorption anormaux de Zn, Al et de O. La densité a été prise égale à la densité théorique du matériau.

En faisant varier l'angle d'incidence, nous pouvons donc sonder la matière sur différentes épaisseurs. Comme sur la ligne IRRSUD, la perte d'énergie par interaction électronique décroît rapidement avec la profondeur de pénétration de l'ion, cela nous permet d'avoir une première estimation du pouvoir d'arrêt en dessous duquel il n'y a pas amorphisation à une fluence donnée.

L'évolution du pouvoir d'arrêt électronique des ions en fonction de la profondeur de pénétration dans le matériau ainsi que le profil d'endommagement par interaction nucléaire sont reportés figure 2 (les dpa ont été calculés pour une fluence de  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>).

L'épaisseur sondée par les rayons X (d'où provient 90% du signal) en fonction de l'angle d'incidence est également représentée par des traits verticaux.

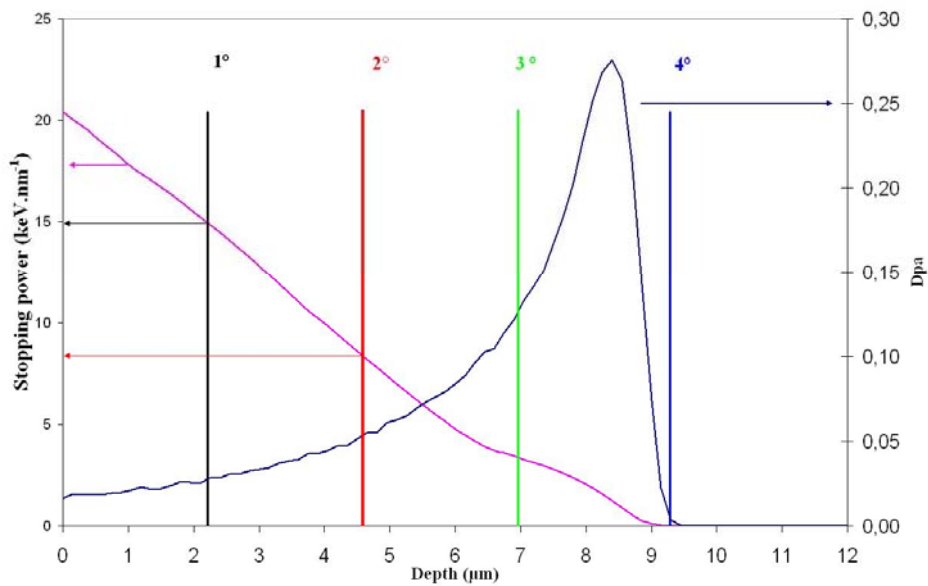


Figure 2 : Relations entre pouvoir d'arrêt, angle d'incidence des rayons X et profondeur de l'échantillon pour des irradiations avec des ions Xe de 92 MeV. Les dpa sont calculés pour une fluence de  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Les traits verticaux indiquent la profondeur de pénétration des rayons X (90%) pour les différents angles d'incidence.

Lors des premières irradiations sur IRRSUD, avec des ions Xe de 92 MeV à une fluence de  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup> (référence irradiation c), des analyses réalisées en diffraction des rayons X à différents angles d'incidences ont pu montrer l'amorphisation du matériau. Ces courbes sont montrées sur la figure 3.

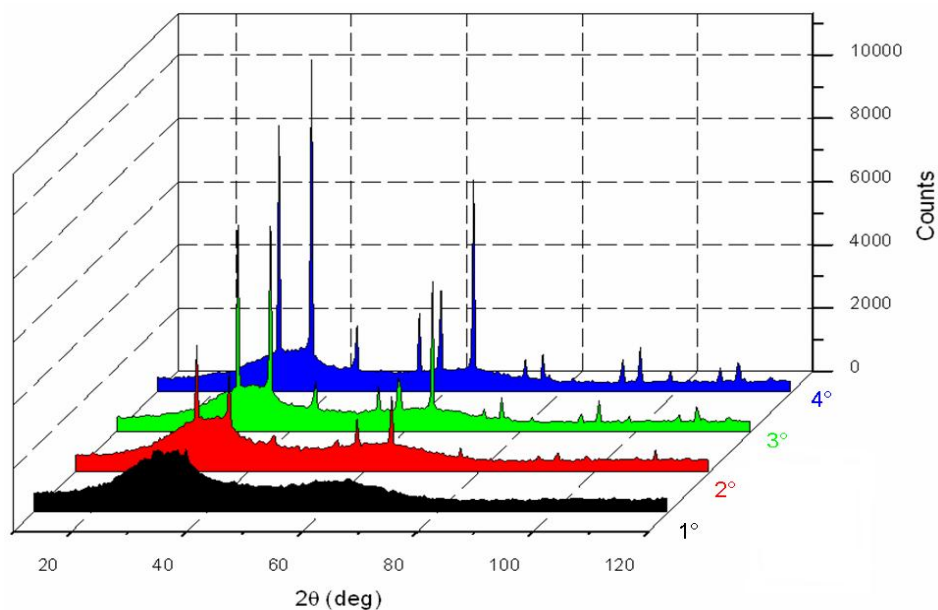


Figure 3 : Diffractogrammes réalisés sur à différents angles d'incidence sur un échantillon de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> irradié par des ions de Xénon de 92 MeV à une fluence de  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>

Sur le diagramme de diffraction réalisé à 1° d'incidence, on peut observer la présence de deux « bosses amorphes », centrées sur 35° et 65°, et l'absence de pics de diffraction, alors que ces derniers sont présents sur les diagrammes de diffraction réalisés à 2°, 3° et 4°.

A 1° d'incidence, on sonde à une profondeur de 2,1 µm, le diagramme de diffraction indique que toute la matière sondée (ou quasiment) est amorphe. A 2°, c'est-à-dire pour une profondeur sondée de 4,6 µm, des pics de diffraction apparaissent, montrant qu'une partie du matériau sondé est cristallin. A partir de ces observations, nous pouvons conclure qu'au dessus d'un pouvoir d'arrêt de 15 keV.nm<sup>-1</sup>, il y a amorphisation totale du spinelle, alors que pour un pouvoir d'arrêt de 8 keV.nm<sup>-1</sup>, le matériau reste cristallin. Ces résultats indiquent l'existence d'un seuil en pouvoir d'arrêt pour l'amorphisation, compris entre 8 keV.nm<sup>-1</sup> et 15 keV.nm<sup>-1</sup>.

## 2 Affinement du seuil en pouvoir d'arrêt

Nous avons montré ci-dessus qu'en faisant varier l'angle d'incidence des rayons X, on pouvait avoir une estimation du seuil en pouvoir d'arrêt. Pour être plus précis il faut utiliser une technique où l'on sonde un matériau sur une zone où le pouvoir d'arrêt des ions est constant, d'autant plus que nos échantillons sont loin de la densité théorique, ce qui modifie la relation pouvoir d'arrêt/profondeur de pénétration ainsi que la profondeur sondée par les rayons X. Etant donné la variation rapide du pouvoir d'arrêt électronique en fonction de la profondeur sur la ligne IRRSUD (figure 3), nous avons choisi d'observer par microscopie électronique en transmission des poudres de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> déposées sur grille de carbone et irradiées avec des particules de différents pouvoirs d'arrêt. En effet, les grains sont suffisamment petits – de l'ordre de la centaine de nanomètres – pour pouvoir être observés en microscopie électronique en transmission et pour que le pouvoir d'arrêt des ions puisse être considéré comme constant, cela nous permet de tester rapidement l'effet du pouvoir d'arrêt en irradiant à forte fluence (10<sup>14</sup> ions.cm<sup>-2</sup>), pour que l'amorphisation soit totale si on se situe au dessus du seuil. Le tableau suivant récapitule les irradiations effectuées.

Référence d'irradiation	Ion, Energie	Pouvoir d'arrêt	Amorphisation
72	S 30 MeV	8	Non
71	Xe, 30 MeV *	12	Oui
70	Xe, 92 MeV	20	Oui
51	Kr, 74 MeV	16	Oui

Tableau 7 : Synthèse d'irradiation provoquant l'amorphisation. \* l'ion Xe de 30 MeV a été obtenu à partir de l'ion Xe de 92 MeV, qui a parcouru auparavant une feuille d'aluminium de 6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'énergie de sortie de l'ion est comprise entre 28 MeV et 32 MeV

Ces irradiations ont permis de compléter la première étude sur le seuil en pouvoir d'arrêt pour l'amorphisation. Toutes les irradiations ont été faites à une fluence de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . La présence de l'amorphisation a été déterminée en utilisant la microscopie électronique en transmission, en mode image et en mode diffraction. Sur les figures suivantes, on peut voir les différentes micrographies réalisées sur les échantillons irradiés.

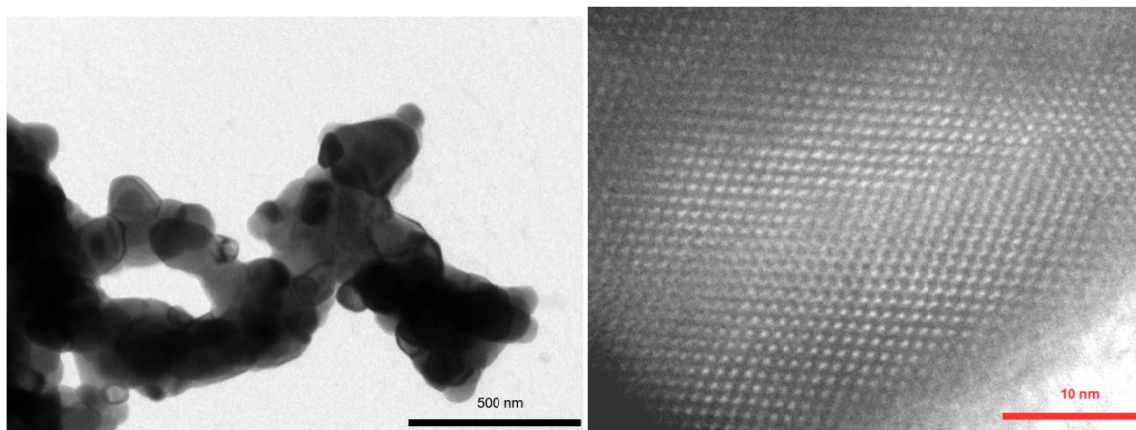


Figure 4 : Echantillon de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions S de 30 MeV, à une fluence de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$

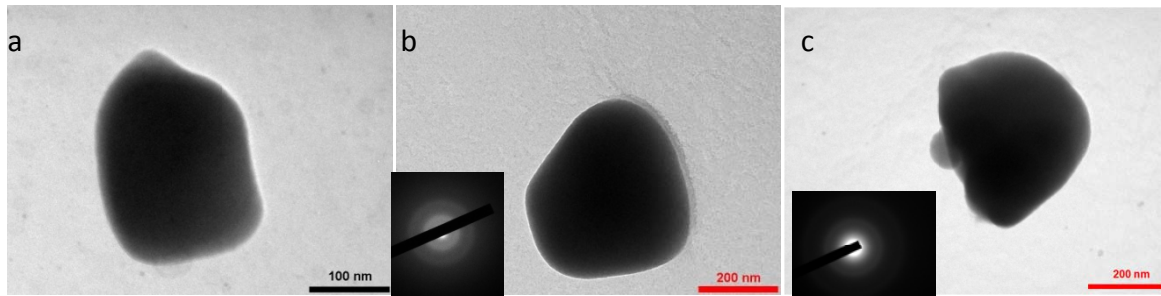


Figure 5 : Echantillon de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié à une fluence de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  avec des ions a) Xe de 30 MeV, b) Xe de 92 MeV, c) Kr de 74 MeV

La figure 4 montre qu'à  $8 \text{ keV.nm}^{-1}$ , le matériau est encore parfaitement cristallin, il ne s'amorphise pas, ce qui confirme le résultat obtenu par diffraction des rayons X donnant une borne inférieure pour le seuil en pouvoir d'arrêt de  $8 \text{ keV/nm}$ . Sur la figure 5, on peut remarquer que le matériau est complètement amorphe quel que soit l'ion. Les pouvoirs d'arrêt étant respectivement de 12, 16 et  $20 \text{ keV.nm}^{-1}$ , on peut ramener le seuil à une fenêtre comprise entre  $8 \text{ keV.nm}^{-1}$  et  $12 \text{ keV.nm}^{-1}$ . Pour affiner encore plus ce seuil il faudrait refaire des irradiations avec des ions de pouvoir d'arrêt intermédiaire, ce qui n'était pas compatible avec la programmation de la ligne IRRSUD.

### 3 Etude du processus d'amorphisation à température ambiante par microscopie électronique en transmission

Les expériences suivantes ont eu pour but de déterminer le mécanisme d'amorphisation, c'est à dire s'il y a amorphisation directe dans la trace ou par un autre phénomène, et s'il y a une température à partir de laquelle l'amorphisation n'a plus lieu.

Pour ce faire, des échantillons ont été irradiés avec des ions Xe de 92 MeV, avec des fluences allant de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  à  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (références d'irradiations 60, 62, 53, 64, 65, 70) et ensuite étudiés par microscopie électronique en transmission.

On a d'abord étudié les échantillons irradiés dans le régime des impacts uniques (figures 8 à 10). Les comptages effectués sur les images de microscopie électronique ont permis de déterminer que la densité d'impact était de  $83\% \pm 8\%$  de la fluence. Sachant que

les fluences expérimentales sont connues avec une incertitude de l'ordre de 15%, on a considéré que chaque ion incident créé une trace. En inclinant l'échantillon, nous avons vérifié que les traces étaient continues. Nous avons également vérifié cela sur un échantillon massif irradié et observé en section transverse (image 6c) car des traces quasi continues peuvent apparaître comme continues en inclinant un échantillon observé en section plane.

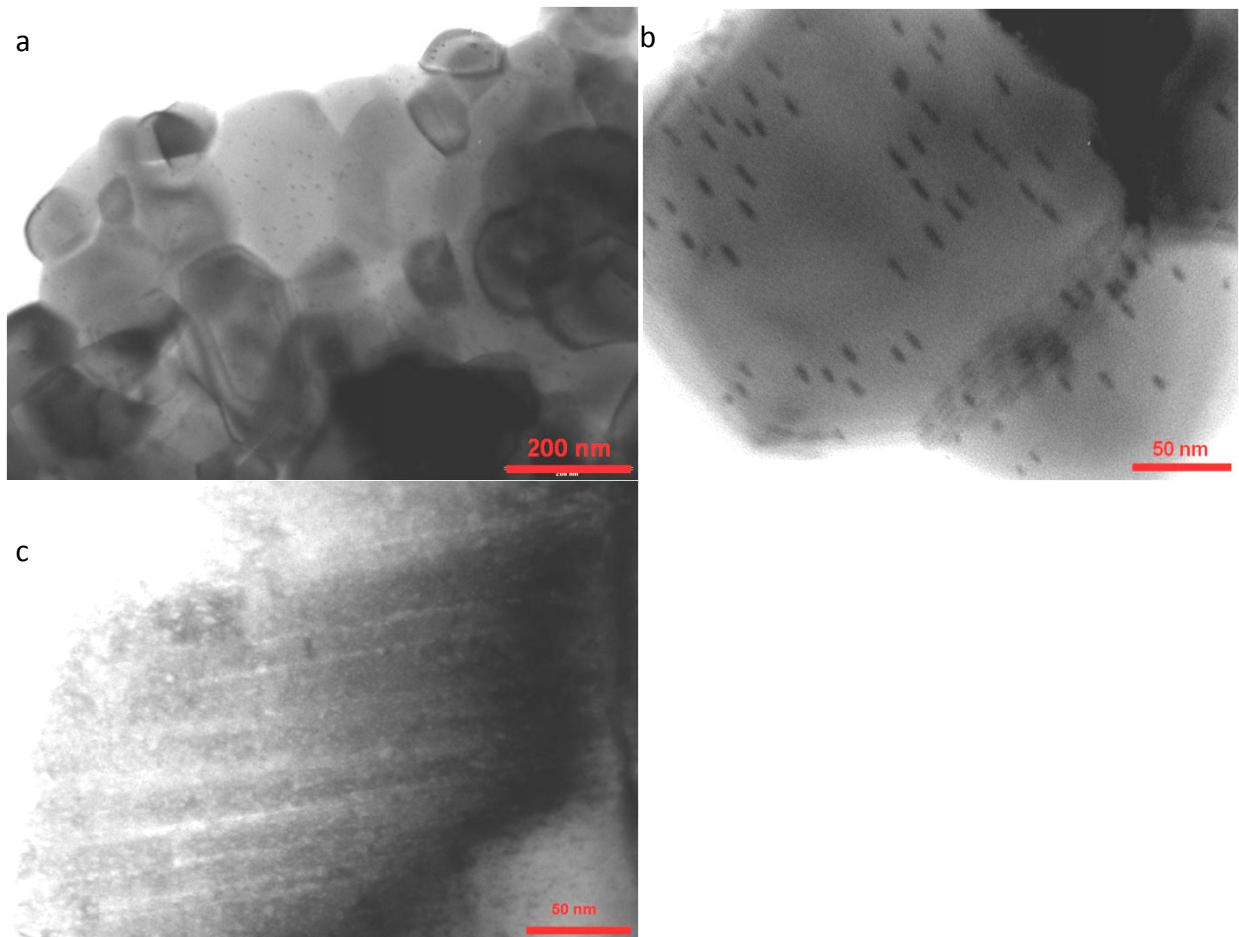


Figure 6 : Images de microscopie électronique en transmission d'échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Xe de 92 MeV à une fluence de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  a) sur poudre, tilt  $0^\circ$ , b) sur poudre tilt  $25^\circ$ , c) section transverse

En observant les échantillons par microscopie électronique en transmission en condition de sous focalisation ou surfocalisation, on observe l'apparition de contrastes de Fresnel. Ces contrastes peuvent être attribués à l'existence de bulles ou de cavités dans le matériau mais aussi à la présence de bosses ou de trous en surface [8]. Les observations en sections transverses n'ont pas permis d'observer de telles cavités. De plus, lorsque les grains sont inclinés on observe systématiquement deux zones de contrastes de Fresnel qui sont de

plus en plus rapprochés lorsque l'on arrive en bord d'échantillon (zone plus mince). On peut donc supposer que ces contrastes sont dus à des bosses ou des creux en surface des grains (sur les deux surfaces). Ceci est confirmé par l'observation en microscopie à force atomique, il se forme des bosses en surface [9].

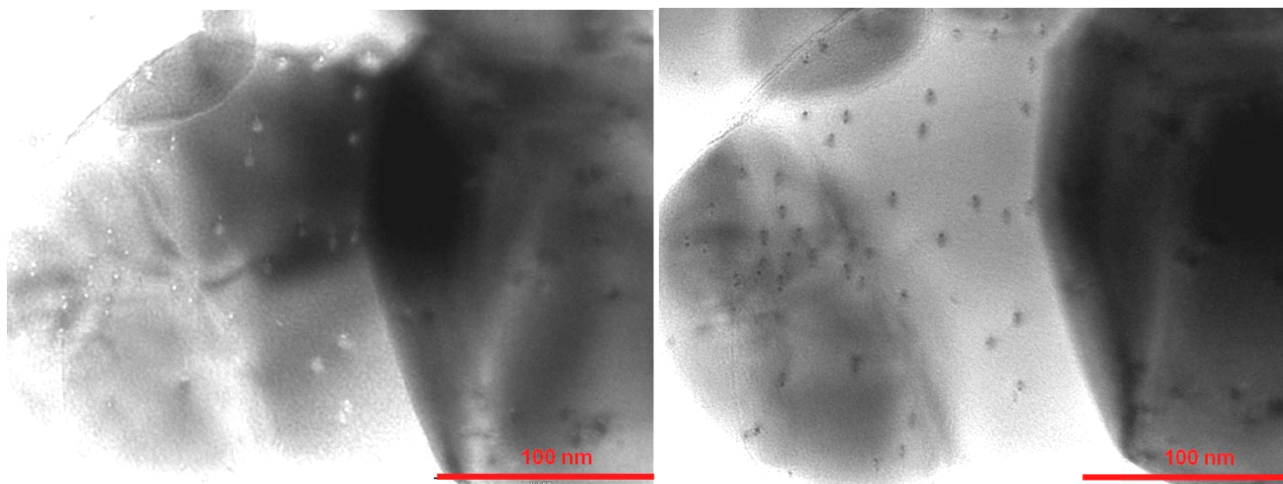


Figure 7 : Images sous focalisée (gauche) et sur focalisée (droite) d'un échantillon de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié par des ions Xe de 92 MeV à une fluence de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  a sur poudre.

Pour observer les traces en haute résolution il faut que les traces soient parallèles au faisceau d'électrons et que le grain soit en axe de zone dans ces conditions, très peu de grains satisfaisaient à cette exigence. Cependant, sur les grains que nous avons pu observer, on remarque que le matériau est encore cristallin dans la trace (figure 8). Sachant que les traces sont continues, cela indique qu'il n'y a pas amorphisation directe dans la trace. Cependant, on ne peut exclure un phénomène de recristallisation sous faisceau d'électrons le temps de vérifier l'orientation du grain et de faire les réglages pour la haute résolution. Nous avons également pu mesurer le diamètre des traces, qui est de 6 nm environ.

La conclusion que l'on peut tirer de cette étude sur les impacts unique est que, du fait que la trace est cristalline, l'amorphisation ne se fait pas par impact unique, mais par un processus d'impact multiples.



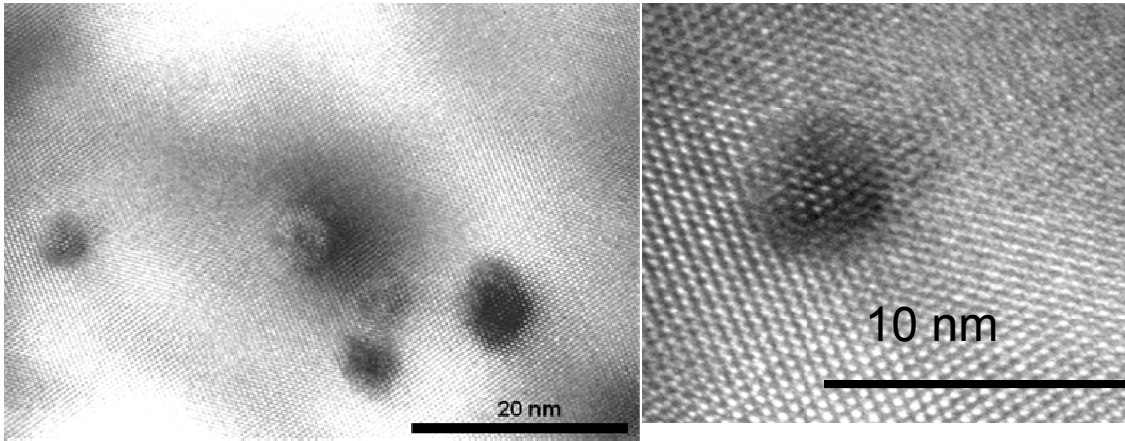


Figure 8 : Images de microscopie électronique en transmission d'échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Xe de 92 MeV à une fluence de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$

On a ensuite observé par microscopie électronique en transmission l'évolution de la microstructure des grains lorsque la fluence augmente.

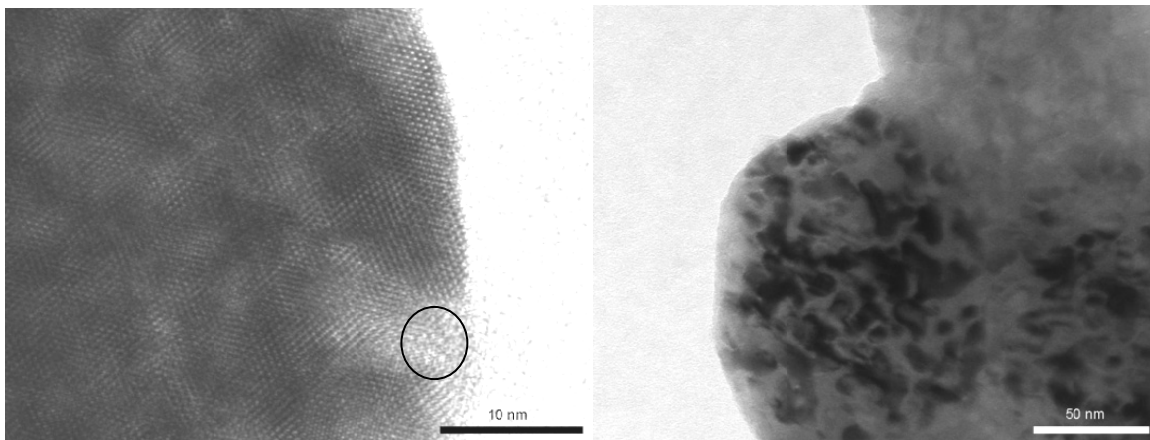


Figure 9 : Images de microscopie électronique en transmission d'échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Xe de 92 MeV à une fluence de  $4.10^{12} \text{ cm}^{-2}$

La figure 9 est obtenue pour une fluence ( $4.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) pour laquelle on ne distingue plus les impacts individuels. Les grains, qui étaient monocristallins et sans défauts avant irradiation, ne présentent plus un contraste homogène. Cela indique que le grain n'est plus orienté de manière uniforme, des nano domaines apparaissent. On peut observer sur l'image en haute résolution, l'apparition de zones amorphes (zone encadrée). Ces dernières



étant petites, elles ne sont visibles qu'en zone mince (en zone plus épaisse il y a superposition de zones cristallines et amorphes). La comparaison avec l'image haute résolution de la figure 8 indique clairement l'existence de petites zones cristallines faiblement désorientées les unes par rapport aux autres à l'intérieur du grain.

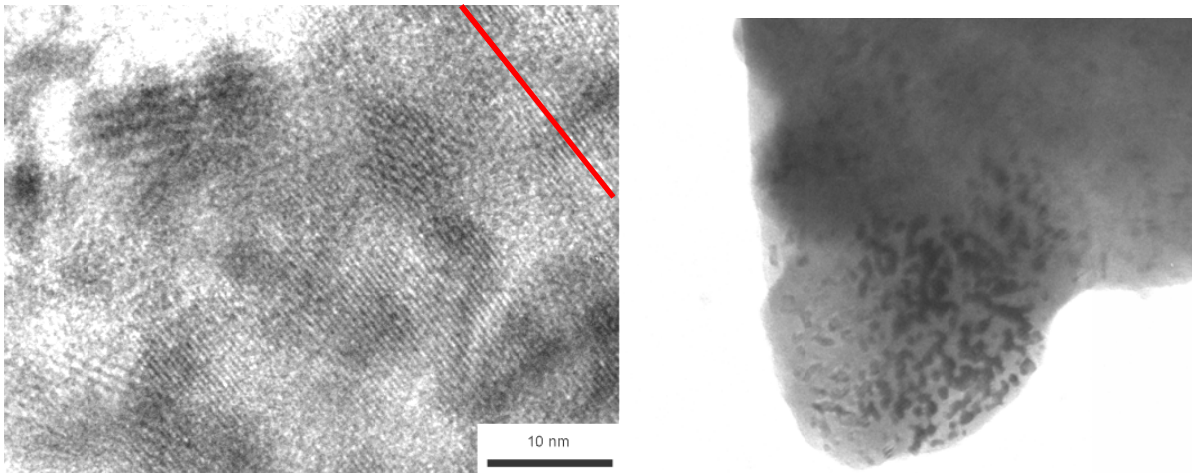


Figure 10 : Images de microscopie électronique en transmission d'échantillons de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> irradié avec des ions Xe de 92 MeV à une fluence de  $6.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . La ligne rouge représente la direction des plans cristallins

En augmentant encore la fluence, la proportion de zones amorphes augmente. Sur l'image à faible grossissement (figure 10, image de droite), on peut observer l'évolution de cette proportion (les zones gris clair sont amorphes, les zones plus sombres sont cristallines). Le contraste des zones cristallines est proche pour toutes les zones, indiquant que les différentes parties cristallines ont quasiment toutes la même orientation. Cela est confirmé par les clichés de diffraction (identique à celui d'un monocristal) et par les images haute résolution : les plans cristallins sont en effet orientés de la même manière pour toutes les parties cristallisées. Cependant, comme à plus faible fluence, les franges de Moiré indiquent une faible désorientation entre les nano domaines. Chaque grain subit donc un patterning puisqu'il est constitué de nano domaines cristallins et de nano domaine amorphes, les domaines cristallins étant légèrement désorientés entre eux.

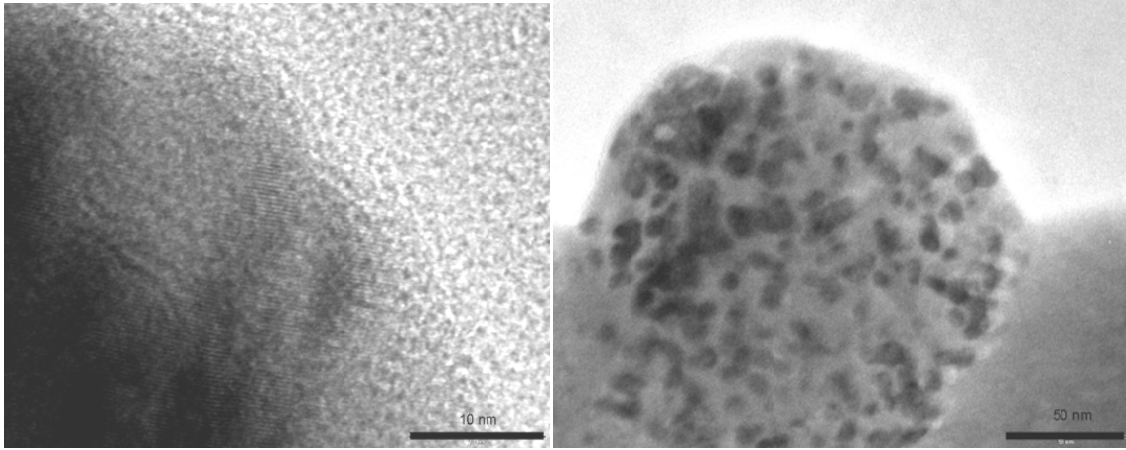


Figure 11 : Images de microscopie électronique en transmission d'échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Xe de 92 MeV à une fluence de  $8.10^{12} \text{ cm}^{-2}$

L'état du matériau après une fluence de  $8.10^{12} \text{ cm}^{-2}$  est visible figure 11. L'amorphisation progresse, et prend de plus en plus le pas sur la matière cristalline.

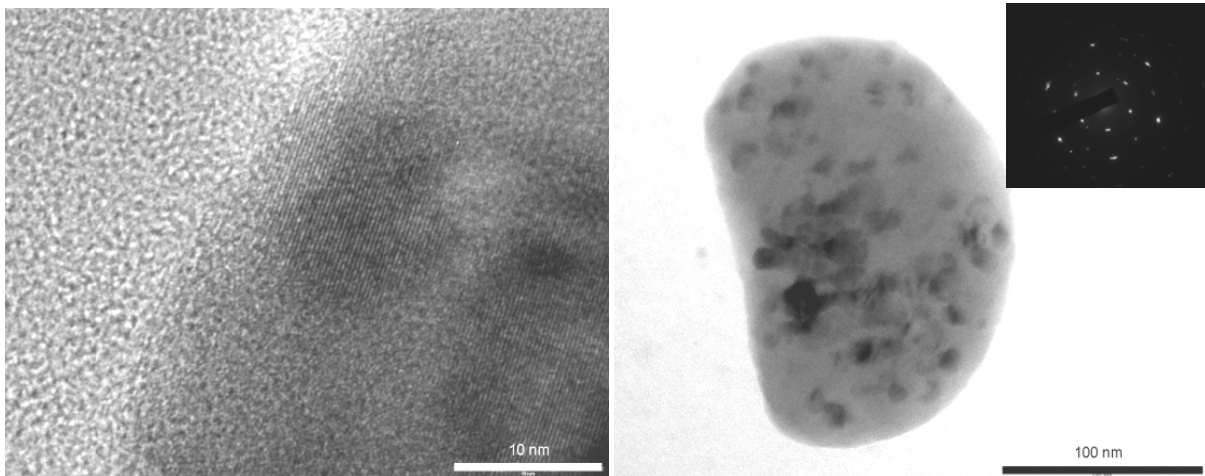


Figure 12 : Images de microscopie électronique en transmission d'échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Xe de 92 MeV à une fluence de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$

A la fluence de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , la proportion de matériau amorphe est encore plus importante. On peut voir sur l'image à faible grossissement que la partie cristalline est minoritaire, composée d'îlots cristallins dans une matrice amorphe. La désorientation entre les parties cristallines semble plus importante qu'à plus faible fluence au vu des différences de contraste. Cela est confirmé par le cliché de diffraction. En effet, à plus faible fluence le cliché de diffraction était celui d'un monocristal alors que pour ce grain on remarque la coexistence de différents domaines diffractants faiblement désorientés entre eux.

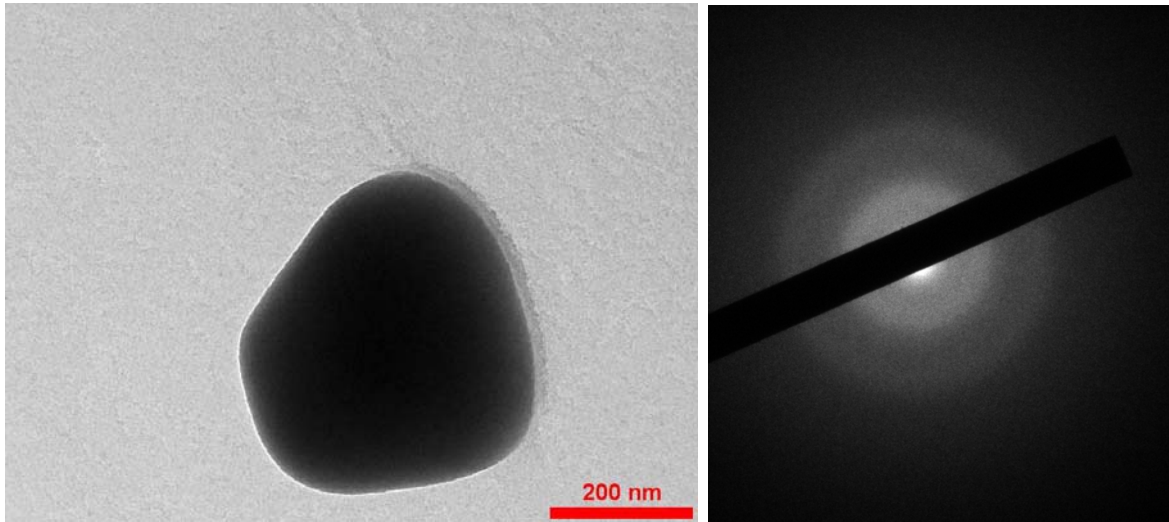


Figure 13 : Images de microscopie électronique en transmission d'échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Xe de 92 MeV à une fluence de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$

A  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , l'échantillon est complètement amorphe, ceci est confirmé par le cliché de diffraction (figure 13, image de droite).

Les observations en microscopie électronique en transmission ont permis de montrer que le mécanisme d'amorphisation ne correspond pas à un mécanisme d'amorphisation directe dans la trace. Mais, comme on ne peut exclure une recristallisation sous faisceau d'électrons, nous avons recherché quelle pouvait être la cinétique d'amorphisation par diffraction des rayons X.

#### **4 Etude du processus d'amorphisation à température ambiante par diffraction des rayons X**

On peut déterminer de manière quantitative la proportion de matériau amorphe, ou fraction amorphe, au moyen de la diffraction des rayons X. Grâce à l'analyse Rietveld, on peut déterminer pour chaque fluence le facteur d'échelle, qui est directement proportionnel à la quantité de matière diffractée par les rayons X dans les phases cristallines. Le facteur d'échelle permet d'ajuster les différentes intensités provenant du modèle utilisé dans l'affinement Rietveld aux intensités relevées expérimentalement. Dans l'absolu, plusieurs facteurs influencent ce facteur d'échelle, comme la fraction amorphe, l'instrumentation ou

l'intensité de la source de rayons X. Par contre, dans le cas où les diagrammes de diffraction sur les différents échantillons irradiés ont été collectés dans les mêmes conditions expérimentales, le seul facteur pouvant influencer le facteur d'échelle est la fraction amorphe. Ainsi, en considérant que l'échantillon non irradié a un facteur d'échelle  $\lambda$ , une diminution de X% du facteur d'échelle signifiera une diminution de X% de la fraction cristalline. A noter que l'amorphisation modifie la structure des pics de diffraction (les queues de raie deviennent plus importantes, donnant aux pics un profil plus lorentzien), induisant un biais inévitable concernant l'estimation de la fraction cristalline ainsi que la taille des domaines diffractants.

Sur la figure suivante, on a représenté l'évolution de la fraction amorphe pour l'irradiation au Xe de 92 MeV (irradiations n<sup>os</sup> 9 à 17) en échelle linéaire et en échelle logarithmique.

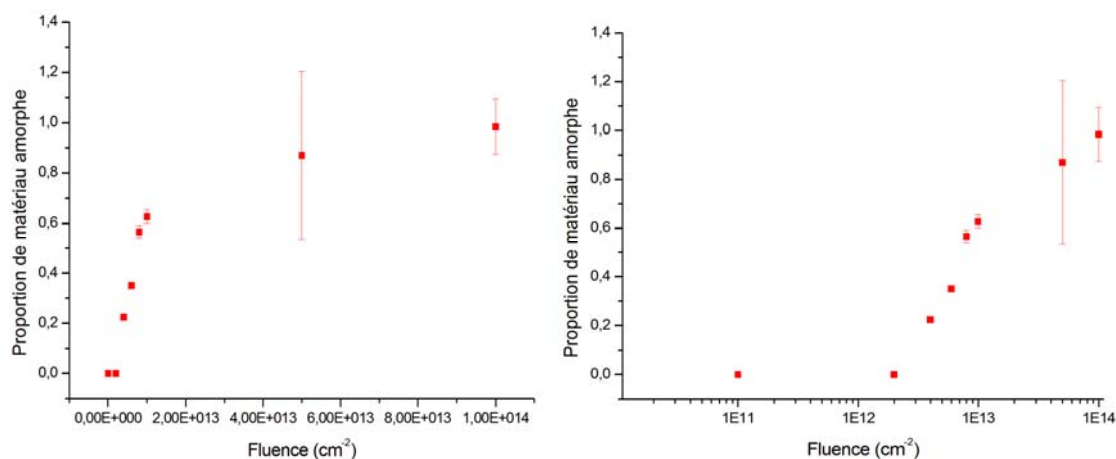


Figure 14 : Evolution de la fraction amorphe en fonction de la fluence en échelle linéaire (gauche) ou logarithmique (droite) pour une irradiation aux ions Xe de 92 MeV, à température ambiante.

On peut voir sur les graphes précédents des barres d'erreur qui sont très importantes pour les hautes fluences. Ces barres d'erreurs ne représentent que les incertitudes statistiques associées à l'analyse Rietveld. Les incertitudes provenant des conditions expérimentales (valeur de la fluence, qualité et taille de l'échantillon, qualité du positionnement de l'échantillon sur la tête goniométrique) ne sont pas prises en compte dans ce graphique car elles sont difficiles à estimer. Les incertitudes statistiques sont indirectement corrélées à la qualité des diffractogrammes, et donc à la qualité des

échantillons (ou à la qualité de leur positionnement). A forte fluence, la proportion de matière cristalline dans la matière sondée est très faible, les incertitudes statistiques de l'affinement Rietveld sont donc très importantes. Pour la fluence la plus importante, la valeur de la fraction amorphe est très proche de 100%, mais on observe tout de même des pics très peu intenses, positionné à l'endroit des pics de diffraction du matériau, ce qui nous permettra de donner des valeurs pour les autres paramètres cristallographiques à cette fluence, avec cependant une incertitude très importante.

Il n'y a pas d'évolution de la fraction amorphe avant  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, il semble donc que l'amorphisation ne suive pas une cinétique à 1 impact, ce qui confirme les résultats de microscopie électronique en transmission (notons que ceci est confirmé pour l'irradiation avec de ions Kr décrite dans le paragraphe suivant, pour laquelle nous disposons de plus d'échantillons irradiés dans la gamme des basses fluences).

Pour confirmer cela, on a essayé d'ajuster les points expérimentaux à partir du modèle de Gibbons [9] qui permet de quantifier la proportion de phase transformée  $f$  en supposant qu'il faut un nombre d'impact  $n$  pour que la transformation soit totale. Dans notre cas c'est l'amorphisation que l'on considère, la fraction amorphe est

$$f_a = \left( 1 - \sum_{i=0}^{i=n-1} \frac{(\sigma\Phi)^i}{i!} \exp(-\sigma\Phi) \right) \times f_\infty$$

avec  $f_\infty$  la fraction amorphe à saturation (ici 1),  $\sigma$  la section efficace d'endommagement exprimée en cm<sup>2</sup>,  $\Phi$  la fluence en cm<sup>-2</sup> et  $n$  le nombre d'impact nécessaire pour créer un dommage permanent. A partir de la section efficace, on peut calculer le rayon de la zone endommagée avec la formule  $\sigma = \pi r^2$ . Les évolutions de la fraction amorphe avec la section efficace permettant d'avoir le meilleur accord avec les points expérimentaux, pour différentes valeurs de  $n$  sont reportées sur la figure suivante.

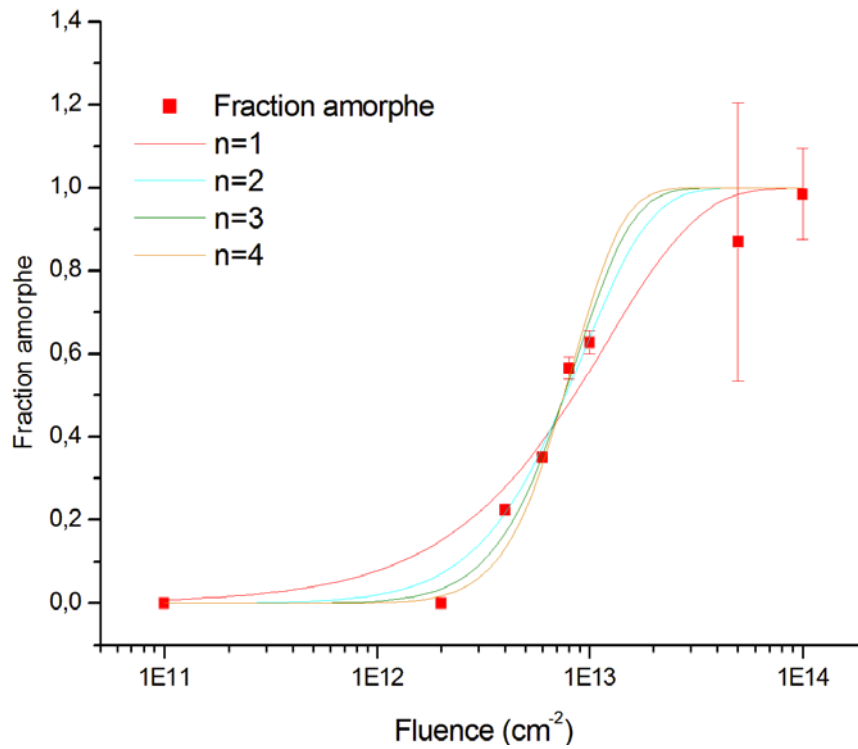


Figure 15 : Ajustement des points expérimentaux avec les modèles à différents nombres d'impacts pour l'évolution de la fraction amorphe pour une irradiation aux ions Xe de 92 MeV, à température ambiante.

Le tableau 2 récapitule les résultats.

	Valeur de n			
	1	2	3	4
$\sigma$ (cm <sup>-2</sup> )	$8,21 \cdot 10^{-14}$ $\pm 1,10 \cdot 10^{-14}$	$2,18 \cdot 10^{-13}$ $\pm 1,38 \cdot 10^{-14}$	$3,52 \cdot 10^{-13}$ $\pm 1,85 \cdot 10^{-14}$	$4,84 \cdot 10^{-13}$ $\pm 2,62 \cdot 10^{-14}$
R <sup>2</sup>	0,95	0,98	0,98	0,96
r (nm)	$1,62 \pm 0,59$	$2,63 \pm 0,76$	$3,35 \pm 0,66$	$3,92 \pm 0,91$

Tableau 8 : Valeurs des différents paramètres pour le modèle d'amorphisation

Au vu de la courbe et des résultats du tableau, on peut d'abord dire que le modèle à impact unique ne fonctionne pas. Ce sont les modèles à 2 ou 3 impacts qui reproduisent le mieux l'évolution de la fraction amorphe. De plus, le rayon de trace calculé par ces modèles est similaire à celui observé en microscopie électronique en transmission. Le modèle à 4



impacts est un peu moins bon et le rayon de trace calculé est supérieur à celui déterminé par microscopie électronique en transmission.

## 5 Effets du pouvoir d'arrêt sur l'amorphisation

Afin de déterminer l'effet du pouvoir d'arrêt électronique sur l'amorphisation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  des poudres ont été irradiées avec des ions Krypton de 74 MeV à différentes fluences (irradiation 25 à 33). Le diamètre des traces a été estimé par microscopie électronique en transmission à 4 nm environ, alors qu'avec des ions Xénon de 92 MeV ce diamètre avait été estimé à 6 nm. Les traces restent cristallines.

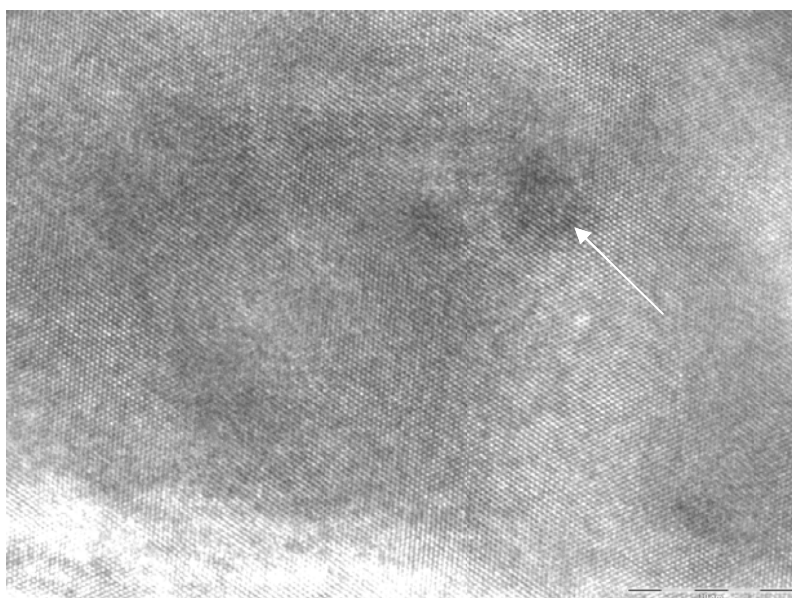


Figure 16 : Images de microscopie électronique en transmission d'échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Kr de 74 MeV à une fluence de  $5.10^{11} \text{ cm}^{-2}$

Comme lors d'irradiation aux ions Xénon, il y a patterning avec de petites zones amorphes coexistant avec des zones cristallines légèrement désorientées les unes par rapport aux autres. A fluences égales, on observe que la fraction amorphe est moins importante, la cinétique de transition cristal/amorphe est donc plus lente que pour les ions Xenon, mais on arrive à amorphisation complète également (figure 20).

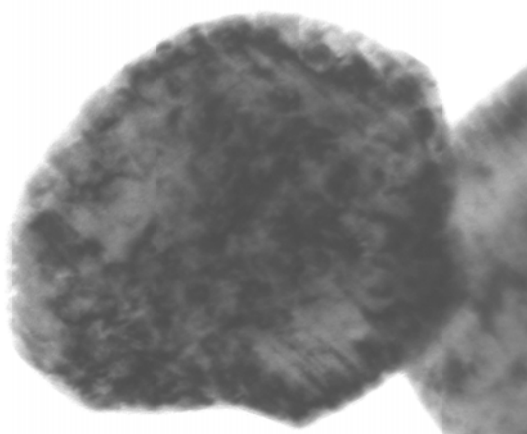


Figure 17 : Images de microscopie électronique en transmission d'échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Kr de 74 MeV à une fluence de  $8.10^{12} \text{ cm}^{-2}$

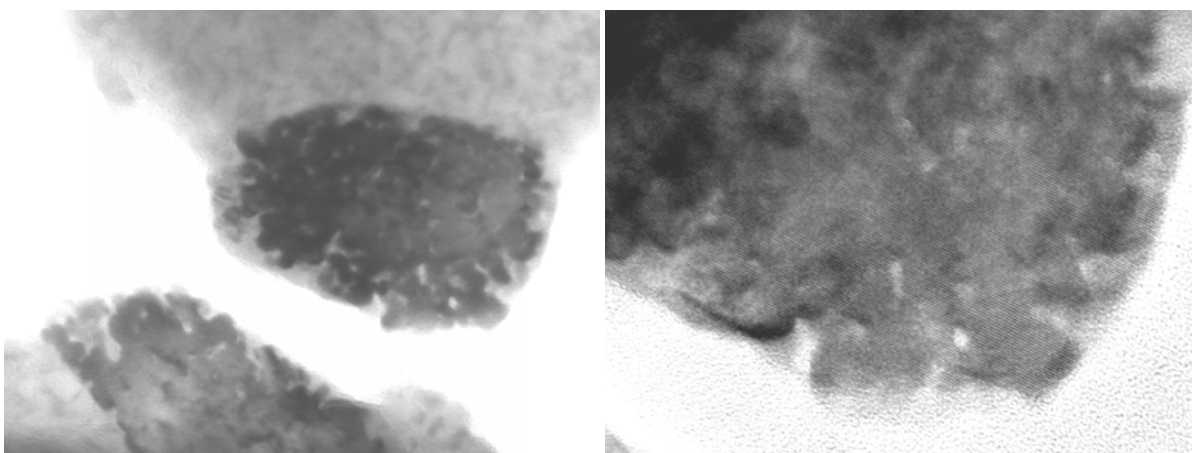


Figure 18 : Images de microscopie électronique en transmission d'échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Kr de 74 MeV à une fluence de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$

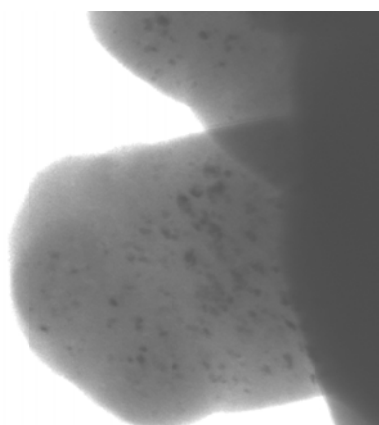


Figure 19 : Images de microscopie électronique en transmission d'échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Kr de 74 MeV à une fluence de  $3.10^{13} \text{ cm}^{-2}$



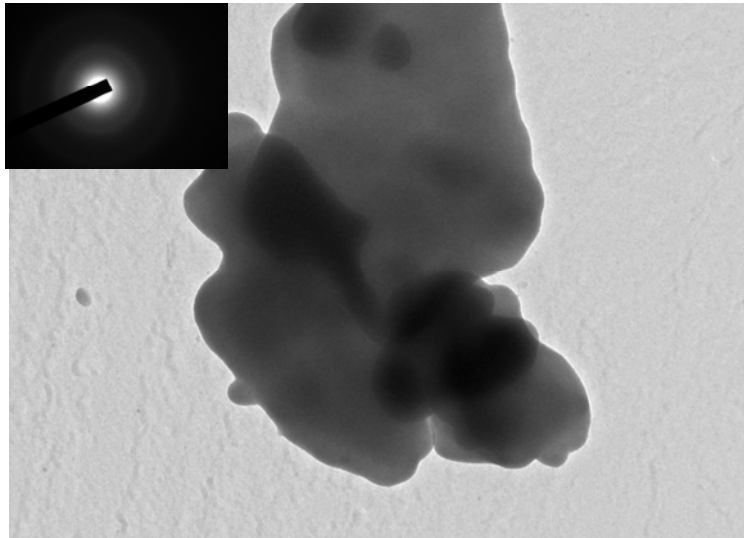


Figure 20 : Images de microscopie électronique en transmission d'échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions Kr de 74 MeV à une fluence de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$

Afin de déterminer l'influence du pouvoir d'arrêt sur la cinétique d'amorphisation, des irradiations ont été également réalisées sur des échantillons polycristallins avec des ions Kr de 74 MeV, et ensuite analysés par diffraction des rayons X et analyses Rietveld. Sur les figures suivantes on montre l'évolution de la fraction amorphe pour ces irradiations, avec la fluence représentée en échelle logarithmique, permettant de mieux voir l'évolution pour les basses fluences et mieux apprécier les ajustements des différents modèles d'amorphisation.

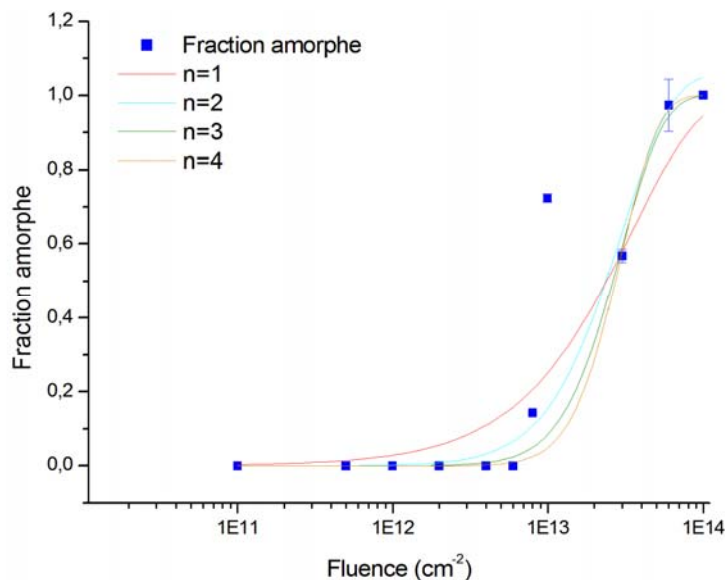


Figure 21 : Evolution de la fraction amorphe pour une irradiation au Kr de 74 MeV, à température ambiante.

Dans la figure 21 on a représenté les modèles avec différents nombres d'impacts. On remarque que le point correspondant à l'échantillon irradié à une fluence de  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> est manifestement aberrant. La cinétique d'évolution n'étant pas réalisée in-situ sur un même échantillon, on peut donc être sensible à la qualité des échantillons (dans ce cas ils proviennent tous de la même fabrication mais peuvent avoir de moins bonnes qualité de surface ou être de taille différente) et de leur positionnement sur le goniomètre. Pour l'échantillon irradié à une fluence de  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup>, l'origine de l'écart provient certainement de sa très petite taille, sans doute inférieure à la zone éclairée par les rayons X. Les observations en microscopie électronique en transmission confirment que la fraction amorphe est inférieure à 75% à cette fluence. Nous avons donc décidé de retirer ce point pour ajuster les différents modèles utilisés pour les irradiations au Xe (avec n=1, 2, 3,4), en prenant une fraction amorphe à saturation de 100%.

		Valeur de n			
		1	2	3	4
Avec le point à $10^{13}$ cm <sup>-2</sup>	$\sigma$ (cm <sup>-2</sup> )	$3,75.10^{-14}$ $\pm 1,01.10^{-14}$	$1,07.10^{-14}$ $\pm 2,59.10^{-14}$	$2,29.10^{-14}$ $\pm 4,62.10^{-14}$	$3,63.10^{-14}$ $\pm 6,91.10^{-15}$
	R <sup>2</sup>	0,85	0,84	0,82	0,82
	r (nm)	$1,09 \pm 0,57$	$0,58 \pm 0,91$	$0,85 \pm 1,21$	$1,07 \pm 0,47$
Sans le point à $10^{13}$ cm <sup>-2</sup>	$\sigma$ (cm <sup>-2</sup> )	$2,8.10^{-14}$ $\pm 4,54.10^{-15}$	$6,71.10^{-14}$ $\pm 3,70.10^{-15}$	$1,02.10^{-14}$ $\pm 4,84.10^{-15}$	$1,35.10^{-13}$ $\pm 8,36.10^{-15}$
	R <sup>2</sup>	0,95	0,99	0,99	0,99
	r (nm)	$0,96 \pm 0,38$	$1,46 \pm 0,34$	$1,80 \pm 0,39$	$2,08 \pm 0,52$

Tableau 9 : Paramètre obtenus pour différentes valeurs de nombres d'impacts

Le modèle à impact unique ne permet pas de reproduire les résultats expérimentaux, alors que l'utilisation de multiples impacts le permet. Tout comme pour les irradiations au Xe, les cinétiques à 2 et 3 et 4 impacts peuvent convenir. En outre, quel que soit le modèle utilisé, le rayon de trace est inférieur à celui trouvé pour les irradiations au Xe et correspond au rayon de trace mesuré en microscopie électronique en transmission. L'incertitude des mesures de microscopie électronique en transmission (seuls quelques impacts ont pu être mesurés) et en diffraction des rayons X ne permet pas de trancher entre les différents modèles, dans la suite du document, pour comparer l'effet de la température ou du pouvoir d'arrêt, nous utiliserons le modèle à 3 impacts.

La comparaison entre les résultats obtenus pour les deux ions montre clairement l'effet du pouvoir d'arrêt électronique. Le pouvoir d'arrêt en surface des Kr de 74 MeV est de  $16 \text{ keV.nm}^{-1}$ , alors que pour le Xe de 91 MeV, le pouvoir d'arrêt en surface vaut  $22 \text{ keV.nm}^{-1}$ , soit de 37.5% supérieur à celui du Kr de 74 MeV. Notons que les diagrammes de diffraction ayant été acquis en incidence rasante avec un angle de  $1^\circ$ , le pouvoir d'arrêt n'est pas tout à fait constant dans la zone analysée, nous parlerons donc des pouvoirs d'arrêt en surface pour comparer les différents ions. Sur la figure suivante est représentée l'évolution de la fraction amorphe pour les deux irradiations :

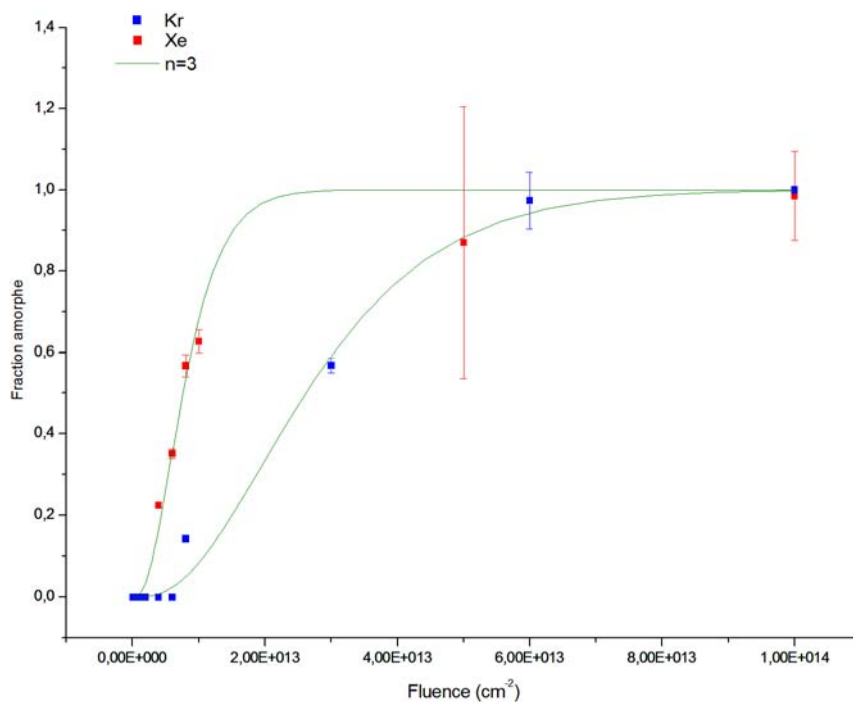


Figure 23 : Evolution de la fraction amorphe dans  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié aux ions Kr de 74 MeV et Xe de 91 MeV

On remarque en premier lieu que l'amorphisation est d'autant plus rapide que le pouvoir d'arrêt électronique le plus important. Pour étudier l'effet de la dose déposée, on a tracé l'évolution de la fraction amorphe en fonction de la dose déposée par excitation électronique dans le matériau. La courbe est donnée sur la figure suivante :

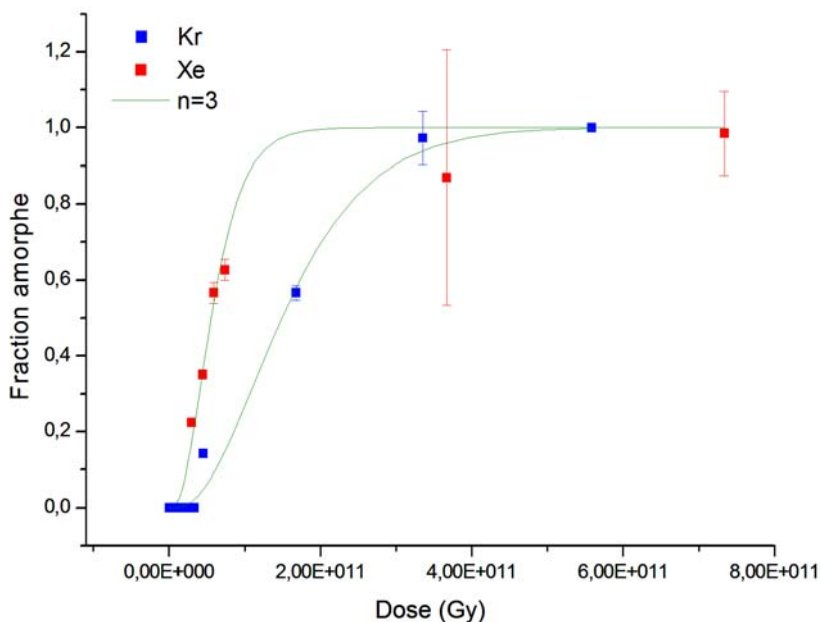


Figure 24 : Evolution de la fraction amorphe en fonction de la dose dans  $ZnAl_2O_4$  irradié aux ions Kr de 74 MeV et Xe de 91 MeV

On remarque que les points ne sont pas sur la même courbe, ce qui signifie que l'évolution de la fraction amorphe ne dépend pas que de l'énergie déposée. On a appliqué le modèle à trois impacts pour ces courbes, avec une section efficace qui se mesure donc en  $Gy^{-1}$  et non plus en  $cm^{-2}$ , et synthétisé les résultats dans le tableau suivant :

	Kr	Xe
$\sigma (Gy^{-1})$	$1,80 \cdot 10^{-11}$ $\pm 1,21 \cdot 10^{-12}$	$4,95 \cdot 10^{-11}$ $\pm 3,62 \cdot 10^{-12}$
$R^2$	0,99	0,98

Tableau 10 : Valeurs des paramètres d'amorphisation en fonction de la dose

Ces résultats seront discutés dans le chapitre cinquième.

## 6 Effets de la température sur l'amorphisation

Pour étudier l'influence de la température, des échantillons de  $ZnAl_2O_4$  ont été irradiés avec des ions Kr de 74 MeV à des températures de 300°C et 500°C, en plus des irradiations à température ambiante réalisées précédemment. Sur les courbes suivantes, on peut voir la variation de la fraction amorphe en fonction de la fluence pour les trois températures, elles ont été simulées par un modèle à 3 impacts, en laissant libre la valeur de la fraction à saturation :

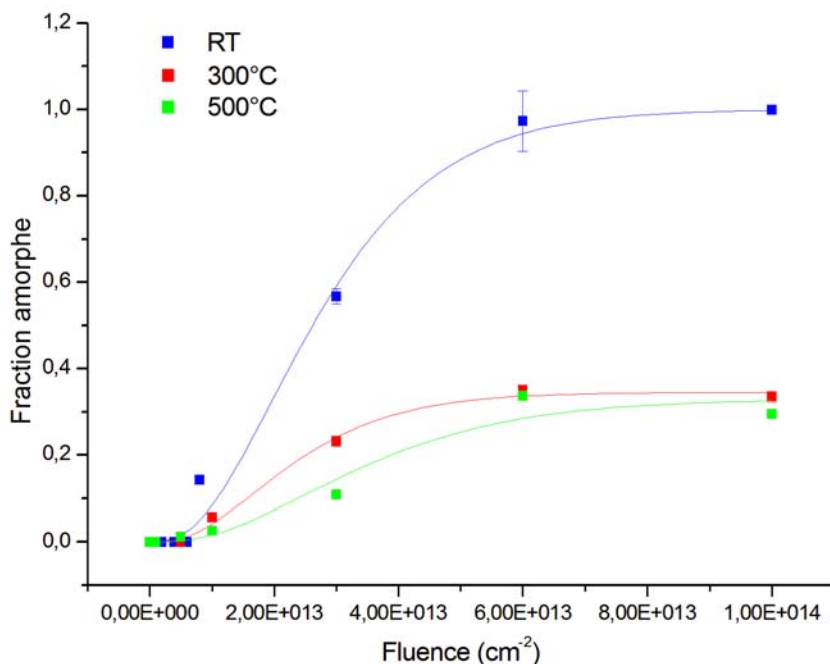


Figure 35 : Evolution de la fraction amorphe en fonction de la fluence pour des irradiations avec du Kr 74 MeV, pour différentes températures. Les courbes sont celles du modèle à 3 impacts.

On remarque en premier lieu qu'en irradiant en température, à partir de 300 °C, l'amorphisation n'est plus complète à  $10^{14} cm^{-2}$  alors qu'il semble que l'on soit arrivé à saturation. En outre, que ce soit à 300 °C ou à 500 °C, la fraction amorphe sature à 30%, bien que celle-ci semble évoluer plus lentement à 500 °C qu'à 300 °C, ce qui implique une section efficace d'amorphisation plus faible à 500 °C qu'à 300 °C.

On a appliqué le modèle à trois impacts pour l'amorphisation. Les valeurs obtenues sont synthétisées dans le tableau suivant :

	25°C	300°C	500°C
Section efficace d'amorphisation (cm <sup>-2</sup> )	1,02.10 <sup>-14</sup> ±4,8.10 <sup>-15</sup>	1,20.10 <sup>-13</sup> ± 6,8 .10 <sup>-14</sup>	8,08.10 <sup>-14</sup> ± 1,4.10 <sup>-14</sup>
Fraction amorphe à saturation	1	0,35 ± 0,01	0,33 ± 0,03
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,96
r (nm)	1,80 ± 0,39	1,96 ± 0,47	1,60 ± 0,62

Tableau 5 : Valeurs obtenues à partir du modèle à triple impacts sur les courbes d'amorphisation à différentes température

A partir de ces valeurs, on a déterminé la valeur du rayon pour l'irradiation à 300 °C et à 500 °C en appliquant le même calcul qu'à température ambiante. On obtient 1,96 ± 0,47 nm à 300 °C et 1,60 ± 0,62 nm à 500 °C. La figure suivante présente l'évolution du rayon et de la section efficace en fonction de la température d'irradiation :

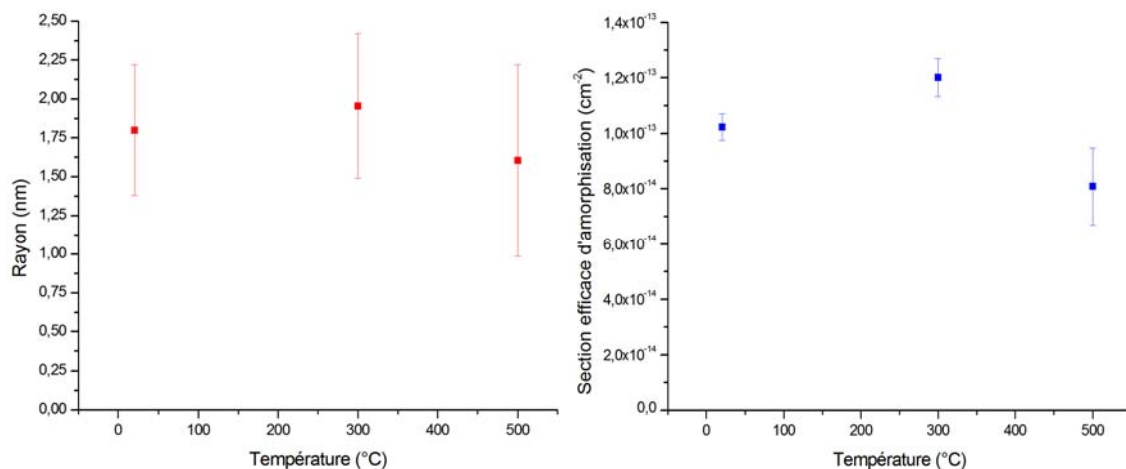


Figure 28 : Evolution de la section efficace et du rayon en fonction de la température d'irradiation

On remarque que les sections efficaces, c'est plus flagrant encore sur les rayons, semblent être constantes dans la limite des incertitudes. La température n'a donc pas d'influence sur la taille de la trace et sa nature (amorphe ou cristalline), mais comme la fraction amorphe à saturation est plus faible à plus haute température, elle joue un rôle dans les processus de recuits des traces. Pour expliquer ce phénomène, on peut imaginer un modèle cœur-couronne, où il y a amorphisation dans la trace (seulement si un certain

désordre est présent puisque l'amorphisation n'est pas un processus à un impact) et recristallisation dans la couronne (température suffisante pour induire un recuit). A température ambiante cette couronne est inexistante – car sinon on ne saturerait pas à 100% d'amorphe – mais à plus haute température cette couronne a une taille suffisante pour recuire une partie du matériau déjà endommagée et ainsi limiter la fraction amorphe à saturation.

## Références :

- [1] : D. Simeone, C. Thiriet-Dodane, D. Gosset, P. Daniel, M. Beauvy, J. of Nucl. Mat., 300 (2002) 151
- [2] : G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, M. Dollé, L. Thomé, L. Mazerolles, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, 250 (2006) 119
- [3] : N. Pellerin, C. Thiriet-Dodane, V. Montouillout, M. Beauvy, D. Massiot, J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 12707
- [4] : T. Wiss, H.J. Matzke, Rad. Meas., 31 (1999) 507
- [5] : T. Wiss, H.J. Matzke, V.V. Rondinella, T. Sonoda, W. Assmann, M. Toulemonde, C. Trautmann, Prog. In Nucl. Ener., 38 (2001) 281
- [6] : M. Beauvy, C. Dalmaso, C. Thiriet-Dodane, D. Simeone, D. Gosset, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, 242 (2006) 557
- [7] : D. Simeone, D. Gosset, J-L. Bechade, rapport CEA R-5975, 2001
- [8] : V.A. Skuratov, A.E. Efimov, K. Havancsak, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, 250 (2006) 245-249
- [9] : J. Gibbons, Proc. IEEE, 60 (1972) 1062



# Chapitre quatrième : Modifications de la partie cristalline sous irradiations

---

Nous avons montré dans le chapitre précédent que le composé de structure spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  s'amorphise sous irradiation avec des ions de haute énergie, la partie encore cristalline subit également des modifications. Celles-ci peuvent être mises en évidence par analyse Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X. L'amorphisation se déroulant en même temps, pour s'en affranchir dans l'analyse de la partie restant cristalline, les diagrammes de rayons X ont été analysés en soustrayant les « bosses amorphes » en les incluant dans la ligne de base, comme montré dans la figure suivante.

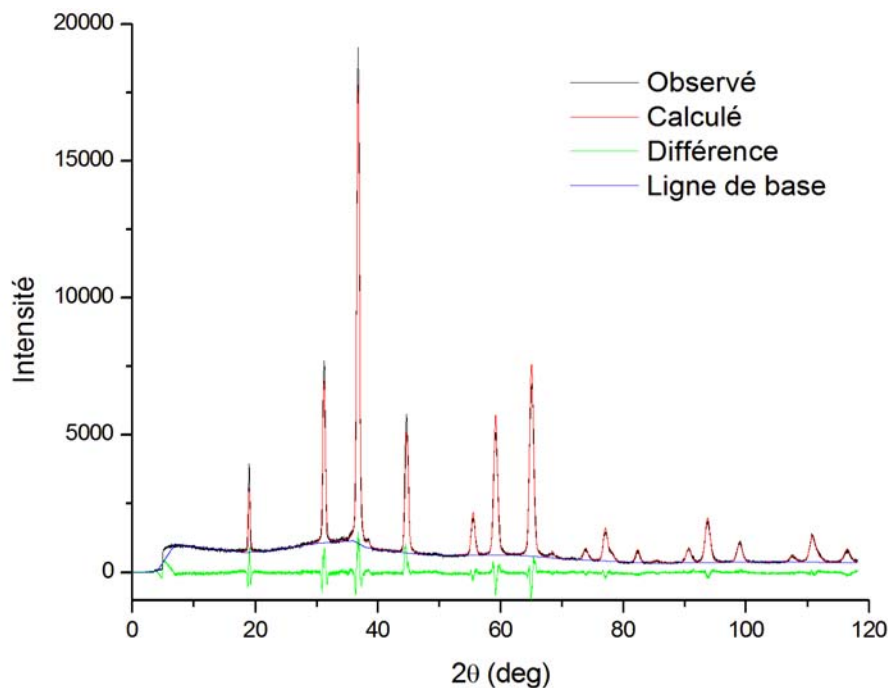


Figure 4 : Différentes courbes provenant de l'affinement Rietveld réalisé sur  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié à  $6.10^{13} \text{ cm}^{-2}$  à  $300^\circ\text{C}$  pour lequel la fraction d'amorphe a été estimée à 30% (voir chapitre précédent).

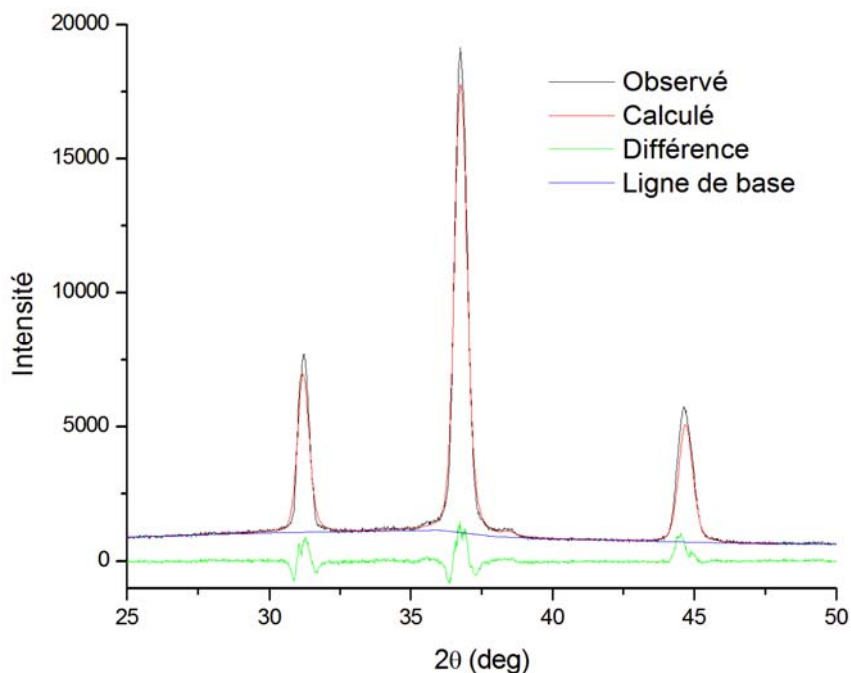


Figure 5 : Différentes courbes zoomées pour des valeurs de  $2\theta$  entre  $25^\circ$  et  $50^\circ$  provenant de l'affinement Rietveld réalisé sur  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradié à  $6.10^{13} \text{ cm}^{-2}$  à  $300^\circ\text{C}$

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes modifications ainsi mises en évidence. Nous commencerons par décrire l'évolution du paramètre d'inversion, puis, dans un deuxième temps, nous discuterons des autres paramètres structuraux. L'effet du pouvoir d'arrêt et de la température sur ces modifications seront également reportés.

## 1 Inversion cationique

L'inversion cationique consiste en l'inversion de l'occupation des sites cristallographiques pour les deux cations de différentes natures. Par exemple, pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , les ions Zn et Al échangent leurs sites cristallographiques, l'ion Zn passant en site octaédrique, alors que l'ion Al passe en site tétraédrique. Pour quantifier cette inversion, on utilise le paramètre d'inversion  $i$ , avec lequel on réécrit la formule chimique du spinelle en utilisant la convention suivante :  $(\text{Zn}_{1-i}\text{Al}_i)[\text{Al}_{2-i}\text{Zn}_i]\text{O}_4$ , où les atomes écrits entre parenthèses sont situés sur les sites tétraédriques et les atomes écrits entre crochets sont situés sur des sites octaédriques.

Pour quantifier ce paramètre d'inversion, on va utiliser la diffraction des rayons X et l'analyse Rietveld [1] avec le code XND [2]. En effet, le paramètre d'inversion joue sur la

valeur du facteur de structure et ainsi sur les intensités des différents pics de diffraction (voir chapitre 2, tableau 1). La figure suivante montre l'évolution des intensités relatives des pics par rapport au pic (311) en fonction de la fluence pour des irradiations aux ions Kr à 300°C (irradiations référencées 34 à 39). Sur cette figure, la différence d'intensité relative entre 331 et 311 est liée au facteur de diffusion des atomes en site tétraédrique. L'analyse Rietveld indique que le paramètre d'inversion augmente avec la fluence.

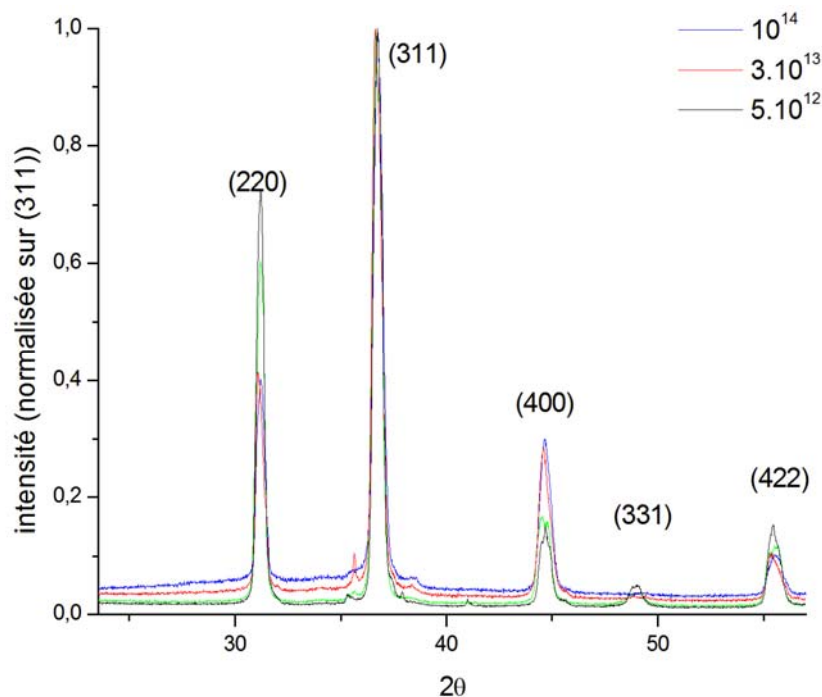


Figure 3 : Evolution des principaux pics de diffraction pour différentes fluences et des irradiations avec des ions Kr de 74 MeV à 300°C

Avant de déterminer l'influence des différents paramètres, on souhaite savoir, à l'instar de l'amorphisation, si le mécanisme qui régit l'inversion est un mécanisme à 1, 2 ou 3 impacts [3].

## 1.1 Influence du pouvoir d'arrêt

Pour étudier l'influence du pouvoir d'arrêt sur la cinétique d'inversion, on utilise les affinements réalisés sur les irradiations Kr de 74 MeV (référencées 25 à 33) et Xe de 92 MeV (référencées 9 à 17). Sur les figures suivantes, on a représenté l'évolution du paramètre d'inversion en fonction de la fluence pour les deux expériences.

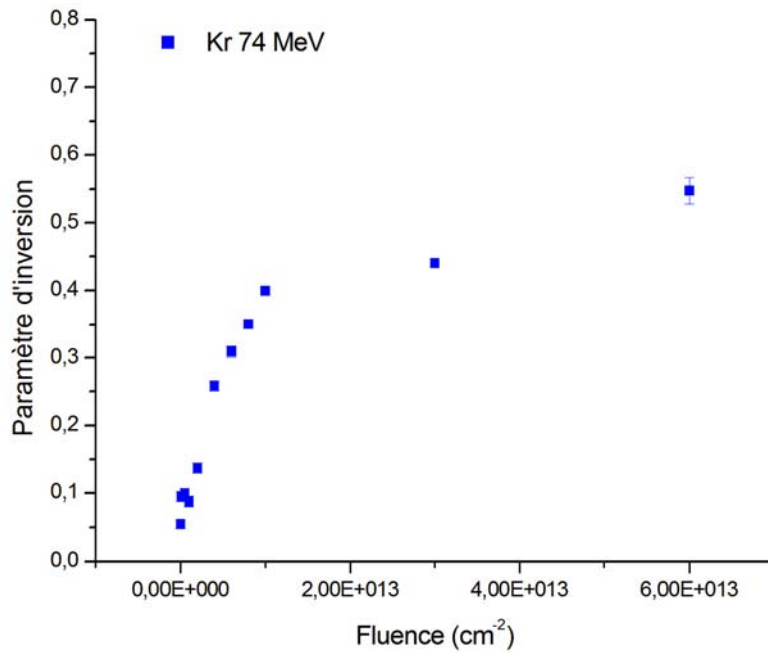


Figure 4 : Evolution du paramètre d'inversion avec la fluence pour les irradiations au Kr de 74 MeV

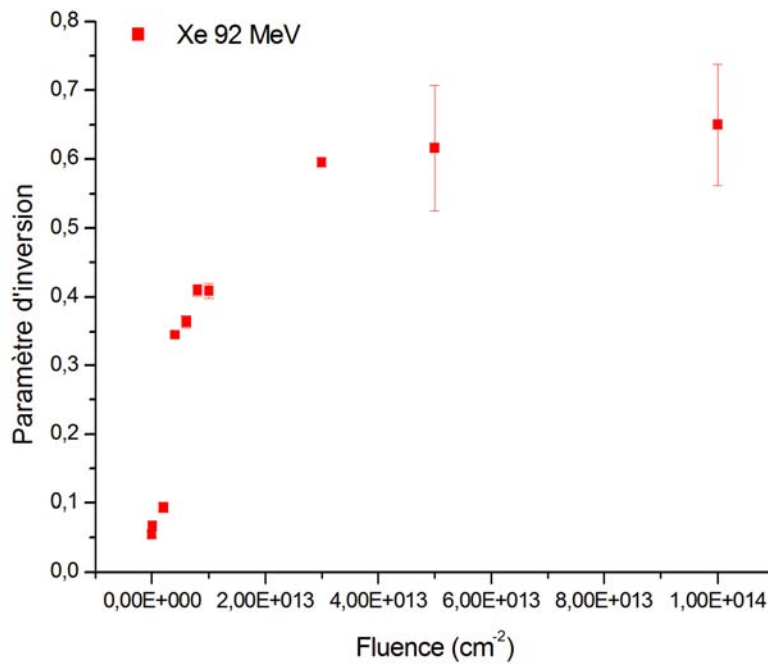


Figure 5 : Evolution du paramètre d'inversion avec la fluence pour les irradiations au Xe de 92 MeV

Nous avons testé sur ces courbes les modèles avec différents nombres d'impact, et on les a représentés, pour chaque expérience, sur les figures suivantes. On a représenté les courbes en échelle logarithmiques, en ce qui concerne la fluence, afin de mieux appréhender les différences entre les modèles à basses fluences, ce qui explique l'absence du point à 0 pour l'abscisse.

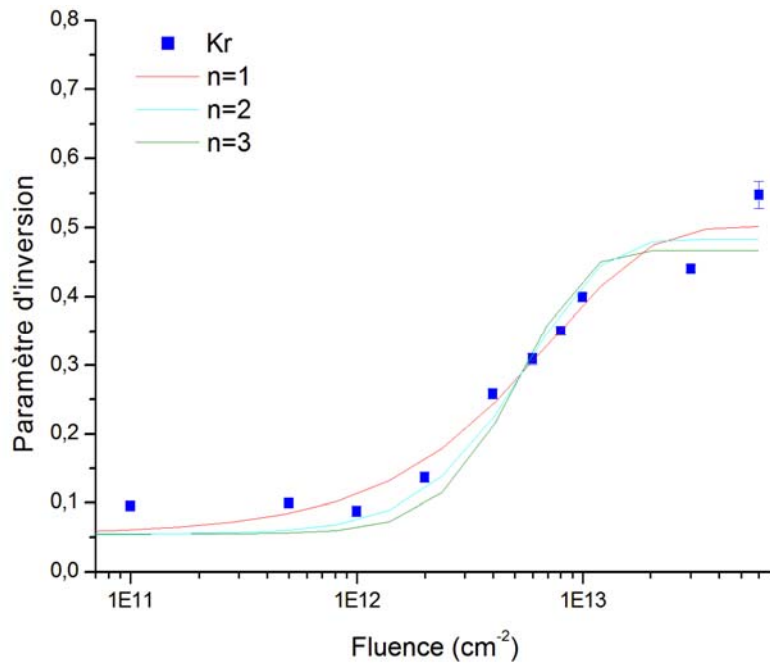


Figure 6 : Evolution de la fluence avec ajustement en fonction du modèle d'endommagement pour les irradiations au Kr de 74 MeV

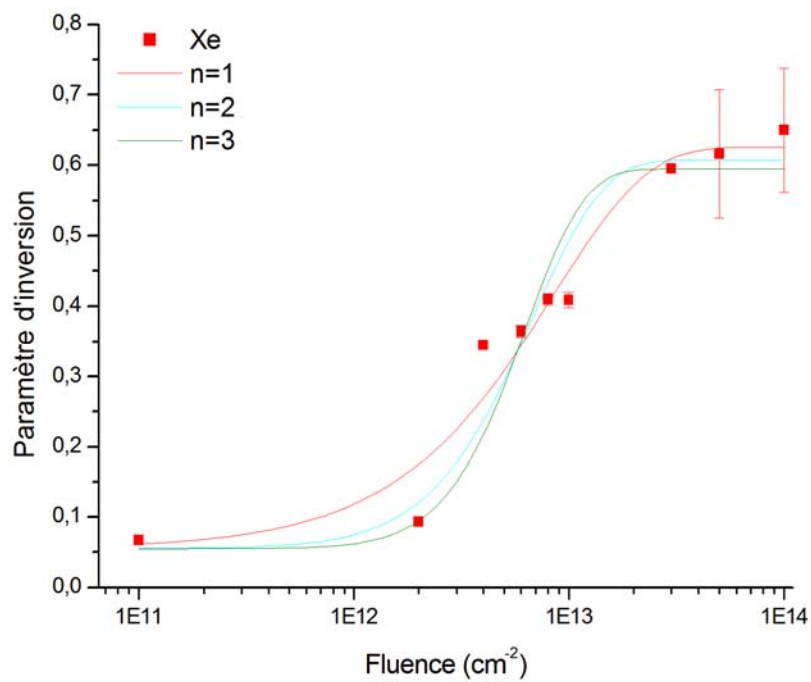


Figure 7 : Evolution de la fluence avec ajustement en fonction du modèle d'endommagement pour les irradiations au Xe de 92 MeV

Dans le tableau suivant sont synthétisés les résultats des ajustements pour les différents modèles d'endommagement, avec  $\sigma$  la section efficace,  $r$  un rayon calculé à partir de la section efficace et  $i_{\max}$  la valeur du paramètre d'inversion à saturation.

		Valeur de n		
		1	2	3
Irradiation Xe 92 MeV	R <sup>2</sup>	0,97	0,95	0,93
	σ (cm <sup>-2</sup> )	1,17.10 <sup>-13</sup> ±1,18.10 <sup>-14</sup>	2,95.10 <sup>-13</sup> ±3,44.10 <sup>-14</sup>	4,77.10 <sup>-13</sup> ±4,70.10 <sup>-14</sup>
	r (nm)	1,93 ± 0,61	3,07 ± 1,05	3,90 ± 1,22
	i <sub>max</sub>	0,63 ±0,03	0,61 ±0,04	0,60 ±0,04
Irradiation Kr 74 MeV	R <sup>2</sup>	0,97	0,96	0,94
	σ (cm <sup>-2</sup> )	1,36.10 <sup>-13</sup> ±1,16.10 <sup>-14</sup>	3,38.10 <sup>-13</sup> ±3,88.10 <sup>-14</sup>	5,51.10 <sup>-13</sup> ±5,15.10 <sup>-14</sup>
	r (nm)	2,08 ± 0,61	3,28 ± 1,11	4,19 ± 1,28
	i <sub>max</sub>	0,50 ±0,01	0,48 ±0,02	0,46 ±0,02

Tableau 11 : Valeurs des paramètres d'ajustement pour le modèle d'endommagement pour différentes valeurs de n.

Pour les irradiations au Kr comme pour les irradiations au Xe, le modèle qui reproduit le mieux les résultats expérimentaux est le modèle à 1 impact, en dépit d'un ajustement qui n'est pas excellent, sans totalement exclure la possibilité d'un processus à 2 impacts. Les valeurs données après (concernant notamment les sections efficaces ou les rayons équivalents) le seront à partir du modèle à impact unique.

Si on étudie les différences entre les deux expériences, et donc l'influence du pouvoir d'arrêt, on peut faire plusieurs observations. En premier lieu, on observe une saturation du paramètre d'inversion. Pour le Xe, ce paramètre atteint une valeur très proche de 2/3, pour laquelle la répartition des cations est aléatoire. La valeur à saturation semble plus faible pour le Kr. L'ajustement nous indique que la saturation est atteinte, bien que ce soit moins

évident quand on regarde les points. On a représenté sur la figure suivante les deux courbes, avec les ajustements par modèle à impact unique.

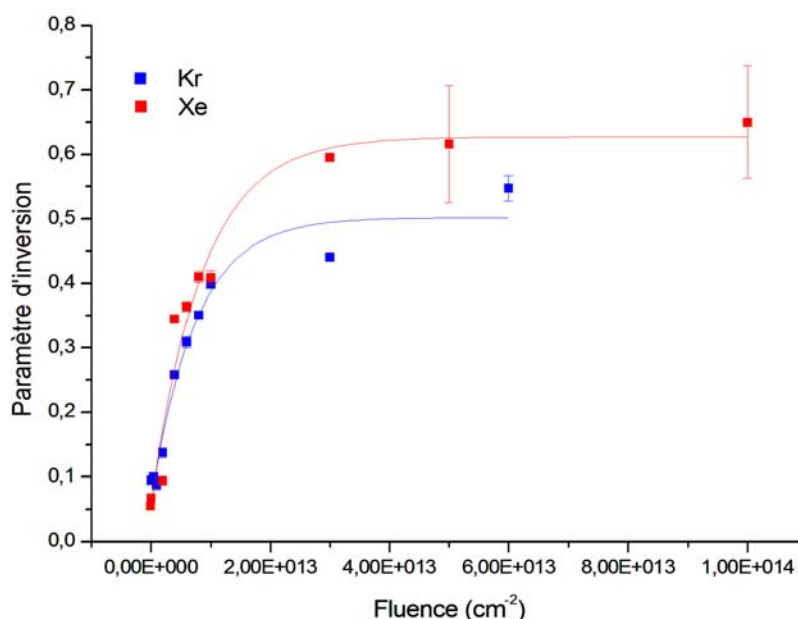


Figure 8 : Comparaison des évolutions du paramètre d'inversion pour les deux types d'ions incidents

Il semble donc que la valeur à saturation dépend du pouvoir d'arrêt. Les irradiations avec des ions Xe de 92 MeV transforment le matériau jusqu'à un taux d'inversion de 0,66, c'est-à-dire un mélange aléatoire des cations. Il est probable qu'un ion de pouvoir d'arrêt supérieur conduirait à une saturation identique, mais cela reste à vérifier expérimentalement. On remarque également que la cinétique d'endommagement pour le Xe est plus rapide que pour le Kr.

## 1.2 Influence de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur la cinétique d'inversion cationique, les irradiations à 300°C et 500°C avec les ions Kr de 74 MeV ont été analysées.

Dans le tableau suivant, on donne les différentes valeurs des ajustements des courbes avec le modèle à impact unique.

	300°C	500°C
R <sup>2</sup>	0,99	0,99
σ	1,00.10 <sup>-13</sup> ±6,7.10 <sup>-14</sup>	1,39.10 <sup>-13</sup> ±1,3.10 <sup>-14</sup>
i <sub>sat</sub>	0,61±0,01	0,57±0,01

Tableau 12 : Résultats des ajustements pour les températures 300°C et 500°C

Sur la figure suivante sont représentées les trois courbes montrant l'évolution du paramètre d'inversion pour les trois températures.

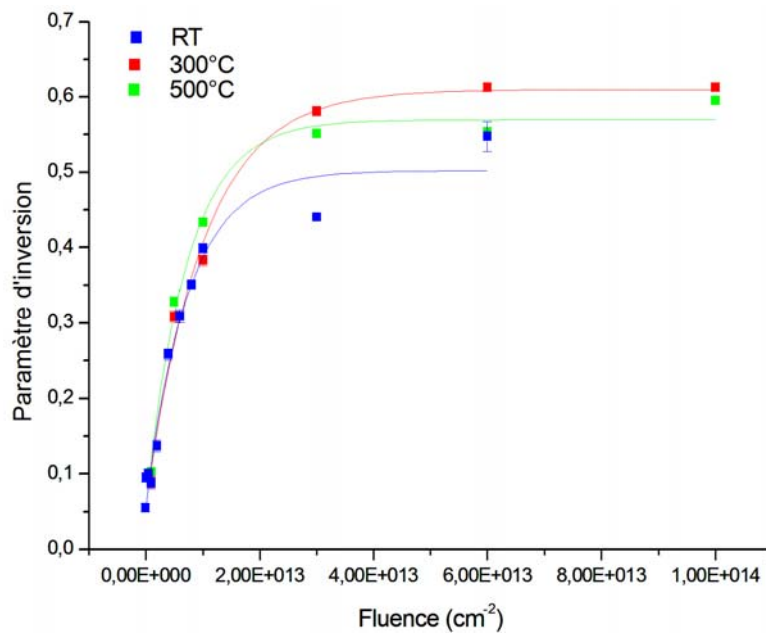


Figure 9 : Comparaison des évolutions du paramètre d'inversion en fonction de la température d'irradiation

La valeur à saturation du paramètre d'inversion augmente avec la température, alors que les courbes sont quasiment superposées à faible fluence. Cela est cohérent avec un modèle d'inversion par impact unique pour lequel la température n'influe pas sur le rayon de trace (zone dans laquelle il y a inversion), ce qui a été montré au chapitre précédent. Ce rayon semble dépendre plus fortement du pouvoir d'arrêt des ions, cela est cohérent avec



l'augmentation du rayon à l'intérieur duquel l'ion dépose une énergie supérieure à une valeur seuil avec le pouvoir d'arrêt électronique. Par contre la température influe sur le recuit éventuel des défauts et leur évolution. La température permet d'accommoder des déplacements d'atomes, cette relaxation favorise les inversions et retarde l'amorphisation. De plus, si on se réfère au modèle cœur-couronne introduit au chapitre précédent, on peut supposer que la température n'a une influence que sur la taille de la couronne. Ceci étant, on peut remarquer que le paramètre d'inversion sature à une valeur d'environ 0,55-0,6, ce qui implique que même à haute température, le paramètre d'inversion semble avoir une valeur qui ne peut être dépassée, sans pour autant que celle-ci soit celle la valeur aléatoire (0,66). Cette valeur « ultime » de saturation est peut-être fonction du pouvoir d'arrêt effectif de l'ion incident. Tous ces résultats seront discutés dans le cinquième chapitre.

## **2 Evolution des autres paramètres structuraux**

Outre le paramètre d'inversion, d'autres paramètres cristallographiques évoluent sous irradiation. Il s'agit principalement du paramètre de maille et du paramètre anionique. Ces deux paramètres modifient les positions et l'intensité des pics de diffraction. D'autres paramètres ont été calculés à partir des affinements Rietveld, notamment ceux qui influencent la forme des pics de diffraction, à savoir le diamètre moyen des domaines diffractants et les microdéformations. Ceci étant, la trop grande influence des paramètres instrumentaux sur la partie gaussienne des pics de diffraction, lors de mesures en incidence rasante en masquant l'élargissement gaussien lié aux échantillons [4], ne permet pas d'étudier les microdéformations.

Sur les figures suivantes, on a représenté l'évolution de la taille moyenne des domaines diffractants, et on peut remarquer que l'évolution de cette grandeur avec la fluence est similaire, quel que soit l'ion incident, bien que la taille des domaines diffractants varie d'un facteur cinq environ. On a également rajouté des graphes représentant l'évolution du diamètre moyen des domaines diffractants en comparaison avec l'évolution de l'inversion et de l'amorphisation pour les irradiations au Xe.

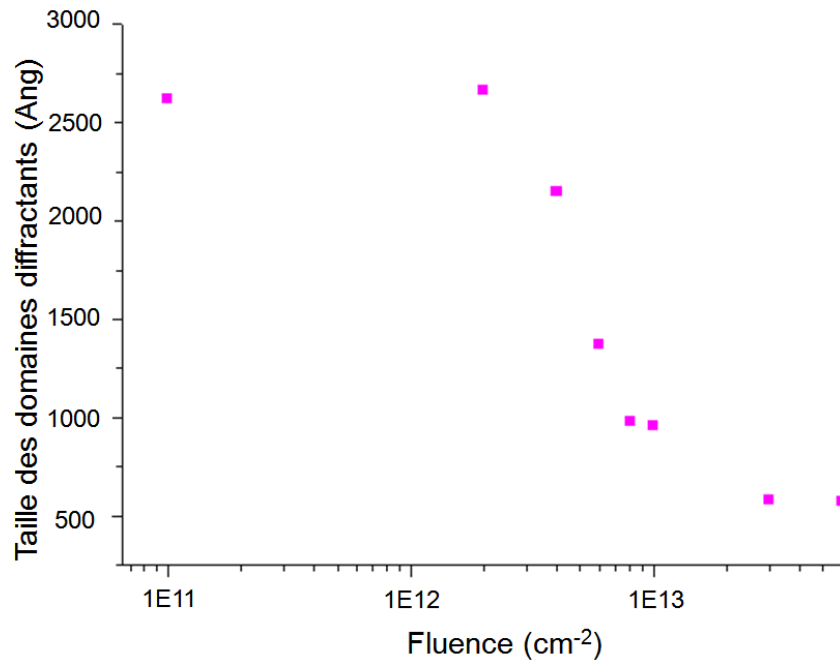


Figure 10 : Evolution du diamètre moyen des domaines diffractants en fonction de la fluence pour les irradiations au Kr 74 MeV

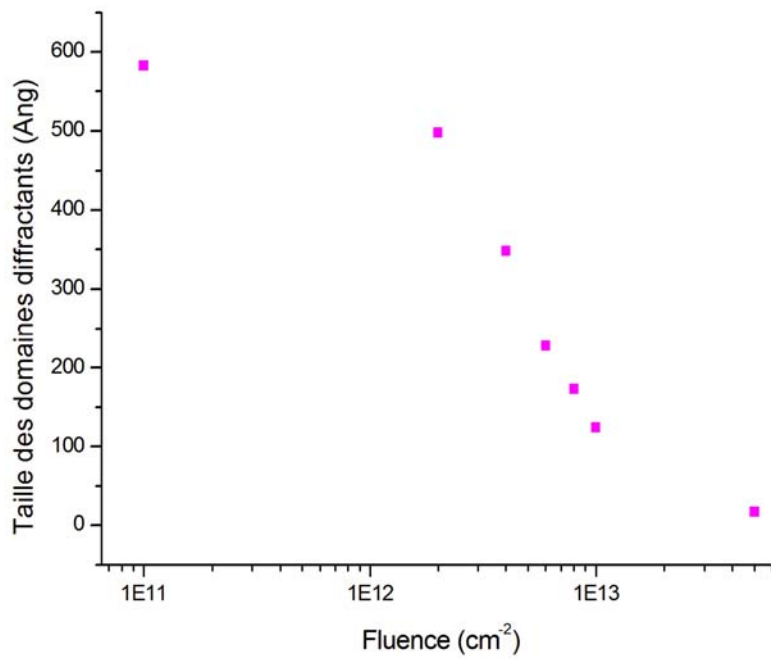


Figure 11 : Evolution du diamètre moyen des domaines diffractants en fonction de la fluence pour les irradiations au Xe de 92 MeV

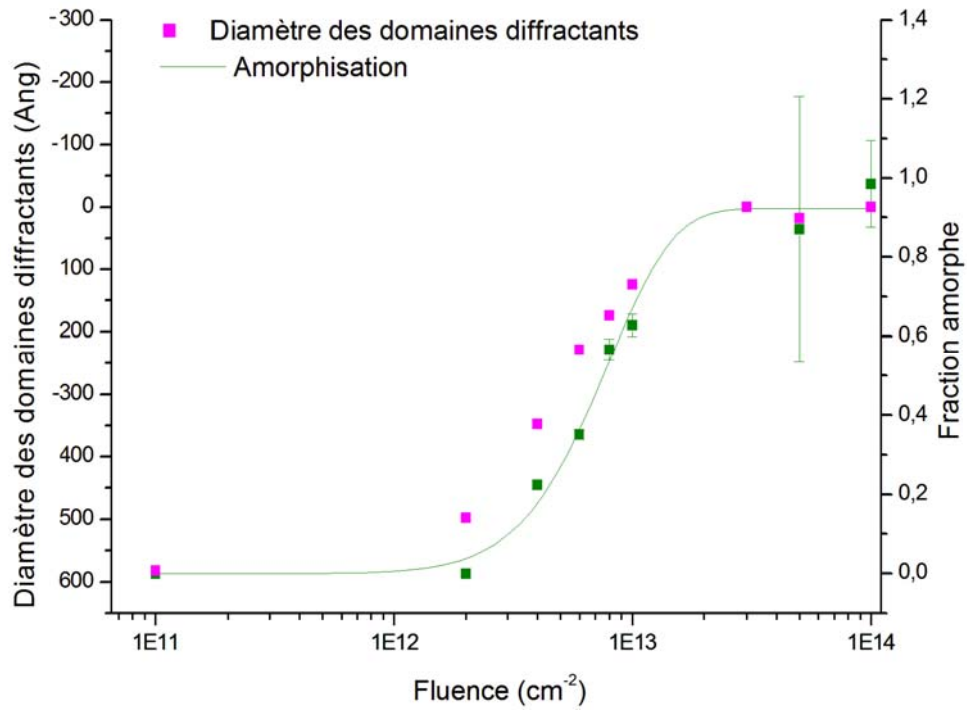


Figure 12 : Evolution du diamètre moyen des domaines diffractants comparé à l'ajustement de l'évolution de la fraction amorphe

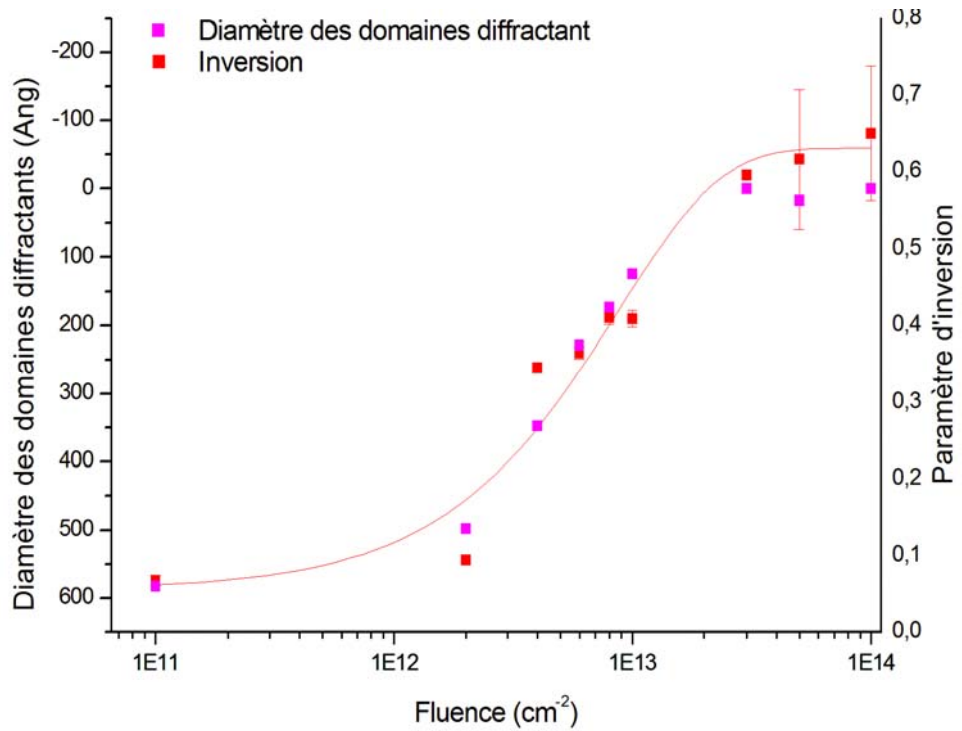


Figure 13 : Evolution du diamètre moyen des domaines diffractants comparé à l'ajustement de l'évolution de l'inversion

On peut faire plusieurs remarques, en comparaison avec les deux phénomènes que sont l'inversion et l'amorphisation. En comparant avec l'inversion, on peut avancer que les deux phénomènes se déroulent simultanément.

A noter que les résultats de l'analyse Rietveld sont confirmés par les résultats de microscopie électronique en transmission, qui montre également une diminution de la taille des domaines diffractants, du même ordre de grandeur. Les domaines diffractants d'environ 100-600 nm avant irradiation deviennent inférieurs à environ 20 nm pour les plus fortes fluences. Cependant, nous n'avons pas utilisé la même fabrication pour les observations en microscopie électronique en transmission (poudre SRMA de taille moyenne de l'ordre de 300nm) et les analyses en diffraction des rayons X (pastilles frittées à partir de poudre CRISMAT de taille moyenne supérieure à 1  $\mu\text{m}$ ).

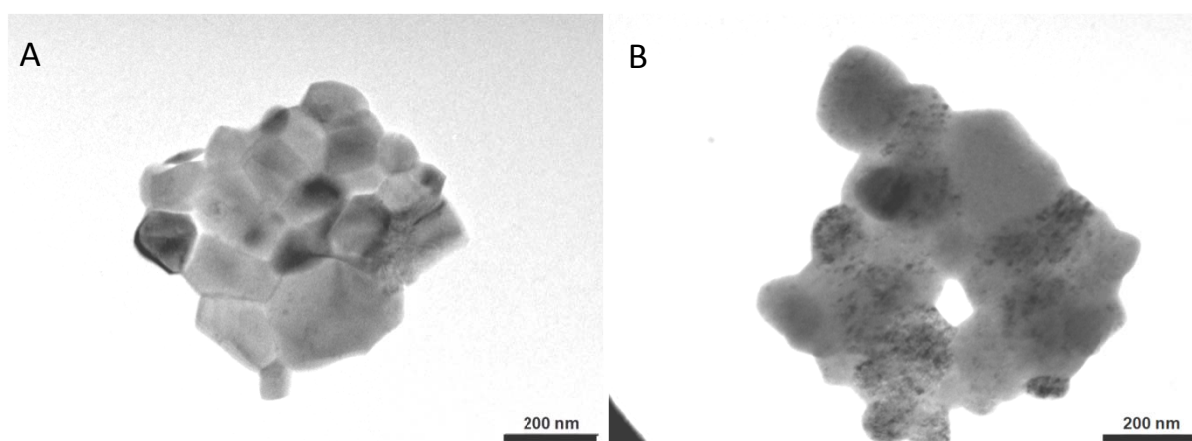


Figure 14 : Photographies de microscopie électronique en transmission d'échantillons irradiés aux ions Xe de 92 MeV à une fluence de  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (A) et  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (B)

Pour le paramètre de maille, on semble avoir, malgré des barres d'erreurs importantes, une évolution en deux temps, qui semble être liée à l'état d'amorphisation du matériau (figures 15 et 16). Quand l'amorphisation est inexistante ou peu présente, le paramètre de maille augmente. Lorsque l'amorphisation devient importante, le paramètre de maille diminue. Ceci peut être interprété par la façon suivante : à basse fluence, la création de défauts induit un « gonflement » de la maille, à plus forte fluence, le matériau amorphe, de densité plus faible, comprime la partie cristalline, entraînant une diminution du paramètre de maille.

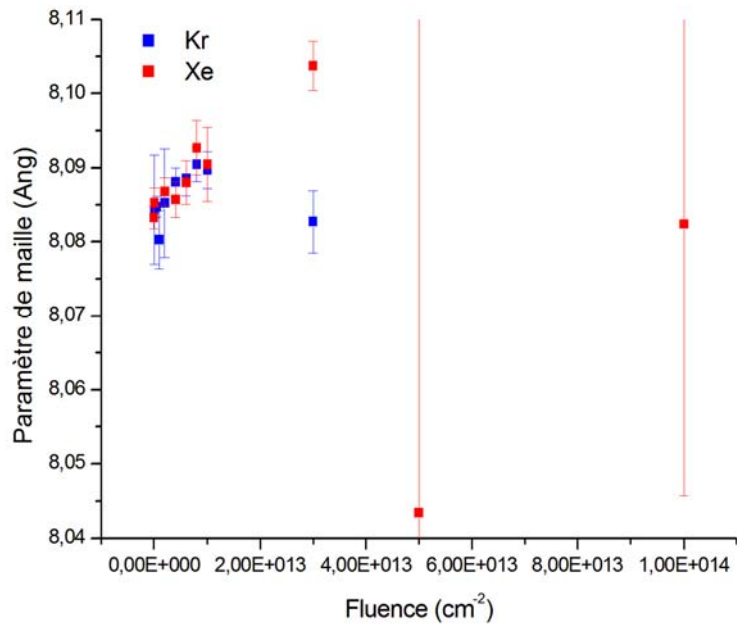


Figure 15 : Evolution du paramètre de maille pour différentes irradiations, avec la fluence en échelle linéaire

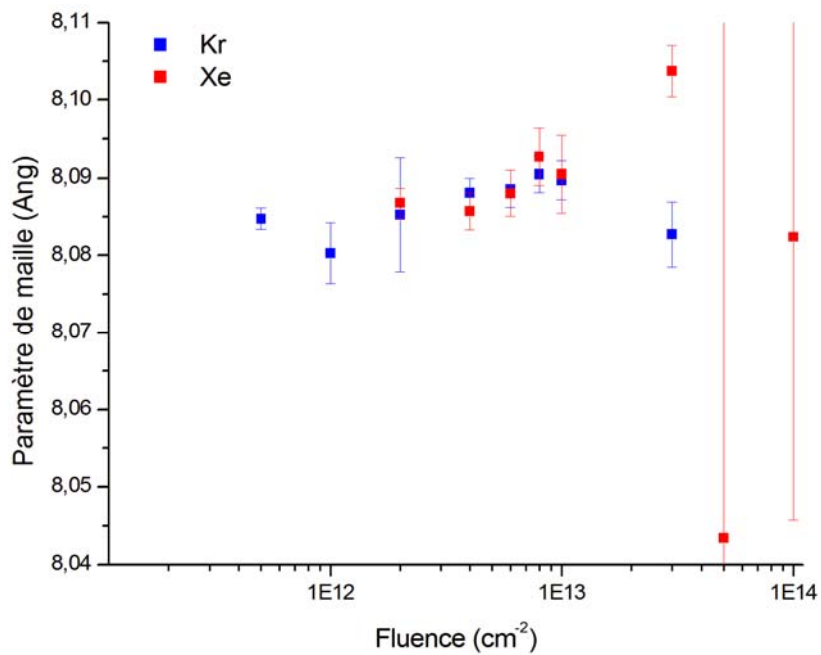


Figure 6 : Evolution du paramètre de maille pour différentes irradiations, avec la fluence en échelle logarithmique

On peut voir une évolution similaire pour les deux ions incidents, avec une fluence de contraction se situant dans les deux cas aux alentours de  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup>. Il est surprenant que la

contraction du réseau ne se fasse pas pour une fluence plus faible pour le Xénon étant donné que la cinétique d'amorphisation est plus rapide que pour le Kr.

Sur la courbe suivante est représentée l'évolution du paramètre anionique en fonction de la fluence.

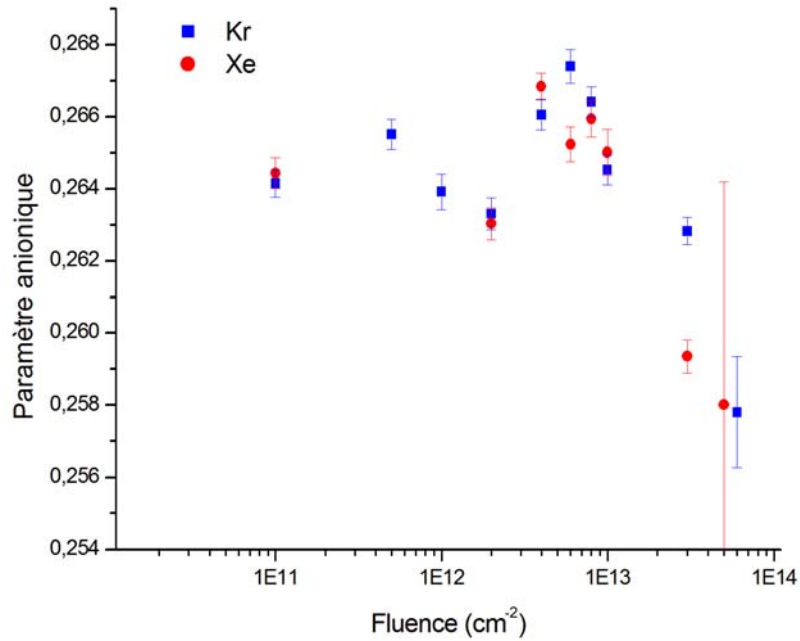


Figure 17 : Evolution du paramètre anionique pour différentes irradiations, avec la fluence en échelle logarithmique

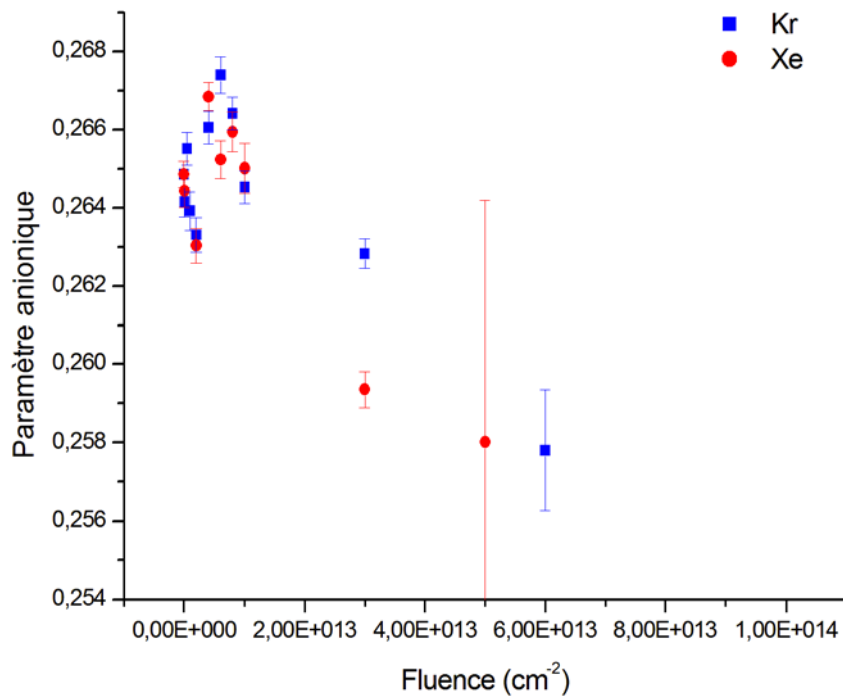


Figure 18 : Evolution du paramètre anionique pour différentes irradiations, avec la fluence en échelle linéaire

L'évolution est la même que pour le paramètre de maille. On n'a pas de valeurs pour le Xe à haute fluence, car la proportion de matériau cristallin est trop faible pour avoir des résultats avec des incertitudes statistiques raisonnables. On peut noter que celui-ci s'approche de la valeur de 0,25, ce qui est cohérent avec l'augmentation du paramètre d'inversion, en effet pour une répartition aléatoire des cations, le paramètre anionique est de 0,25.

A partir des affinements Rietveld réalisés sur les irradiations à différentes températures avec des ions Kr de 74 MeV (irradiations référencées 25 à 45), on a pu tracer l'évolution du paramètre de maille et du paramètre anionique à ces températures. Les résultats sont montrés dans les figures suivantes :

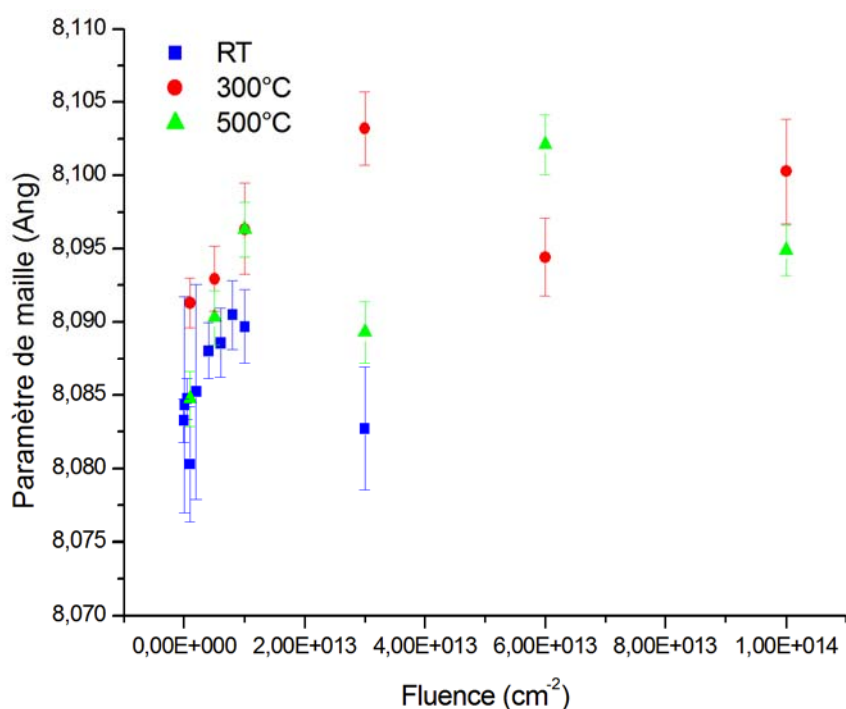


Figure 19: Evolution du paramètre de maille en fonction de la température d'irradiation pour des ions Kr de 74 MeV incidents

On remarque qu'une plus haute température entraîne une dilatation du réseau, mais qu'il y a peu de différence entre une irradiation à 300°C et une irradiation à 500°C. En deçà d'une fluence de  $10^{13}$  cm<sup>-2</sup>, l'effet de la température est peu important. Par contre, à partir du moment où la contraction due à l'amorphe se fait sentir sur les échantillons irradiés à température ambiante, l'effet de la température est clairement visible puisque l'on tend

vers une saturation de l'augmentation du paramètre de maille plutôt que sa diminution. On peut donc avancer que l'évolution du paramètre de maille est couplée à celle de l'amorphisation, en tout cas en ce qui concerne la contraction du réseau, ce qui corrobore l'hypothèse avancé précédemment. En outre, on se souvient qu'on ne voyait pas de différence entre 300°C et 500°C concernant l'évolution de la fraction amorphe en fonction de la fluence, ce qui explique que l'on ne voit pas de différence non plus sur le paramètre de maille.

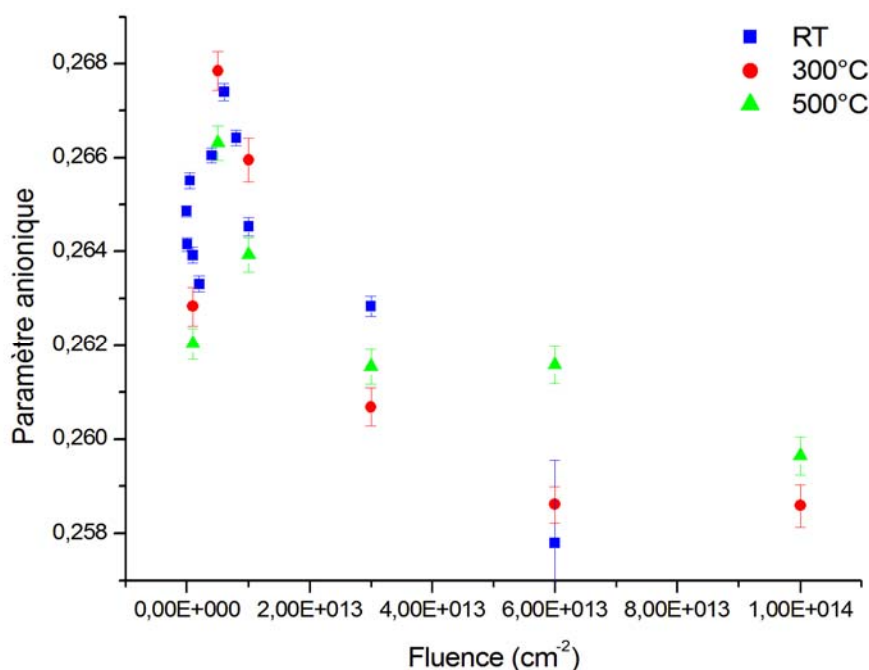


Figure 20 : Evolution du paramètre anionique en fonction de la température d'irradiation pour des ions Kr de 74 MeV incidents

La température ne modifie pas l'évolution de la structure anionique du matériau.

On a montré que l'inversion suivait une cinétique à impact unique. La diminution de la taille des domaines diffractants semble suivre la même cinétique que celle de l'inversion et non pas celle de l'amorphisation. Par contre, l'évolution du paramètre de maille est liée à l'amorphisation (en ce qui concerne la phase où le réseau se contracte).

Tous ces résultats et en particulier leur lien possible avec l'amorphisation seront discutés dans le cinquième chapitre.



## Références :

[1] : H. Rietveld, J. of App. Crist., 2 (1969) 65

[2] : J-F. Bérrar, G. Baldinozzi, IUCr CPD Newsletter, 20 (1998) 3

[3] : A. Benyagoub, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, 218 (2004) 451

[4] : D. Simeone, D. Gosset, J-L. Bechade, rapport CEA R-5975, 2001



# Chapitre cinquième : Discussion

---

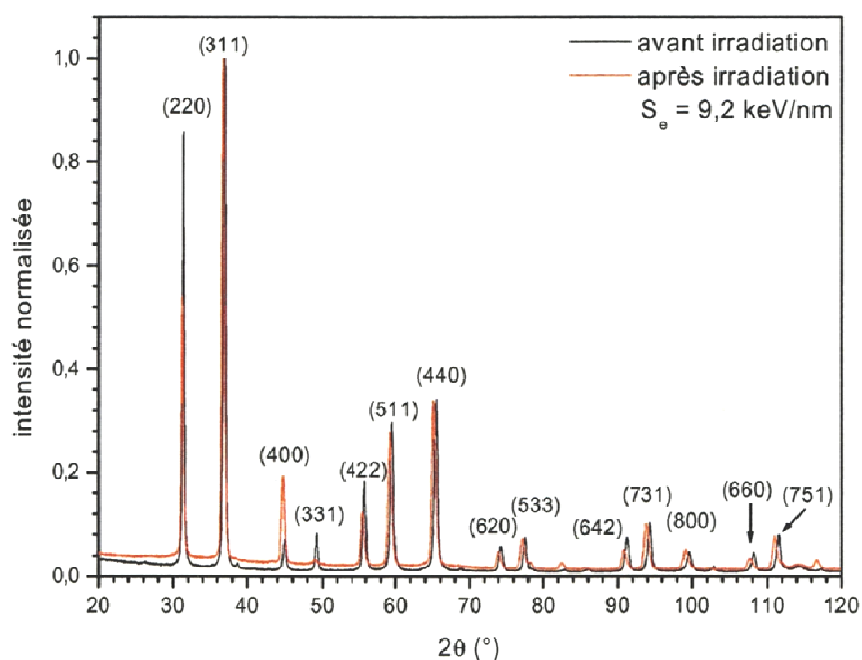
Nous avons présenté dans les chapitres précédents les différents résultats obtenus en matière de modifications structurales sur  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Dans ce chapitre, nous allons discuter ces résultats et formuler des hypothèses quant aux différents mécanismes régissant ces modifications. Par soucis de clarté, nous commencerons à discuter séparément de l'amorphisation puis de l'inversion, puis nous discuterons du lien éventuel entre les deux phénomènes.

## 1 Discussion sur l'amorphisation

Nos résultats sur l'estimation du seuil d'amorphisation sont en désaccord avec certains résultats de la littérature, nous discuterons ce point dans une première partie en mettant en évidence que cela peut être interprété par un effet de vitesse (paragraphe 1.1). Pour cela nous avons utilisé deux méthodes: d'une part à l'aide du code CIRILION nous avons recalculé la dose déposée radialement pour estimer un pouvoir d'arrêt effectif; d'autre part, en utilisant le modèle de la pointe thermique, nous avons également pu mettre en évidence l'effet de vitesse. Dans une deuxième partie, nous discuterons de la cinétique d'amorphisation observée et de l'effet des différents paramètres sur ce phénomène (paragraphe 1.2). Puis, nous montrerons que la nanostructuration observée en microscopie électronique en transmission ne peut être expliquée par le seul recouvrement des traces en comparant la taille des domaines observés avec une simulation numérique (paragraphe 1.3). Enfin, nous comparerons les résultats obtenus pour l'amorphisation à ce qui est connu pour d'autres composés de structures spinelles (paragraphe 1.4) et dans le domaine des basses énergies (paragraphe 1.5)

## 1.1 Comparaison du seuil d'amorphisation en pouvoir d'arrêt électronique avec les données de la littérature

Nous avons trouvé un seuil en pouvoir d'arrêt pour l'amorphisation compris entre 8 et 12 keV/nm pour le spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Cependant, un résultat obtenu précédemment par Catherine Thiriet-Dodane a retenu notre attention. En effet, une irradiation réalisée [1] avec des ions Kr de 765 MeV provenant de la ligne SME du GANIL a laissé le matériau cristallin, alors qu'il aurait dû être amorphe, étant donné le pouvoir d'arrêt de l'ion, qui est de 14 keV.nm<sup>-1</sup> (notons que nous avons recalculé les pouvoirs d'arrêt des ions utilisés dans ce travail en prenant la densité théorique, ce qui explique la différence avec les valeurs données par Catherine Thiriet-Dodane). A l'issue de cette irradiation, il a été vérifié qu'il n'y avait aucune amorphisation décelable en rayons X du matériau, comme le montre la figure suivante. L'intensité relative des pics (400) et (331) indique clairement l'inversion des cations induits par cette irradiation.



Cependant, l'irradiation réalisée lors de la thèse de Catherine Thiriet-Dodane l'a été avec un flux très important, peut-être suffisamment important pour recuire les défauts par échauffement sous le faisceau et ainsi éviter l'amorphisation. Nous avons donc procédé à

des irradiations avec le même ion à la même énergie, pour vérifier s'il ne s'agissait pas d'un effet dû au flux, aucune amorphisation n'a pu être détectée par diffraction des rayons X pour une fluence de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , confirmant les résultats de C. Dodane. On arrive donc à une incohérence, laissant entrevoir que le pouvoir d'arrêt n'est peut-être pas le paramètre pertinent pour déterminer un seuil pour l'amorphisation. Un effet de vitesse pourrait expliquer cette différence.

Afin d'affiner l'interprétation, des simulations à l'aide du programme CIRILION qui permet de calculer la distribution des ionisations autour du parcours des ions, ont été réalisées. En considérant que seule l'énergie déposée par les électrons dans un rayon proche de la trace contribue à la création du désordre, il est possible de calculer un pouvoir d'arrêt efficace, le pouvoir d'arrêt électronique étant égal à l'intégrale de toute l'énergie déposée par les électrons sur un rayon inférieur à une certaine valeur. Les détails de ces calculs sont fournis dans l'annexe 1. Cela revient à négliger l'énergie qui est déposée à grande distance du passage de l'ion. Les résultats sont synthétisés dans le tableau suivant :

Ion, Energie	Pouvoir d'arrêt Effectif ( $\text{keV.nm}^{-1}$ )	Pouvoir d'arrêt (donné par SRIM, $\text{keV.nm}^{-1}$ )
S@30 MeV	7	7
Xe@30MeV	12	12
Kr@74MeV	16	16
Xe@92MeV	21	21
Kr@700MeV	11	15
Zn@740MeV	6	10

Tableau 1 : Pouvoirs d'arrêt effectifs et pouvoirs d'arrêt pour différents ions dans  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

On voit en premier lieu que, pour les ions de plus haute énergie, la différence entre pouvoir d'arrêt effectif et pouvoir d'arrêt électronique atteint 40%, le pouvoir d'arrêt effectif étant toujours inférieur ou égal au pouvoir d'arrêt. En outre, le pouvoir d'arrêt effectif du Kr de 700 MeV,  $11 \text{ keV.nm}^{-1}$ , est inférieur à celui du Xe de 30 MeV,  $12 \text{ keV.nm}^{-1}$  ; le premier de ces deux ions n'amorphise pas le matériau alors que le second induit l'amorphisation complète du matériau. L'incohérence préexistante concernant le seuil en pouvoir d'arrêt pour l'amorphisation est donc levée, si on prend en compte comme paramètre pertinent le pouvoir d'arrêt effectif et non plus le pouvoir d'arrêt. Ces calculs permettent d'expliquer les résultats quel que soit l'énergie des ions : l'amorphisation se produit lorsque le pouvoir d'arrêt effectif de l'ion est supérieur à un seuil compris entre  $11 \text{ keV.nm}^{-1}$  (Kr de 700 MeV) et  $12 \text{ keV.nm}^{-1}$  (Xe de 30 MeV).

Les calculs avec le modèle de la pointe thermique prennent également en compte cet effet de vitesse. Ce modèle considère que les électrons éjectés par l'ion projectile, en transférant leur énergie cinétique au réseau, induisent un échauffement local pouvant atteindre la température de fusion. Le diamètre des traces correspond à la zone fondue. L'application de ce modèle au matériau de structure spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  est fourni en annexe 2. L'enthalpie de fusion, non connue, a été déterminée en considérant que la zone fondue dans le cas d'une irradiation aux ions Xe de 0,7 MeV/u était de 3 nm de rayon (taille des traces observées en microscopie électronique en transmission, même si nous avons montré que les traces n'étaient pas amorphes). Cela ne nous permet pas d'être quantitatifs mais nous permet de comparer les températures atteintes, en relatif, pour différents ions.

Ion	Energie (MeV)	Pouvoir d'arrêt total (keV.nm <sup>-1</sup> )	Température Atteinte (K)	Présence D'amorphisation
Zn	740	12	2233	Non
S	30	8	2233	Non
Kr	700	14	2233	Non
Xe	30	12	4271	Oui
Kr	74	17	4005	Oui
Xe	92	21	5849	Oui

Tableau 2 : Synthèse des résultats de calcul de pointe thermique

On remarque que seuls les calculs pour les ions conduisant à l'amorphisation du matériau donnent une température supérieure à la température de fusion. L'utilisation de ce modèle, même si nous avons fait des hypothèses sur certains paramètres qui ne nous permettent pas d'être quantitatif, permet également de mettre en évidence que l'énergie déposée localement par le Xe de 30 MeV (amorphisation) est supérieure à celle du Kr de 700 MeV (pas d'amorphisation).

Ces calculs (CIRILION et pointe thermique) montrent donc clairement que l'effet de vitesse n'est pas négligeable entre les ions d'IRRSUD et les ions de SME, il faut donc en tenir compte pour comparer des résultats obtenus sur les deux lignes d'irradiation.

## 1.2 Cinétique d'amorphisation, effet du pouvoir d'arrêt et de la température sur cette évolution

Nous avons montré dans le troisième chapitre que l'amorphisation ne se faisait pas directement dans la trace mais nécessitait de multiples impacts. La température ne joue pas sur le rayon de trace. Par contre, si on augmente la température, la fraction d'amorphe à saturation diminue. Pour expliquer ce phénomène on a introduit un modèle de trace de type cœur/couronne où l'amorphisation se produit dans le cœur et où, sur une coquille autour du cœur, on peut recristalliser un matériau préalablement amorphisé. Ce modèle est schématisé ci-dessous pour deux ions différents :

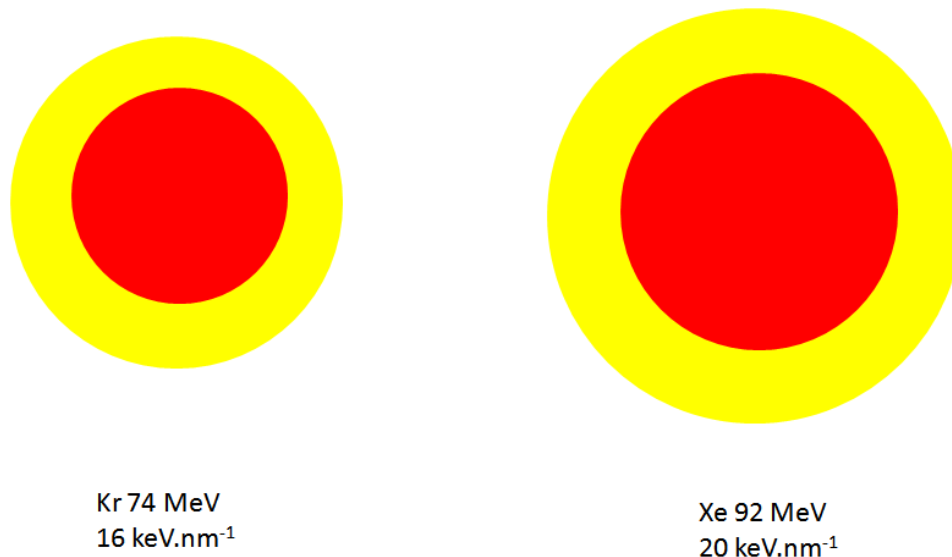


Figure 2 : Modèle Cœur-couronne pour des ions de différents pouvoirs d'arrêt à 300°C

En rouge est représenté le cœur, la zone sur laquelle il y a amorphisation (si le matériau a été préalablement endommagé). La couronne, en jaune, représente la zone où la température est assez élevée pour recristalliser le matériau déjà amorphisé. Pour un pouvoir d'arrêt plus important, le cœur sera plus grand, et donc l'amorphisation interviendra plus vite. Concernant l'influence de la température (fraction amorphe à saturation plus faible), l'explication vient du fait que la couronne (où se recuisent les défauts) est plus importante à haute température qu'à température ambiante, comme le montre la figure suivante :



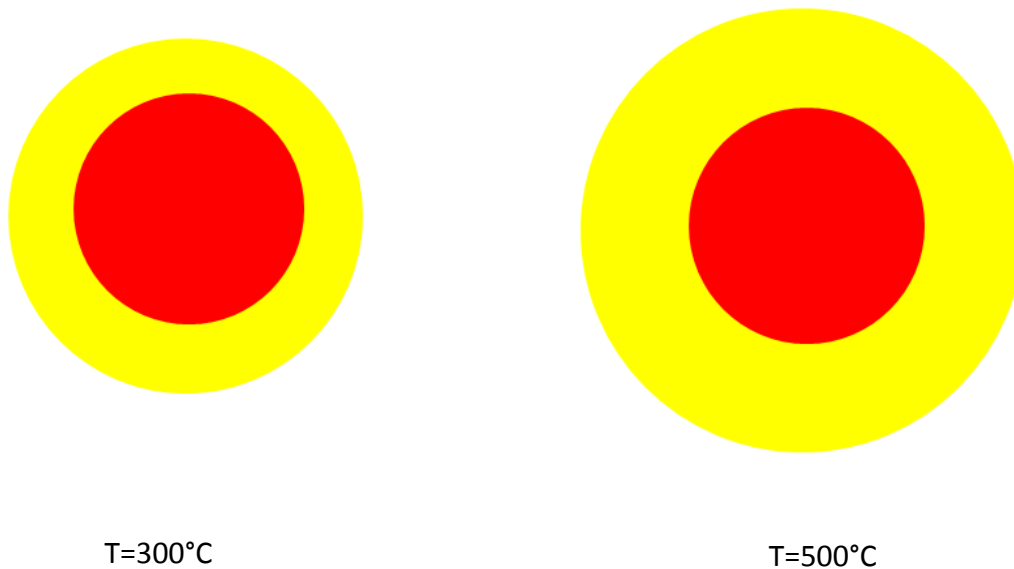


Figure 3 : Modèle Cœur-couronne pour deux températures

D'après ce modèle, pour un même pouvoir d'arrêt total mais une vitesse supérieure, on devrait avoir un cœur plus petit et une couronne plus grande. La fraction d'amorphe à saturation devrait donc diminuer et la cinétique d'amorphisation ralentir.

Bien que ce modèle cœur/couronne permette d'expliquer les résultats expérimentaux obtenus en diffraction des rayons X, la microstructure observée en microscopie électronique en transmission indique que le phénomène est certainement plus complexe.

### 1.3 Nanostructuration

Le patterning, ou nanostructuration (coexistence de parties amorphes et cristallines de taille nanométrique dans les grains initiaux), observé lors de nos expériences a une taille caractéristique très différente de celle des traces. Afin de vérifier si celui-ci est explicable par un simple recouvrement d'impact, des simulations ont été effectuées (code donné en annexe). Le principe est de simuler l'irradiation des matériaux par des ions de fortes énergies cinétiques en supposant que le matériau était transformé sur un cylindre de rayon  $r$  le long du parcours de l'ion. On tire au hasard dans une matrice à deux dimensions, et pour tout pixel compris dans la trace, on incrémente un compteur qui recense le nombre de coups

reçus. Pour notre cas, on a considéré une trace de 3 nm de rayon, et une matrice carrée de 1 $\mu$ m de côté. Les traces sont considérées comme continues, et on considère l'endommagement identique partout, bien que cette approximation ne soit pas exacte. Sur les images suivantes, les couleurs vont du rouge pour les zones qui n'ont pas été touchées par un ion, au bleu pour les zones les plus touchées. Avec le code de couleur suivant en fonction du nombre de passage de l'ion : 0 ■, 1 ■, 2 ■, 3 ■.

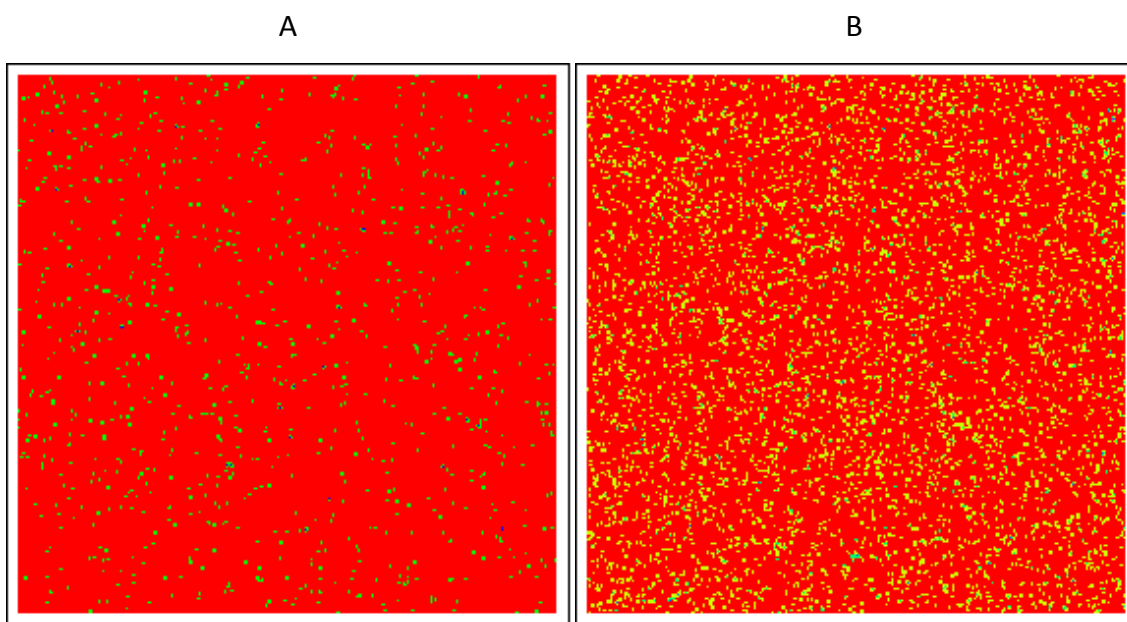


Figure 4 : Résultats de la simulation pour des fluences de  $10^{11}$  (A)  $\text{cm}^{-2}$  et  $5.10^{11}$  (B)  $\text{cm}^{-2}$

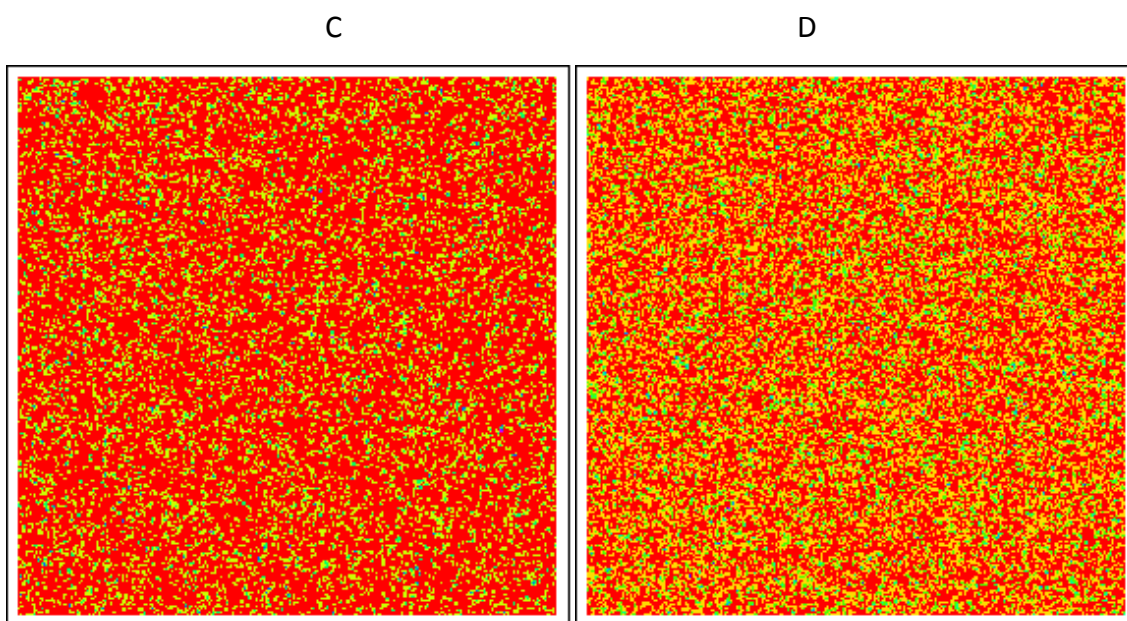


Figure 5 : Résultats des simulations pour des fluences de  $10^{12}$  (C)  $\text{cm}^{-2}$  et  $2.10^{12}$  (D)  $\text{cm}^{-2}$

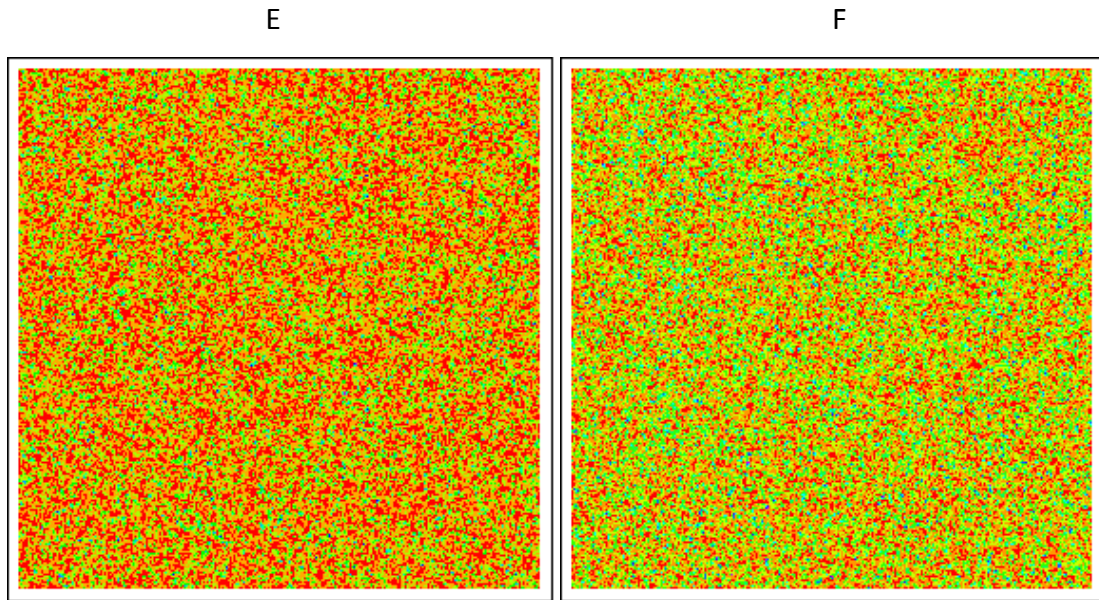


Figure 6 : Résultats de la simulation pour une fluence de  $4.10^{12}$  (E)  $\text{cm}^{-2}$  et  $6.10^{12}$  (F)  $\text{cm}^{-2}$

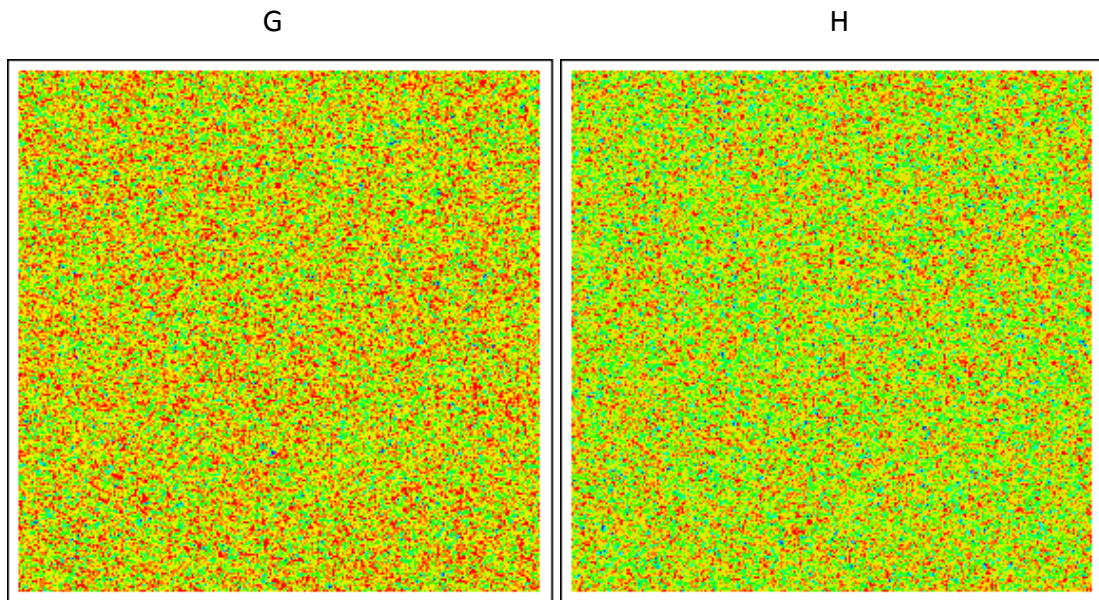


Figure 7 : Résultats de la simulation pour une fluence de  $8.10^{12}$  (G)  $\text{cm}^{-2}$  et  $10^{13}$  (H)  $\text{cm}^{-2}$

Sur la figure suivante, on a représenté, pour la même fluence et à la même échelle, le résultat de la simulation et une micrographie de microscopie électronique en transmission. La simulation montre ce que serait le patterning s'il n'était dû qu'à une accumulation de traces.



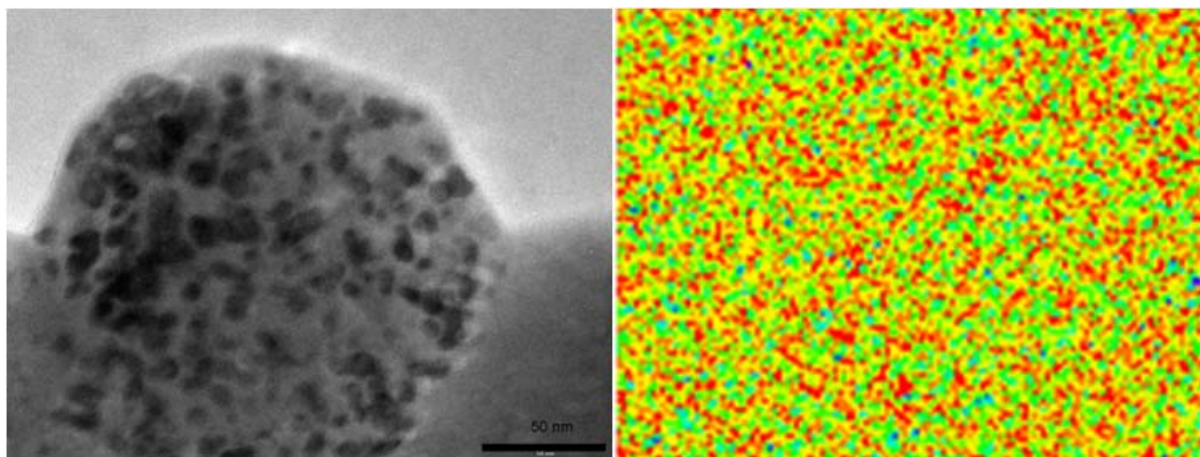


Figure 8 : Comparaison microscopie électronique en transmission – simulation, fluence de  $8.10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , Xe 91 MeV

On peut voir que la taille des nanodomains observés en microscopie électronique en transmission est plus importante et que leur répartition est différente par rapport à la simulation, ce qui indique donc que le patterning observé n'est pas simplement dû à l'accumulation géométrique de traces.

Des phénomènes de nanostructuration ont été observés dans d'autres céramiques. Ainsi pour des irradiations à basse énergie, Florence Gloux a montré que la couche mince monocristalline de GaN se transformait, en surface, en une couche nanocristallisée [2]. Dans des films minces de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [3], l'irradiation à basse énergie a provoqué une nanocristallisation. Dans la gamme des excitations électroniques intenses, la polygonisation de  $\text{UO}_2$  [4] a été montrée, de même dans  $\text{Y}_2\text{O}_3$  les gros cristallites sont brisés et on assiste à une diminution importante de la taille des grains [5]. Mais, à notre connaissance, une telle microstructure avec des zones amorphes et des zones cristallines dont la taille caractéristique n'est pas celle de la trace des ions n'a jamais été observée.

Par contre des évolutions structurales similaires (patterning dont la taille caractéristique n'est pas celle de la taille des cascades de déplacement) ont été proposées par Enrique et Bellon dans le cas d'alliages métalliques irradiés à basse énergie, avant que ces dernières aient pu être observées expérimentalement [6-7]. Dans ce modèle, l'alliage est composé de deux éléments chimiques, répartis aléatoirement ou pas (solution solide, alliage ordonné ou phase composée d'un seul élément), et au fur et à mesure de l'irradiation, le patterning modifie la structure du matériau, comme le montre la figure suivante.

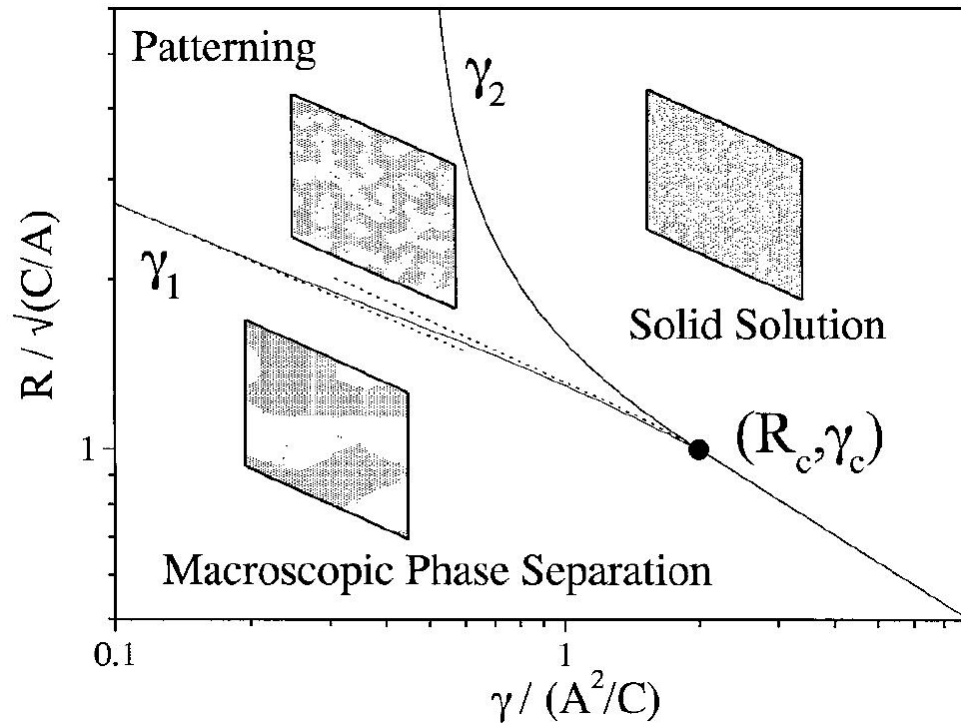


Figure 9 : Différents états pour une solution contenant plusieurs phases. D'après [6]

Bellon explique le patterning par la concurrence d'un effet de diffusion thermique et d'un mélange balistique (déplacements forcés d'atome lors des chocs balistiques). Sur la figure suivante, tirée de [7], on peut voir les différentes formes de patterning, en fonction du système de départ :

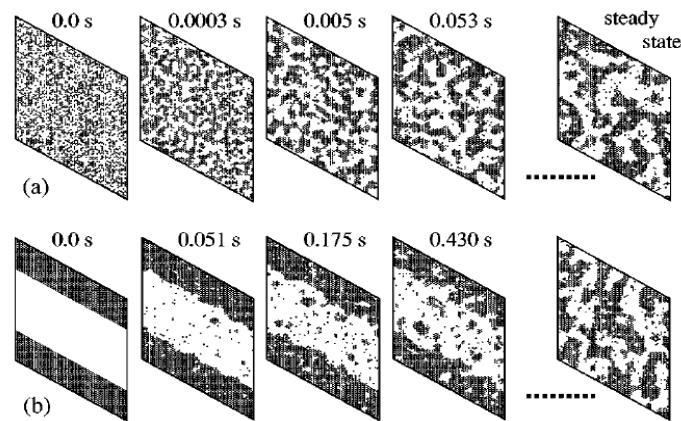


FIG. 2. Temporal evolution of the system starting from different initial conditions: (a) random solid solution and (b) pure  $A/B$  bilayer, at an intermediate frequency of atomic relocations  $\Gamma = 200 \text{ s}^{-1}$ , with  $R = 3a_{nn}$  and  $k_B T = 0.05 \text{ eV}$ . The picture shows (111) cuts of the 3D KMC simulation cell.  $B$  atoms are indicated by black circles. For either initial condition, the system reaches a steady-state microstructure exhibiting a labyrinthine compositional pattern.

Figure 10 : D'après [7]

Dans notre cas, bien que très différent puisqu'on est dans le domaine des excitations électroniques, des analogies sont possibles. En effet, il pourrait y avoir concurrence entre l'amorphisation liée à l'accumulation de dommage et la recristallisation liée à la diffusion, les excitations électroniques intenses pouvant induire des déplacements forcés (athermique) sur tout le rayon de trace et la diffusion pouvant être modifiée par la température mais aussi par les excitations électroniques. En effet, des irradiations dans un microscope électronique en transmission montrent clairement que les excitations électroniques modifient le coefficient de diffusion des espèces, empêchant dans certains cas la formation de défauts étendus, cela étant particulièrement vrai pour le spinelle  $MgAl_2O_4$  [8].

De plus, lors des irradiations à plus hautes température, la nanostructuration n'est plus vraiment visible en microscopie électronique en transmission, ce qui est cohérent avec ce modèle. Même si de nombreux points restent à préciser (longueur de diffusion dans le temps caractéristique entre deux impacts par exemple), le modèle exposé ici peut donc être une piste pour modéliser le phénomène de nanostructuration.

#### 1.4 Comparaison avec d'autres composés de structures spinelles

Le seuil en pouvoir d'arrêt effectif pour l'amorphisation dans le matériau de structure spinelle  $ZnAl_2O_4$  est donc compris entre  $11 \text{ keV.nm}^{-1}$  et  $12 \text{ keV.nm}^{-1}$ .

Ce composé est donc moins facilement amorphisable que le spinelle  $MgAl_2O_4$  pour lequel le seuil en pouvoir d'arrêt effectif a été estimé autour de  $6 \text{ keV.nm}^{-1}$ . Dans  $ZnFe_2O_4$ , plusieurs seuils ont été mis en évidence : au-delà de  $20 \text{ keV.nm}^{-1}$  les traces sont continues. Entre  $17$  et  $20 \text{ keV.nm}^{-1}$ , des traces discontinues sont observées en microscopie électronique en transmission. Au moins jusque  $23 \text{ keV.nm}^{-1}$  les traces ne semblent pas amorphes mais nanocristallines (cependant seules des sections transverses ont été observées ce qui ne permet pas de conclure de manière certaine). La présence d'une phase paramagnétique indique indirectement la formation de zones amorphes. Par contre, pour une irradiation jusqu'à  $8 \cdot 10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$ , avec des ions de  $12,5 \text{ keV.nm}^{-1}$ , aucune phase paramagnétique n'a été observée, montrant l'absence d'amorphisation. Dans ce derniers cas, une inversion des cations est clairement mis en évidence par les mesures magnétiques, l'inversion saturant vers  $i=0.6$ , c'est-à-dire quasiment pour la structure correspondant à une répartition aléatoire

des cations sur les sites A et B [9]. Le tableau suivant récapitule les seuils en pouvoir d'arrêt pour l'amorphisation ainsi que des paramètres pouvant influencer sur ce seuil.

	Seuil amorphisation (keV.nm <sup>-1</sup> )	Température fusion (°C)	Gap (eV)	Rapport taille des cations
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11-12	1980	3,8	1,08
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<17	1590	1,9	0,96
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6	2135	7,8	1,2
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<7	2180	??	1,07

Tableau 3 : Caractéristiques physiques de certains spinelles

D'après le tableau, il ne semble pas se dégager de relations entre le gap, le rapport des tailles des cations et le seuil en amorphisation.

## 1.5 Comparaison avec la basse énergie

On a vu précédemment que les irradiations à haute énergie (où le dépôt d'énergie se fait majoritairement par excitation électronique) à température ambiante peuvent induire une amorphisation du matériau. Par contre, les études effectuées à basses énergies (où le dépôt d'énergie se fait majoritairement par collisions élastiques) et à température ambiante ne montre pas d'amorphisation [10]. Le même phénomène a été observé pour le spinelle MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, l'amorphisation n'étant possible qu'à température cryogénique dans le régime des interactions nucléaires [11]. Etant donné que les observations en microscopie électronique en transmission ont clairement montré qu'il n'y avait pas d'amorphisation dans la trace, l'amorphisation semble lié à l'accumulation de défauts, il nous est donc apparu étrange qu'elle n'ait pas lieu également à basse énergie. Cela nous a amené à nous interroger sur la nature des défauts créés par les différentes irradiations. Pour ce faire, n'ayant pas à

disposition de monocristaux de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , nous avons effectués diverses irradiations (irradiations synthétisées dans le deuxième chapitre) sur des monocristaux de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , étudiés ensuite par spectroscopie d'absorption optique et microscopie électronique en transmission. Les résultats sont présentés en annexe 4. Ils n'ont pas permis de mettre en évidence un défaut spécifique au régime électronique. Il est possible que l'amorphisation puisse avoir lieu dans la trace (dans le régime des excitations électroniques) lors du passage d'un ion, lorsque ce dernier passe dans un matériau préalablement modifié, ce qui modifie les propriétés thermodynamiques et permet la fusion et/ou empêche la recristallisation. Il est également possible que des défauts différents soient créés et que ces derniers n'induisent pas de bandes d'absorption.

## 1.6 Conclusion

En résumé, l'amorphisation se déroule en plusieurs phases. Dans un premier temps, tant qu'il n'y a pas de recouvrement des traces, il n'y a pas d'amorphisation, la trace est cristalline. A partir d'une fluence de l'ordre de  $4 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , l'amorphisation commence, la cinétique étant régit par un mécanisme à multiples impacts.

Nous avons déterminé un seuil en pouvoir d'arrêt électronique effectif pour l'amorphisation compris entre 11 et 12 keV/nm, l'effet de vitesse entre les lignes IRRSUD et SME a été clairement observé.

La cinétique d'amorphisation est d'autant plus rapide que le pouvoir d'arrêt de l'ion est grand. La température influe sur la cinétique d'amorphisation en diminuant la valeur de la fraction amorphe à saturation. On observe également un patterning des échantillons, avec une taille caractéristique qui n'est pas celle des traces, celui-ci pourrait s'apparenter à celui décrit et modélisé dans les alliages binaires.



## 2 Discussion sur l'inversion

### 2.1 Influence du pouvoir d'arrêt et de la température

Afin de vérifier les résultats obtenus par Catherine Dodane sur l'évolution du taux d'inversion en fonction du pouvoir d'arrêt, nous avons recalculé les pouvoirs d'arrêt effectif des ions utilisé lors de sa thèse (en prenant la densité théorique). Le tableau suivant récapitule la valeur du paramètre d'inversion après une irradiation à  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>, pour différents ions, à température ambiante :

Ion	Pouvoir d'arrêt effectif	Taux d'inversion
Kr 18.2 MeV	8.5	0.29
Xe 92 MeV	21	0.63
Kr 74 MeV	16	0.55
Kr 765 MeV	11	0.4
Zn 740 MeV	6	0.08

Tableau 4 : Pouvoirs d'arrêt effectif et paramètres d'inversion pour diverses irradiations

La dépendance en pouvoir d'arrêt de la valeur, pour une fluence de  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>, du paramètre d'inversion, montré sur la figure suivante, ne suit pas une loi en pouvoir d'arrêt à la puissance 2, comme l'avait conclu Catherine Dodane. On peut noter qu'au cours de ce travail, elle avait mesuré cette dépendance dans une gamme très réduite de pouvoir d'arrêt puisqu'elle avait utilisée uniquement l'échantillon irradié avec du Kr de 18 MeV, en faisant varier la profondeur d'analyse des rayons X.

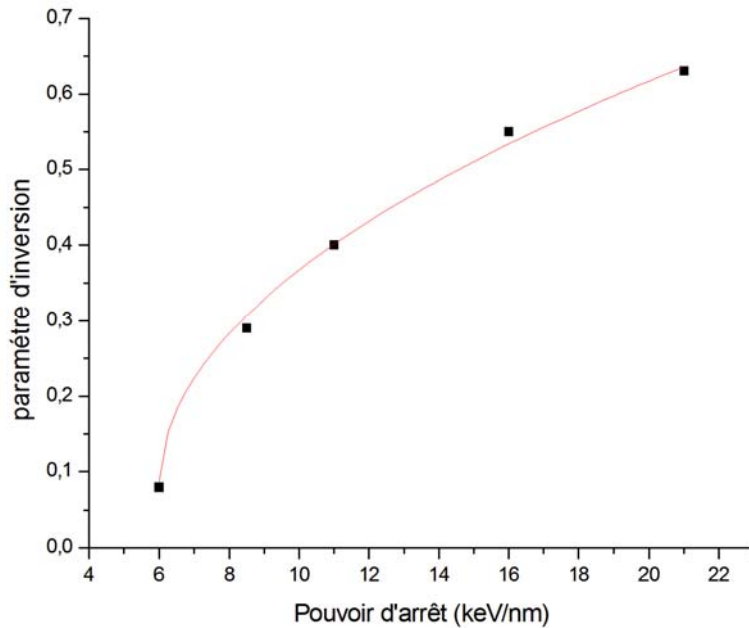


Figure 11: Evolution du paramètre d'inversion en fonction du pouvoir d'arrêt effectif des ions pour des irradiations à une fluence de  $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

La courbe montre une courbe de tendance ajustée sur les points expérimentaux avec une dépendance en racine carrée. Ceci étant, pour pouvoir affirmer qu'il y a réellement une relation de ce type entre le paramètre d'inversion et le pouvoir d'arrêt, il faudrait vérifier que pour cette fluence ( $10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>), l'inversion a bien atteint sa valeur à saturation.

Concernant l'effet de la température, on peut faire plusieurs remarques. La première est que le réseau se dilate sous irradiation et que cet effet est plus prononcé pour les irradiations à hautes températures. Ceci étant, l'importance des barres d'erreur ne permet pas de différencier réellement l'irradiation à 300°C de celle à 500°C. Un autre effet de la température est d'augmenter la mobilité des défauts favorisant ainsi les recombinaisons et le recuit de l'endommagement causés par l'irradiation. Pour modéliser cet effet, on peut considérer, comme on l'a fait pour l'amorphisation, que l'élévation de la température d'irradiation va, dans le modèle cœur-couronne, agir sur la couronne en augmentant le rayon de celle-ci. Un dernier point est que l'on a pu remarquer que le paramètre d'inversion arrivait à saturation, en fonction de la fluence, quelle que soit la température d'irradiation (si on considère qu'à température ambiante c'est le cas). Ceci étant, le paramètre d'inversion n'atteint pas la valeur de 2/3, ce qui signifierait que les cations seraient répartis de manière aléatoire. Cette valeur maximale de saturation du paramètre d'inversion semble augmenter avec la température.

## 2.2 Lien entre l'amorphisation et l'inversion

Dans cette partie, nous allons discuter du lien qu'il peut exister entre les modifications de la partie cristalline et l'amorphisation. On a vu précédemment que les irradiations au Xe de 92 MeV et Kr de 74 MeV provoquaient des modifications de la structure cristalline, et dans le même temps l'amorphisation du matériau. Or, nous avons eu l'opportunité d'irradier des échantillons sur la ligne SME du GANIL, avec des ions Zn de 740 MeV (irradiations référencées 1 à 9). Son pouvoir d'arrêt total est de  $14 \text{ keV.nm}^{-1}$  et son pouvoir d'arrêt effectif est de  $6 \text{ keV.nm}^{-1}$ , ce qui signifie que l'ion n'induit pas d'amorphisation. Les diffractogrammes réalisés pour différentes fluences d'irradiation ne montrent aucune évolution (voir figure suivante). Il n'y a aucun signe d'amorphisation, ce qui était attendu, mais également aucune modification de la partie cristalline, ce qui implique, entre autre, qu'il n'y a pas d'inversion ; ce qui suggère qu'il y a également un seuil en pouvoir d'arrêt électronique pour l'inversion. Pour toutes les irradiations que nous avons effectuées, quel que soit l'ion et quelle que soit la température, aucun cas ne montre une inversion sans amorphisation.

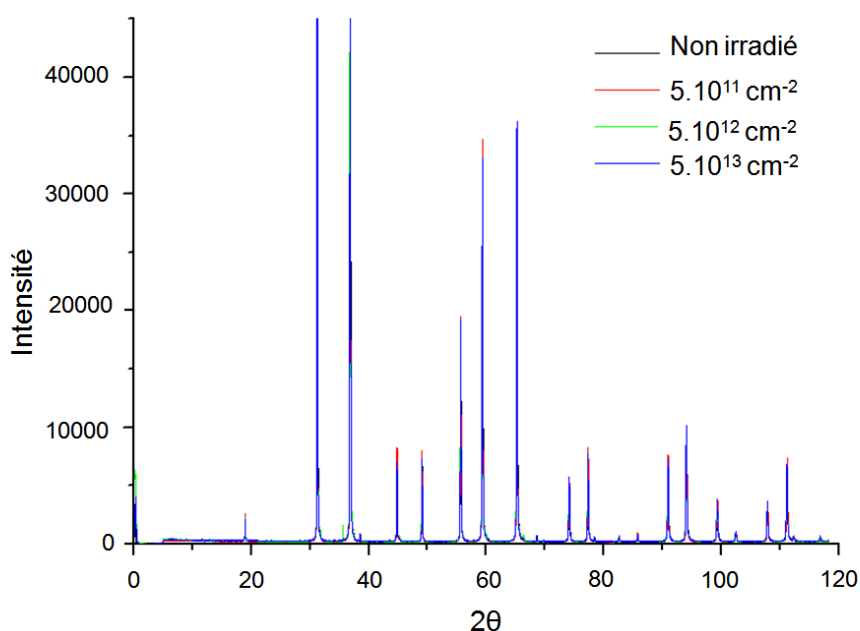


Figure 12 : Diffractogrammes réalisés sur des échantillons irradiés avec des ions Zn de 740 MeV

Il y a deux explications possibles à cette absence d'inversion et d'amorphisation:

- Les seuils d'amorphisation et d'inversion sont égaux, les deux phénomènes sont liés. L'inversion précède en fluence l'amorphisation.
- Les seuils en amorphisation et en inversion sont très proches mais non égaux.

Les résultats de Catherine Dodane [1] sont en faveur de la seconde hypothèse. En effet, une irradiation réalisée avec des ions Kr de 765 MeV (pouvoir d'arrêt de  $14 \text{ keV.nm}^{-1}$ , pouvoir d'arrêt effectif de  $11 \text{ keV.nm}^{-1}$ ) n'a pas amorphisé le matériau, alors que le paramètre d'inversion passe de 0,08 pour l'échantillon non irradié à 0,41 pour une fluence de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Cependant, comme indiqué plus haut, le fort flux utilisé pour cette irradiation ne nous permet pas d'être certain que l'irradiation a bien été réalisée à température ambiante.

Nous allons donc confronter nos résultats expérimentaux à ces deux hypothèses :

### **2.3 Discussion en considérant que les seuils en pouvoir d'arrêt sont égaux et liés**

Dans ce paragraphe nous supposerons que l'amorphisation et l'inversion sont liés et qu'il faut atteindre un certain taux inversion pour « déclencher » l'amorphisation. Le fait que l'inversion se produit par un mécanisme d'impact unique contrairement à l'amorphisation qui nécessite de multiples impacts va dans ce sens. On peut ainsi supposer que le premier ion induit une inversion, l'amorphisation ne pouvant avoir lieu que lorsque le matériau est préalablement endommagé.

Si cette hypothèse est la bonne, on peut supposer que le rayon de trace pour les deux phénomènes est la même (puisque l'on suppose que le seuil en pouvoir d'arrêt est le même). On a donc essayé d'ajuster les résultats sur l'inversion en utilisant le modèle à 1 impact avec une section efficace déterminée en prenant le rayon de trace calculé pour le mécanisme d'amorphisation dans le cas d'un mécanisme à 3 impacts (nous avons permis un

ajustement autour de la valeur trouvée car les mécanismes à 2 ou 4 impacts semblaient également possible pour l'amorphisation).

	Xe	Kr
R <sup>2</sup>	0,87	0,97
$\sigma$ (cm <sup>-2</sup> )	$2,46 \cdot 10^{-13} \pm 8,47 \cdot 10^{-14}$	$1,36 \cdot 10^{-13} \pm 1,70 \cdot 10^{-14}$
r (nm)	$2,8 \pm 1,61$	$2,08 \pm 0,73$
Valeur à saturation	$0,54 \pm 0,04$	$0,50 \pm 0,02$

Tableau 5 : Ajustement avec modèle à impact unique et des rayons de traces proches de ceux calculés pour l'amorphisation

Le résultat est satisfaisant pour les irradiations au Kr, la différence de rayon est faible, et l'ajustement est correct. Pour le Xe, l'ajustement est moins bon, en particulier pour la valeur du taux d'inversion à saturation. On remarque tout de même que les ajustements précédents (voir chapitre quatrième) étaient moins bons également que pour le Kr. On peut voir sur les figures suivantes ces ajustements :

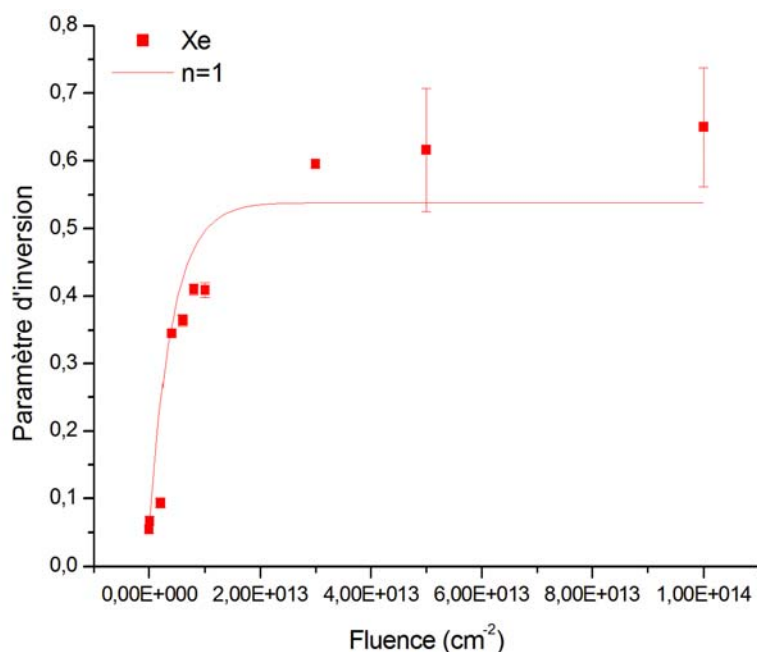


Figure 13 : Ajustement avec le modèle à impact unique avec l'ion incident Xe

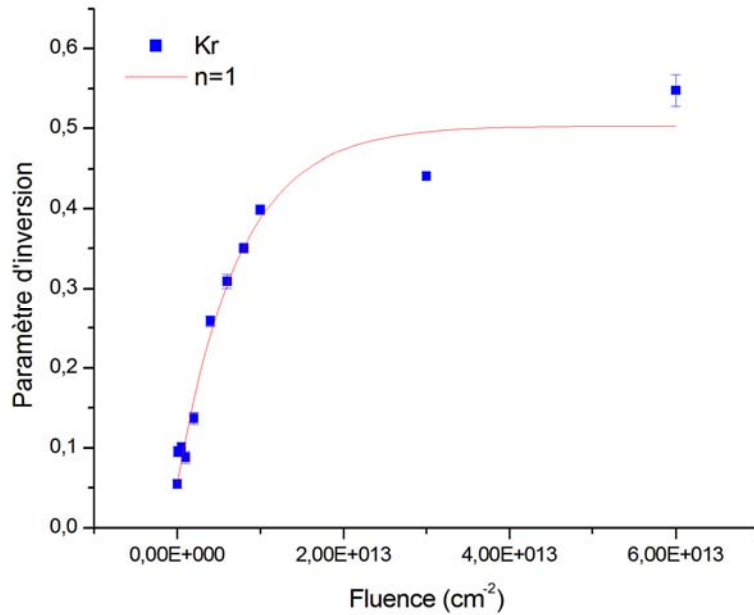


Figure 14 : Ajustement avec le modèle à impact unique avec l'ion incident Kr

Etant donné la dispersion des résultats expérimentaux, on ne peut pas exclure la possibilité que la section efficace de la cinétique d'inversion dans un modèle à 1 impact soit identique à celle du mécanisme d'amorphisation, même si les résultats de l'affinement sont moins bons. On a également réalisé cette opération pour l'évolution du paramètre d'inversion en température, visible sur la figure suivante, là encore l'ajustement est moins bon que si on considère des rayons de traces différents pour les deux phénomènes. Les résultats sont synthétisés dans le tableau ci-après.

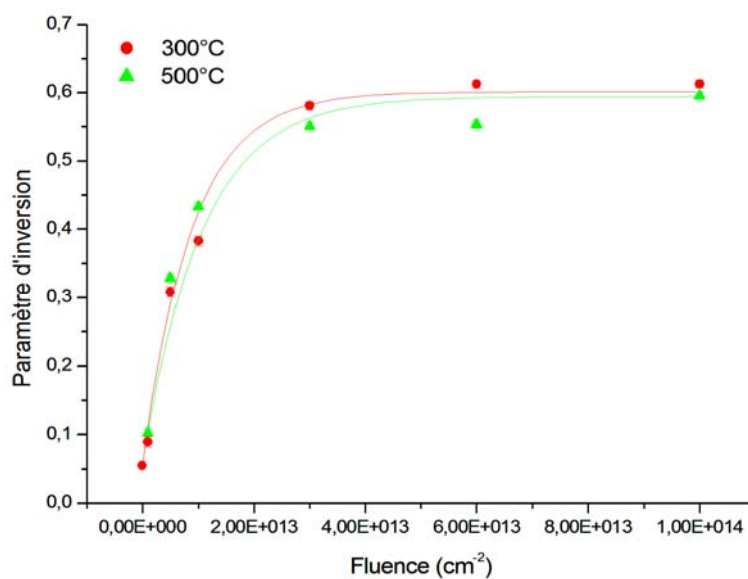


Figure 15 : Ajustement avec le modèle à impact unique avec l'ion incident Kr, à 300°C et 500°C

	300°C	500°C
Section efficace (cm-2)	$1,13 \cdot 10^{-13}$ $\pm 1,17 \cdot 10^{-14}$	$9,48 \cdot 10^{-14}$ $\pm 1,96 \cdot 10^{-14}$
Paramètre d'inversion à saturation	$0,60 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,03$
R <sup>2</sup>	0,99	0,95
Rayon (nm)	$1,90 \pm 0,61$	$1,74 \pm 0,79$

Tableau 6 : Ajustement avec modèle à impact unique et des rayons de traces proches de ceux calculés pour l'amorphisation

On a représenté sur les mêmes figures, et pour chaque ion incident à température ambiante, les évolutions de l'inversion et de l'amorphisation.

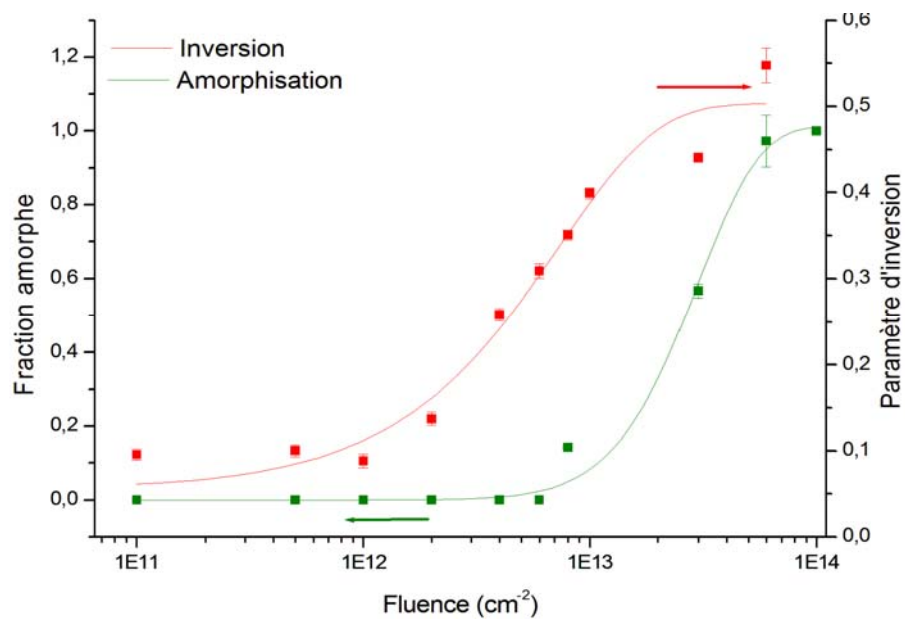


Figure 16 : Courbes d'ajustement pour l'amorphisation et l'inversion pour les irradiations aux ions Kr de 74 MeV

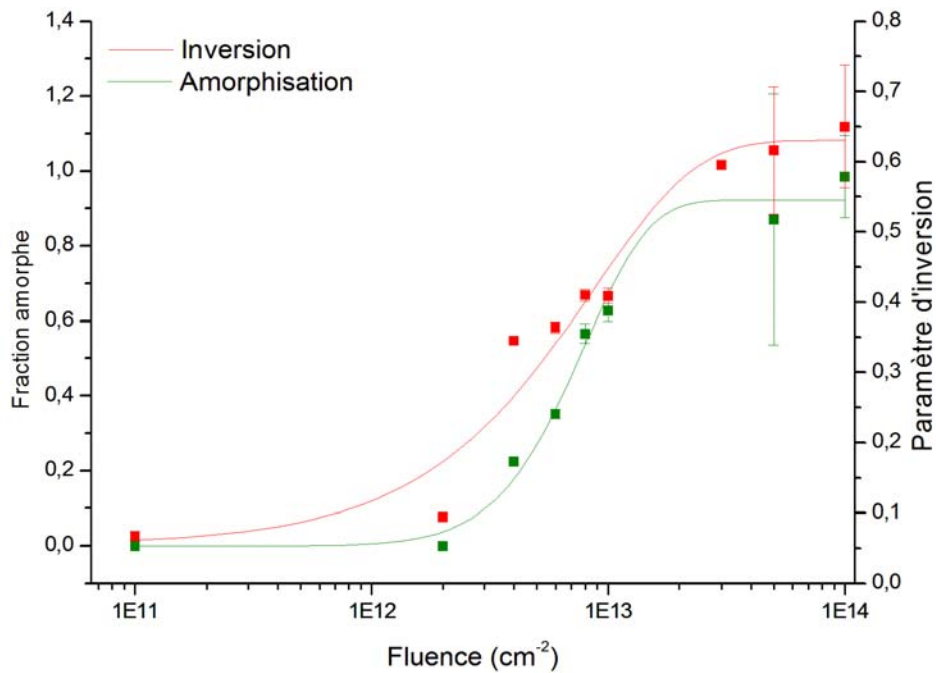


Figure 17 : Courbes d'ajustement pour l'amorphisation et l'inversion pour les irradiations aux ions Xe de 92 MeV

Pour ces deux ions, on atteint une fraction amorphe de 50% pour le même taux d'inversion (0,4-0,5), ce qui laisse penser que l'inversion est l'amorphisation sont bien liées. Par contre, le rayon de trace permettant de modéliser l'inversion est différent de celui permettant de modéliser l'amorphisation (ajustement des courbes moins bonnes si on impose le même), ce qui indique que le rayon sur lequel l'amorphisation a lieu, est différent du rayon sur lequel le matériau subit une inversion, que les deux phénomènes aient exactement le même seuil en pouvoir d'arrêt ou non, puisqu'il n'y a amorphisation que lorsqu'une certaine inversion est présente.

## 2.4 Discussion en supposant que les seuils en pouvoir d'arrêt sont différents pour les deux mécanismes

On a vu précédemment que le fait de lier les deux phénomènes a un impact négatif sur la qualité des ajustements des points expérimentaux.

Par ailleurs les résultats de Catherine Dodane semblent indiquer la possibilité que l'inversion se produise sans amorphisation pour un pouvoir d'arrêt effectif des ions autour de  $11 \text{ keV.nm}^{-1}$ . Il pourrait donc y avoir un seuil en pouvoir d'arrêt effectif pour l'inversion



compris entre  $7 \text{ keV.nm}^{-1}$  (ion Zn SME pour lequel nous avons vérifié qu'il n'y avait pas inversion) et  $11 \text{ keV.nm}^{-1}$  (même peut être  $8.5 \text{ keV/nm}$  pouvoir d'arrêt recalculé avec densité théorique pour le Kr 18 MeV) et un seuil pour l'amorphisation entre 11 et 12 keV/nm.

Cette hypothèse est également en accord avec les résultats des irradiations à basse énergie pour lesquelles on peut atteindre une inversion importante sans avoir d'amorphisation. Ce n'est donc pas l'inversion qui, à partir d'une valeur critique, déclenche l'amorphisation.

Nous proposons le mécanisme suivant : dans un matériau non ou peu irradié il n'y a pas assez d'énergie pour fondre dans la trace donc il n'y a pas amorphisation ou alors il y a une recristallisation, aisée car le réseau autour de la trace est parfait. Quand le matériau devient suffisamment désordonné, cela change les propriétés macroscopiques et donc il y a fusion dans la trace pour un certain seuil en énergie et/ou la recristallisation devient impossible. Dans ce cas, nos résultats sont cohérents avec les résultats obtenus en basses énergies (pas d'amorphisation) et cohérents avec le fait que l'amorphisation commence à même taux d'inversion pour différents ions, à la même température.

## Références :

- [1] : C. Thiriet-Dodane, Thèse de doctorat, Université Paris XI, 2002
- [2] : F. Gloux, T. Wojowicz, P. Ruterana, J. of App. Phys. 100 (2006) 073520
- [3] : B. Lacroix, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2009
- [4] : H. Matzke, P. Lucuta, T. Wiss, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B 166-167 (2000) 920
- [5] : S. Hémon, Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, 1998
- [6] : R. E. Enrique, P. Bellon, Phys. Rev. Lett., 84 (2000) 2885
- [7] : R. E. Enrique, P. Bellon, Phys. Rev. B 63 (2001) 134111
- [8] : K. Yasuda, T. Yamamoto, M. Shimada, S. Matsumura, Y. Chimi, N. Ishikawa, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B., 250 (2006) 238
- [9] : C. Houpert, Thèse Université de Caen Basse-Normandie, 1989
- [10] : G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, M. Dollé, L. Thomé, L. Mazerolles, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, 250 (2006) 119
- [11] : K. Sickafus, N. Yu, M. Nastasi, J. of Nucl. Mat, 304 (2002) 237



# Conclusion

---

Ce travail a porté sur les modifications induites par irradiation aux ions lourds sur le composé de structure spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

Pour ce faire, des échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  ont été irradiés par des ions lourds provenant des lignes IRRSUD et SME du GANIL. Des irradiations sur monocristaux de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ont également été réalisées sur la ligne IRRSUD du GANIL ainsi qu'à l'accélérateur allemand GSI, afin d'étudier les défauts ponctuels induits par irradiation pouvant être à l'origine de la différence de comportement entre le régime des collisions nucléaires et le régime des excitations électronique. Les échantillons irradiés ont été ensuite étudiés par microscopie électronique en transmission ainsi qu'en diffraction des rayons X afin de pouvoir déterminer, en premier lieu l'état cristallin ou amorphe du matériau, et en second lieu les modifications engendrées par l'irradiation. Les monocristaux de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ont également été étudiés par spectroscopie d'absorption optique. La diffraction des rayons X a été effectuée en incidence rasante, afin de n'être sensible qu'à la zone irradiée, et les échantillons ont ensuite été analysés par la méthode de Rietveld, à l'aide du code XND.

L'amorphisation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  était déjà connue. Nous avons cependant pu montrer dans un premier temps que cette amorphisation intervenait pour un pouvoir d'arrêt compris entre  $8 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$  et  $12 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$ . Un résultat, *a priori* incohérent, obtenu avec des ions de plus haute énergie nous a poussé à prendre en compte l'effet de vitesse dans le cadre de ce seuil en pouvoir d'arrêt. En tenant compte de celui-ci, avec l'aide de simulations numériques, nous sommes arrivés à la conclusion que pour pouvoir amorphiser  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  à température ambiante, il faut un pouvoir d'arrêt effectif supérieur à un seuil compris entre  $10 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$  et  $12 \text{ keV}\cdot\text{nm}^{-1}$ .

Outre le pouvoir d'arrêt nécessaire, nous avons également déterminé le processus d'amorphisation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Les différents résultats ont montré que ce matériau s'amorphisait par un processus à impacts multiples. Nous avons utilisé dans ce travail un modèle à trois impacts, mais un modèle à 2 ou 4 impacts pourraient tout aussi bien pris. En outre, en comparant avec les données concernant d'autres spinelles, nous en avons conclu que les spinelles de manière générale semblent s'amorphiser par accumulation de traces, en

accord avec le fait que les composés ayant la température de fusion la plus faible paraissent être les plus difficiles à amorphiser. L'étude de l'effet de la température nous a appris que le rayon de la trace restait constant avec la température d'irradiation, alors même que l'évolution de la fraction amorphe avec la fluence était différente selon la température d'irradiation. Cela nous a conduits à développer un modèle cœur-couronne pour l'endommagement du matériau, avec la trace qui constitue le cœur et avec une zone à température élevée mais moins d'endommagement pour la couronne. La température influant sur la couronne, la taille de la trace reste inchangée.

L'évolution de la phase amorphe, en regard de la phase cristalline, a pu être modélisée – de manière qualitative – en utilisant un modèle de micro-structuration – patterning – habituellement utilisé dans le domaine des alliages forcés. On a pu en outre montrer, par le biais de simulations, que l'amorphisation ne découle pas uniquement d'un recouvrement des traces, les excitations électroniques pouvant induire des déplacements forcés, sans oublier la possibilité de recristallisation sous faisceau.

En plus de l'amorphisation, l'irradiation engendre des modifications de la partie cristalline du matériau. Divers paramètres cristallins ont été étudiés. Le premier d'entre eux est le paramètre d'inversion. Nous avons montré que, contrairement au processus d'amorphisation, l'inversion est régie par un processus à impact unique. Des irradiations en température ont également permis de montrer que le paramètre d'inversion ne sature pas obligatoirement à une valeur de 0.66, qui est la valeur pour laquelle les cations sont répartis de manière aléatoire sur les sites cristallographiques. La valeur de saturation semble dépendre de l'ion incident (et de son énergie) et de la température d'irradiation.

Autre paramètre de la structure cristalline, le paramètre de maille. Bien que les barres d'erreurs soient importantes, nous avons pu dégager, pour les irradiations à température ambiante, une évolution similaire quelque soit l'ion incident. Il y a d'abord une dilatation du réseau, suivie d'une rétractation. En comparant les fluences auxquelles arrivent ces phénomènes avec celles qui sont en jeu dans l'amorphisation, nous avons pu déterminer que l'amorphisation est certes un facteur important concernant cette rétractation, mais que ce n'est pas le facteur principal.

Afin de mieux comprendre les différences de comportement entre le régime électronique et le régime nucléaire, concernant l'amorphisation, nous avons étudié en

spectroscopie d'absorption optique des échantillons monocristallins de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Nous avons montré que l'irradiation par des ions lourds ne produisaient pas, là où il y en avait avec des irradiations aux neutrons, des centres V mais uniquement des centres F. Ces centres F sont d'ailleurs issus des collisions nucléaires dues à la fin de parcours de l'ion. Nous avons également montré que les irradiations induisaient une fermeture du gap, sans pour autant pouvoir affirmer qu'il y a un lien direct avec l'amorphisation. Enfin, une étude réalisée à température cryogénique nous a permis de mettre en évidence un autre type de défaut ponctuel, non identifié, dont la température de recuit est plus faible que la température ambiante.

Le travail de cette thèse offre des perspectives. On a pu voir qu'il y a encore des points à éclaircir, notamment concernant les défauts ponctuels. Il sera intéressant de pouvoir identifier les défauts mis en évidence, à température ambiante ou à température cryogénique. Concernant l'inversion, des études en températures plus élevées que celles que nous avons pratiquées pourraient permettre de mieux appréhender une saturation du paramètre d'inversion. En outre, des irradiations, à température ambiante, avec des ions plus lourds que le Xe – comme l'U ou le Pb – pourraient permettre de vérifier si le paramètre d'inversion sature à une valeur de 0,66 ou s'il va au-delà. L'utilisation du dispositif expérimental ALIX – un diffractomètre à rayons X en incidence rasante placé en ligne sur la ligne de faisceau IRRSUD – simplifiera énormément la tâche, réduisant drastiquement le besoin en échantillons et surtout permettra d'aller beaucoup plus loin dans l'analyse Rietveld puisque toutes les mesures seront effectuées sur un même échantillon, positionné de la même manière. Si nous avons eu accès à cet équipement durant cette thèse, les expériences futures précitées auraient été réalisées.

# Annexe 1 : Pouvoir d'arrêt effectif

---

## 1 Modèle

Dans le régime des excitations électronique, il faut prendre en compte l'effet de vitesse des ions c'est-à-dire le fait qu'à pouvoir d'arrêt identique deux ions de part et d'autres du pic de Bragg ne créeront pas le même endommagement [1]. En effet, deux ions ayant un même pouvoir d'arrêt mais deux vitesses différentes donneront une distribution en énergie des électrons éjectés de la cible différente. Or, la distribution en énergie cinétique des électrons détermine la densité d'ionisation autour de la trajectoire de l'ion et donc l'endommagement de la cible. Un ion de haute vitesse comprendra dans sa distribution des électrons de plus haute énergie qu'un ion de basse vitesse. Ces électrons de haute énergie transportant l'énergie cédée par l'ion à plus grande distance, la densité d'énergie déposée près de la trajectoire sera donc plus faible.

Si on veut comparer des irradiations effectuées sur la ligne IRRSUD (0,3 à 1 MeV/u) à des irradiations faites en SME (4,5 à 13 MeV /u) pour déterminer un seuil en pouvoir d'arrêt pour l'amorphisation ou une autre modification structurale, il faut donc prendre en compte cet effet de vitesse.

Pour cela, nous calculons la distribution radiale d'énergie déposée sur les électrons (dose radiale) et nous ne prenons en compte pour le calcul du pouvoir d'arrêt que l'énergie déposé sur un rayon  $R_c$  (l'énergie déposé sur les électrons loin de la trace ne participent en effet pas à la densité d'énergie locale déposée et cela n'est pas pris en compte dans le pouvoir d'arrêt qui s'exprime en keV /nm). Pour le choix de  $R_c$ , on peut prendre le rayon des traces latentes observées en microscopie électronique, c'est-à-dire de l'ordre de 2-10 nm selon les matériaux.

Pour déterminer ce pouvoir d'arrêt effectif, nous allons utiliser le modèle développé par Benoît Gervais et Serge Bouffard [2]. Ce code de calcul, CIRILION, est un code Monte-Carlo qui simule les interactions entre un ion incident et les électrons du matériau et le transport de ces électrons. Le matériau cible est considéré comme un milieu homogène et

isotrope. La densité des états électroniques est décrite en niveaux de cœur, bandes de valence et bande interdite.

Le calcul se fait de la manière suivante :

- A partir la section efficace totale, la distance parcourue par l'ion depuis la dernière interaction est tirée au hasard.
- A partir des sections efficaces différentielles et de la densité électronique, l'électron, son énergie cinétique et son angle d'émission sont tirés au hasard
- Les électrons primaires et les électrons secondaires, sont suivis en calculant explicitement l'évolution des cascades électroniques.
- Quand l'électron a une énergie inférieure au seuil de déplacement, le calcul passe à l'interaction suivante.

Une fois les doses radiales calculées, on peut calculer le pouvoir d'arrêt effectif. Pour ce faire, il faut tenir compte du fait que les ions de haute énergie produisent des électrons de plus grandes énergies que les ions de basses énergies. Ce qui signifie que pour les ions de hautes énergies, une partie significative de l'énergie est transporté loin de la trajectoire de l'ion, alors que seule l'énergie confinée dans une zone proche de la trace –de l'ordre de quelques nanomètres– est efficace pour endommager le matériau. Pour déterminer le pouvoir d'arrêt effectif on intègre donc l'énergie déposée radialement jusqu'à  $R_c$ .

Les sections efficaces totales utilisées ne pas assez précises pour donner le pouvoir d'arrêt réel. C'est pourquoi, quand on calcule pouvoir d'arrêt, on doit multiplier le résultat par un facteur de normalisation  $\eta$ , donné par :

$$\eta = \frac{S_e}{\int_0^{+\infty} 2\pi D^T(r) dr}$$

Où  $S_e$  est le pouvoir d'arrêt total donné par SRIM, et  $D^T(r)$  la dose radiale donnée par CIRILION.

Une autre manière de faire est de considérer que les électrons éjectés avec une grande énergie vont déposer leur énergie assez loin de la trace et donc ne pas les prendre en



compte dans le calcul du pouvoir d'arrêt. Cette approche est différente, mais présente l'avantage d'être plus rapide car il suffit de ne suivre que les électrons dont l'énergie est inférieure à une énergie de coupure, définie par l'utilisateur. Ensuite, à partir de la dose radiale, on calcule le pouvoir d'arrêt en utilisant la formule suivante :

$$S_{e_{MC}} = \int_0^{+\infty} 2\pi D(r) dr$$

Où  $D(r)$  est la dose donnée par CIRILION dans le cas où on a définie une énergie de coupure. Il faut ensuite également normaliser le résultat en multipliant par le facteur  $\eta$ .

On peut noter qu'un autre modèle a été développé par Waligorski, celui-ci a trouvé une expression analytique (ajustée sur les résultats d'un calcul Monte-Carlo) donnant la dose déposée en fonction du rayon  $r$  – en géométrie cylindrique [3]. Dans ce cas pour le calcul du pouvoir d'arrêt effectif il suffit d'intégrer la dose déposée sur un rayon inférieur à  $R_c$ . Comme il y a une équivalence énergie/rayon, cela revient plus ou moins à utiliser la coupure en énergie des électrons dans CIRILION. Dans ce cas, il faut également normaliser les résultats par rapport à des simulations SRIM.

## 2 Application dans le cas de nos irradiations

Les paramètres d'entrée du code sont la structure électronique du matériau et les paramètres de l'ion. On a également la possibilité de déterminer une énergie maximale des électrons, c'est-à-dire de ne suivre que les électrons ayant une énergie en deçà du seuil fixé (nous montrerons plus loin que cela permet d'avoir une bonne approximation du pouvoir d'arrêt effectif, plus rapidement). Voici, à titre d'exemple, le fichier que nous avons utilisé pour décrire le  $ZnAl_2O_4$ , nous avons toujours choisi le calcul de la distribution radiale, avec ou sans coupure en énergie:

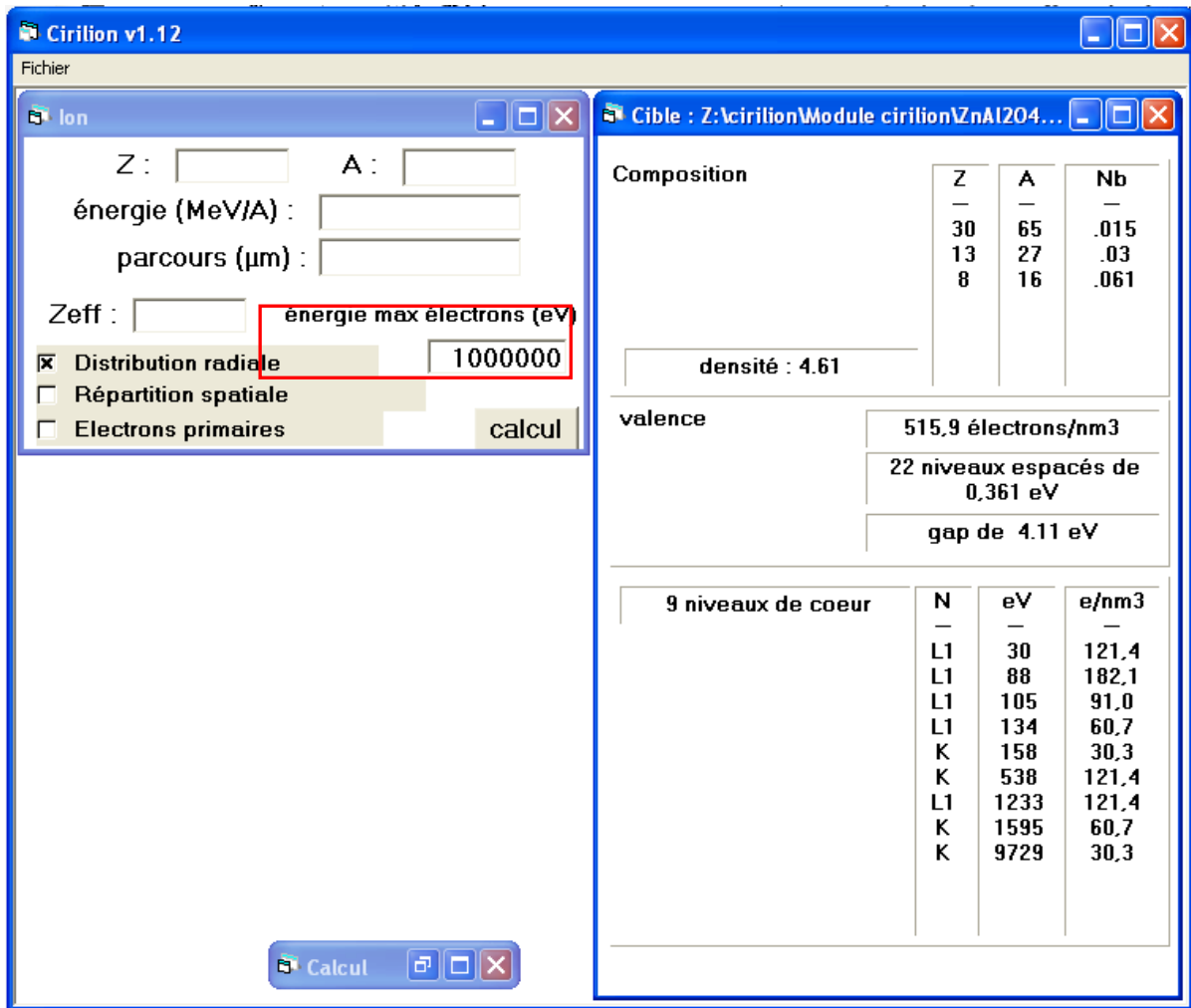


Figure 7 : Capture d'écran du logiciel CIRILION

Le parcours, pour nos calculs, a été défini à 0.1  $\mu\text{m}$ , nous avons en effet vérifié qu'avec ce parcours, la statistique était suffisante pour avoir une bonne approximation du pouvoir d'arrêt, sur un parcours pour lequel l'énergie de l'ion varie peu et avec des temps de calculs raisonnables. Les paramètres pour le matériau  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sont ceux calculés par Sampath *et al.*[4]. Les fichiers de sortie sont au maximum au nombre de 5 :

- « résultat » : synthétise les sections efficaces d'ionisation en fonction du niveau de cœur, le pouvoir d'arrêt calculé, ainsi que la répartition de l'énergie transférée, entre les phonons, l'ionisation de niveau de cœur et l'ionisation de niveau de valence.
- « résultats élec » : qui synthétise la distribution spatiale des électrons éjectés
- « résultat hole » : qui synthétise la distribution spatiale des ionisations
- « résultat prim » : qui synthétise le spectre en énergie des électrons primaires

- « résultat radial » : qui synthétise la distribution radiale de la dose

Durant nos simulations, seul le fichier « résultat radial » sera utilisé. Dans ce fichier se trouvent les distributions en énergie  $D(r)$  en  $\text{eV}\cdot\text{nm}^{-3}$  reçue par le matériau en fonction de la distance  $r$  à la trajectoire de l'ion. Sur la figure 1 on peut voir la distribution en énergie pour certaines de nos irradiations, on voit clairement que les ions de SME déposent leur énergie sur un rayon plus grand, la proportion d'énergie déposée proche de la trace est donc plus faible.

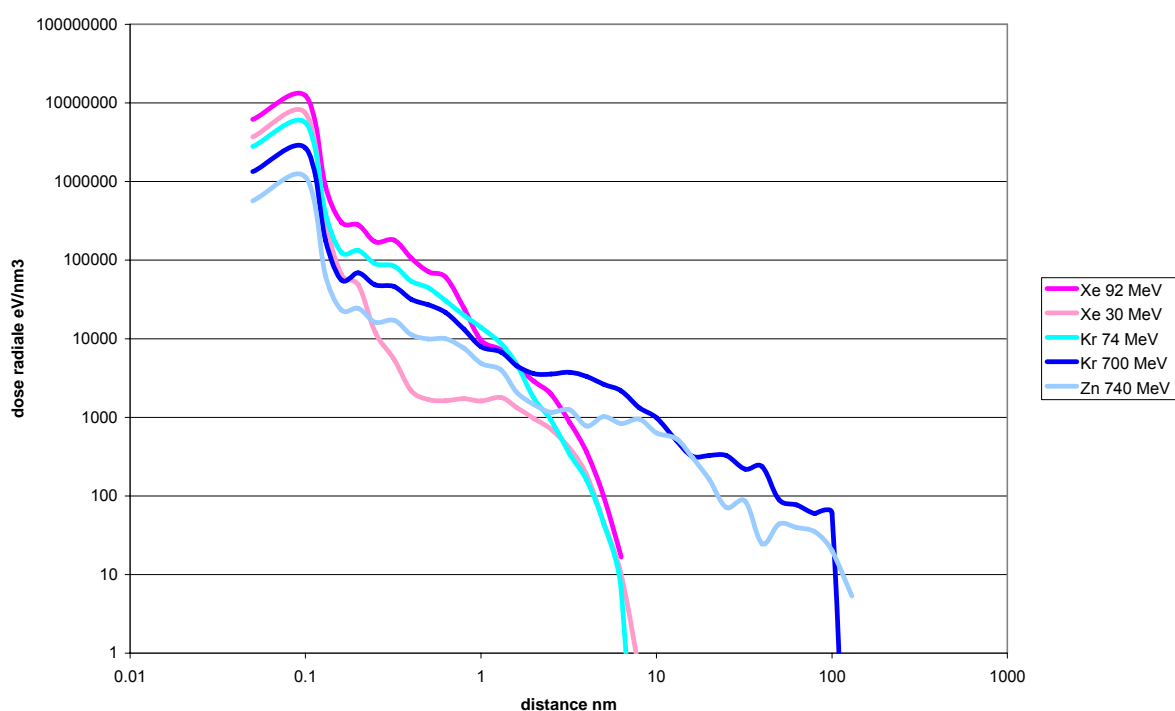
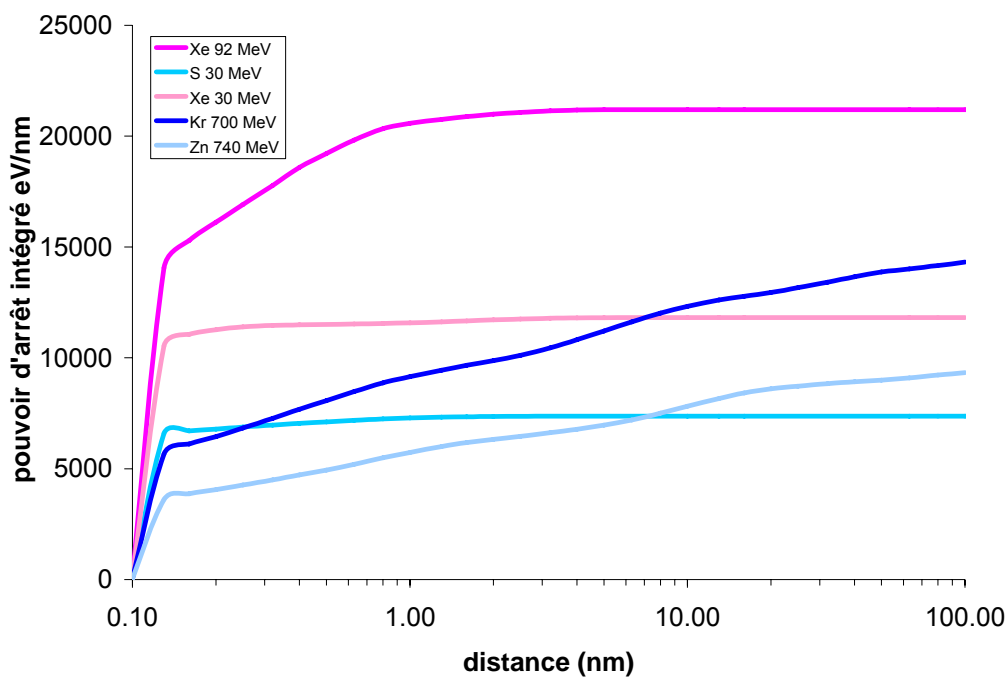


Figure 8 : Distribution en énergie en fonction de la distance radiale pour plusieurs ions incidents

A partir de cette distribution électronique, on peut calculer un pouvoir d'arrêt effectif. Pour cela, on intègre numériquement  $2\pi rD(r)$ , on doit ensuite normaliser le pouvoir d'arrêt obtenu par rapport à celui donné par SRIM. La figure 2 récapitule le résultat obtenu pour certaines de nos irradiations. Sur cette figure, les courbes bleues sont celles obtenues pour des ions ne permettant pas l'amorphisation, contrairement aux courbes roses. On remarque ainsi, que bien que le pouvoir d'arrêt total du Kr 700MeV soit plus important que celui du Xenon de 30 MeV, le pouvoir d'arrêt intégré sur une distance inférieure à 8 nm est plus

faible. Donc si on considère que seule l'énergie déposée à une distance inférieure à  $R_c$  participe à l'endommagement du matériau, on voit bien que le Xe de 30 MeV endommagera plus que le Kr de 700 keV (pour  $R_c \leq 8$  nm, ce qui est cohérent avec la taille des traces observées, de l'ordre de 3 nm pour le Xe 92 MeV).



Par cette méthode nous pouvons donc définir un pouvoir d'arrêt effectif, qui correspond au pouvoir d'arrêt intégré sur une distance  $R_c$  du passage de l'ion. Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus pour nos différentes irradiations, pour une valeur de  $R_c$  de 3 nm :

Ion, Energie	Pouvoir d'arrêt Effectif (keV.nm <sup>-1</sup> )	Pouvoir d'arrêt (donné par SRIM, keV.nm <sup>-1</sup> )
S@30 MeV	7	7
Xe@30MeV	12	12
Kr@74MeV	16	16
Xe@92MeV	21	21
Kr@700MeV	10	15
Zn@740MeV	7	10

Tableau 1 : Pouvoirs d'arrêt effectifs et pouvoirs d'arrêt pour différents ions dans ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Une autre méthode consiste à faire une coupure en énergie, par le biais de la valeur « énergie max électrons » encadrée dans la figure 1. Dans ce cas, le code ne suivra que les électrons qui auront une énergie inférieure à celle précisée dans cette case, et donc seuls les électrons ayant une énergie inférieure au seuil déterminé seront pris en compte dans la distribution radiale de dose déposée par les électrons. En intégrant et en normalisant cette dose, on obtient un pouvoir d'arrêt, plus faible que le pouvoir d'arrêt total, le pouvoir d'arrêt effectif. Le tableau 1 récapitule les résultats obtenus en prenant une énergie de coupure des électrons de 2000 eV. Nous avons utilisé la première méthode pour nos calculs.

## Références

[1] : A. Meftah, F. Brisard, J-M Costantini, M. Hase-Ali, J-P Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Phys. Rev. B, 48(1993)920

[2] : B. Gervais, S. Bouffard, Nucl. Instr. And Meth. B. 88 (1994) 355

[3] : M. Waligorski, R. Hamm, R. Katz, Nucl. Tracks Radiat. Meas. 11 (1986) 309

[4] S. Sampath, D. Kanhere, R. Pandey, J. Phys : Cond. Matter 11 (1999) 3635

## Annexe 2 : Utilisation du modèle de la pointe thermique pour $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

---

Le modèle de la pointe thermique [1-3] décrit l'évolution de la température dans un matériau soumis à une irradiation par des ions rapides. Pour effectuer les calculs de pointe thermique, on doit résoudre les équations suivantes :

$$\begin{cases} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{r K_e(T_e) (\partial T_e)}{\partial r} \right] - g(T_e - T_s) + A(r, t) \\ C_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \frac{r K_s(T_s) (\partial T_s)}{\partial r} \right] + g(T_e - T_s) \end{cases}$$

Les grandeurs indicées  $X_e$  sont propres au sous-système électronique, les grandeurs indicées  $X_s$  sont propres au sous-système atomique. Les grandeurs sont :

- $C_x$ , la chaleur spécifique, en  $\text{J.g}^{-1}$
- $K_x$ , la conductivité thermique, en  $\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- $g$ , la constante de couplage électron-phonon
- $T_x$ , la température du sous-système considéré
- $A(r, t)$ , qui représente la distribution spatiotemporelle d'énergie dans le sous-système électronique

Un certain nombre de ces paramètres thermodynamiques sont propres au matériau :

- $C_s$ ,
- $K_s$
- $g$

Pour les besoins du calcul, on doit également connaître la température de fusion  $T_f$  du matériau (en K), ainsi que l'enthalpie de fusion, ou chaleur latente de fusion, en  $J.g^{-1}$ .

La température de fusion est connue. La chaleur spécifique peut être déterminée à partir de la loi de Dulong et Petit. Celle-ci nous indique que  $C_s = \frac{3R}{M}d$  où R est la constante des gaz parfaits (en  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ), M la masse molaire (en  $g.mol^{-1}$ ) et d la densité. On considère la capacité thermique volumique comme constante avec la température. Ce n'est pas tout à fait le cas, mais cette approximation reste valable. Les données sont résumées dans le tableau suivant :

$T_f$	2233 K
R	$8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$
M	$183 g.mol^{-1}$
d	4.56
$C_s$	$0.96 J.g^{-1}$

Tableau 7 : Données thermodynamiques et calcul de la capacité thermique volumique

La conductivité thermique se calcule en faisant le produit de la diffusivité thermique, de la densité du matériau et de la capacité calorifique déterminée auparavant, c'est-à-dire :  $K_s = D_s \times d \times C_s$ , avec  $D_s$  la diffusivité thermique (exprimée en  $cm^2.s^{-1}$ ) et d la densité (exprimée en  $g.cm^{-3}$ ) et  $C_s$  devant cette fois être exprimée en  $J.g^{-1}.K^{-1}$ . La diffusivité est calculée à partir de la relation définie par Hofmeister [4], qui nous donne une relation liant  $1/D_s$  (avec  $D_s$  en  $mm^2.s^{-1}$ ) à la température :  $1/D_s = -0.023369 + 0.00068785 \times T$ . Dans le tableau suivant, on a synthétisés les résultats du calcul pour la conductivité thermique :



T (K)	$K_s$ (W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
300	0,03411556
400	0,02479503
500	0,0194745
600	0,01603394
700	0,01362653
800	0,01184767
900	0,01047962
1000	0,0093948
1100	0,00851351
1200	0,00778338
1273	0,00732481

Tableau 8 : Valeurs de conductivité thermique pour ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Ceci étant, l'influence de la conductivité thermique dans notre cas est faible. Des calculs ont été effectués avec une conductivité thermique constante, et les résultats étaient comparables, en ce qui concerne le rayon de la trace.

La constante de couplage électron-phonon peut être déterminée de manière empirique. En effet, dans les isolants, la constante de couplage est liée au libre parcours moyen des électrons par la relation suivante :  $\lambda^2 = \frac{K_s}{g}$  avec  $\lambda$  exprimé en cm, et  $K_s$  en W.cm<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, on obtient  $g$  exprimée en W.cm<sup>-3</sup>.K<sup>-1</sup>. Meftah [5] a montré qu'il existait une relation empirique entre l'énergie du gap d'un matériau et la valeur du libre parcours moyen

permettant de simuler correctement les rayons de trace par un calcul de pointe thermique.

Les résultats sont synthétisés dans le tableau suivant :

Matériau	Energie du gap (eV)	Libre parcours moyen (nm)	Incertitude sur le libre parcours moyen (nm)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	0	12.8	1.5
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	1	8.2	1.3
GeS	1.7	7	1
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	2.8	5	0.3
LiNbO <sub>3</sub>	4	4.3	0.3
Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	4.5	4.6	0.3
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	6.3	4.6	0.3
SiO <sub>2</sub>	12	4	0.3

Tableau 9 : Valeurs de libres parcours moyen et d'énergie de gap. D'après [3]

Si on place ces points sur une courbe, on obtient la figure suivante :

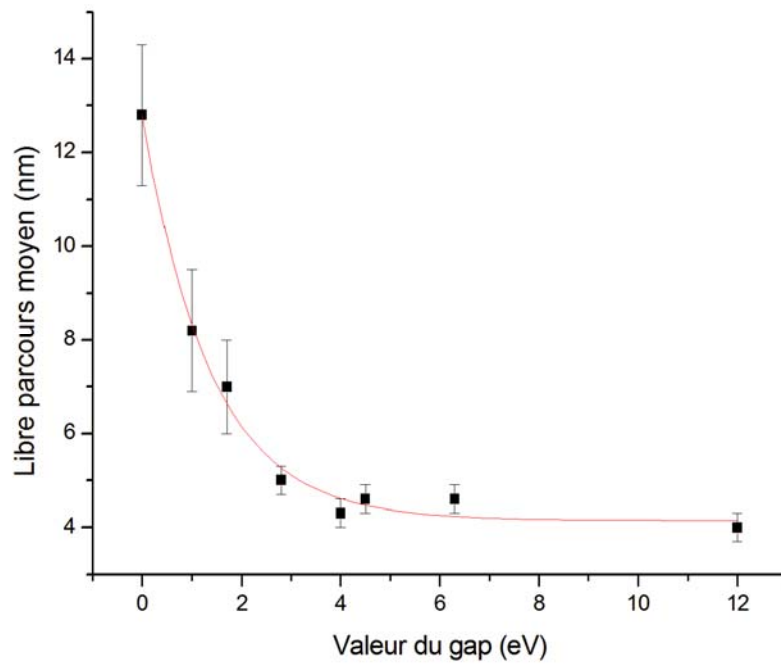


Figure 30 : Libre parcours moyen en fonction de l'énergie du gap pour différents matériaux

L'ajustement de cette courbe a été réalisé avec une équation de la forme :

$$\lambda = \lambda_0 + Ae^{-\frac{E_g}{E_1}}$$

Le fit est de bonne qualité ( $r^2=0.9924$ ), et les paramètres obtenus sont les suivants :

$\lambda_0$	$4.15 \pm 0.19$ nm
A	$8.66 \pm 0.34$ nm
$E_1$	$1.14 \pm 0.13$ eV

Tableau 10: Valeurs des paramètres utilisés pour ajuster la courbe de la figure 23

Connaissant la largeur de la bande interdite pour  $ZnAl_2O_4$  (3.8 eV), le calcul nous donne la valeur du libre parcours moyen : 4.45 nm.

Le dernier paramètre qu'il nous reste à évaluer est l'enthalpie de fusion. Il nous est inconnu mais peut-être considéré comme un paramètre libre dans les calculs de pointe thermique. On sait, par les observations par microscopie électronique en transmission, que

le rayon de la trace laissé par l'ion Xe de 0.7 MeV/A dans  $ZnAl_2O_4$ , est de 3 nm. Les calculs de pointe thermique nous permettent, en observant les températures atteintes par le réseau atomique, de déterminer un rayon de trace (rayon de la zone fondue). On a donc effectué des calculs avec différentes valeurs d'enthalpie de fusion jusqu'à obtenir un rayon de zone fondue similaire à celui obtenu expérimentalement. On arrive en fin de compte à une valeur pour une enthalpie de fusion de  $1600 \text{ J.g}^{-1}$ . Cette méthode ne nous donne pas la valeur exacte de l'enthalpie de fusion, mais une valeur de même ordre de grandeur. Un autre paramètre, moins important de prime abord, est inconnu pour  $ZnAl_2O_4$ . Il s'agit de la température de vaporisation (et de l'enthalpie associée). Ceci étant, la vaporisation est moins importante que la fusion pour la création des traces, et notre intérêt est de savoir s'il y a effectivement fusion dans le matériau soumis aux différentes irradiations. Dans les calculs, on a donc indiqué une température de vaporisation au-delà de la température susceptible d'être atteinte. Les résultats sont synthétisés dans le tableau suivant :

Ion	Energie (MeV)	Pouvoir d'arrêt (keV.nm <sup>-1</sup> )	Température Atteinte (K)	Présence D'amorphisation
Zn	740	12	2233	Non
S	30	8	2233	Non
Kr	700	14	2233	Non
Xe	30	12	4271	Oui
Kr	74	17	4005	Oui
Xe	92	21	5849	Oui

Tableau 11 : Synthèse des résultats de calcul de pointe thermique

La première remarque est que seuls les ions conduisant à l'amorphisation du matériau permettent à celui-ci d'atteindre une température suffisante pour qu'il y ait fusion, les autres ions induisant une température qui reste bloquée à la température de fusion, l'énergie apportée étant inférieure à l'enthalpie de fusion, ce qui signifie que la fusion n'est que partielle.

## Références

- [1] : A. Meftah, F. Brisard, J.-M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J.-P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Phys. Rev. B 48 (1993) 920
- [2] : M. Toulemonde, C. Dufour, A. Meftah, E. Paumier, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, 166-167 (2000) 903
- [3] : M. Toulemonde, W. Assmann, C. Dufour, A. Meftah, F. Studer, C. Trautmann, Mat-Fys-Medd, 52 (2006) 293
- [4] : A. Hofmeister, Am. Miner., 92 (2007) 1899
- [5] : A. Meftah, J.-M. Costantini, N. Khalifaoui, S. Boudjadar, J.-P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, 237 (2005) 563

# Annexe 3 : Code de simulation Monte Carlo d'impact dans $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

---

```
#include <stdlib.h>

#include <math.h>

#include <time.h>

double aleatoire (int inf, int sup) // Générateur de nombres aléatoires
{
    srand(time(NULL));

    return((rand()/(double)RAND_MAX)*(sup-inf)+inf);
}

void main(void)
{
    int largeur, nb_coups, i, j, compteur;

    int **tab;

    double ion;

    puts("Largeur de la maille?"); // Largeur de la maille en nm

    scanf("%d", &largeur);

    tab=(int **)calloc(largeur, sizeof(int*));

    compteur=0;

    ion=aleatoire(0,largeur);
```

```

for(i=0;i<largeur;i++)
    {
        *(tab+i)=(int *)calloc(largeur, sizeof(int));
        for(j=0;j<largeur;j++) tab[i][j]=0;
    }

puts("Nombre de coups?"); // Ici le nombre d'ions qui seront envoyés sur la cible de taille
largeur*largeur

scanf("%d", &nb_coups);

do
{
for(i=0;i<largeur;i++)
    {
        for(j=0;j<largeur;j++)
            {
                (*(tab+i+j))++
                if(sqrt((j-(int)ion)*(j-(int)ion)+(i-(int)ion)*(i-(int)ion))>3) // Ici 3 car le rayon de trace est
de 3 nm
                    (*(tab+i+j))--
            }
    }

compteur++;
}
while(compteur<nb_coups);

```

```
// affichage
```

```
for(i=0;i<largeur;i++)  
{  
    for(j=0;j<largeur;j++)  
    {  
        if(j==(largeur-1))  
            printf("%d\n", *(tab+i+j));  
        else printf("%d", *(tab+i+j));  
    }  
}  
  
}
```



# Annexe 4 : Défauts ponctuels dans $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

---

Nous avons montré que le composé de structure spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  s'amorphisait sous excitation électronique à température ambiante par un mécanisme nécessitant plusieurs impacts sur la même zone. Il est donc possible que l'amorphisation se produise par accumulation de défauts comme cela a été observé dans d'autres matériaux. Dans ce cas, il est étonnant que cette amorphisation ne soit pas observée dans le domaine des basses énergies où il y a également accumulation de défauts. Afin d'essayer de comprendre cette différence de comportement, nous avons cherché à déterminer si les défauts ponctuels sont différents dans les deux régimes. Pour ce faire, nous avons cherché à caractériser les défauts par leur bande d'absorption. N'ayant pas à disposition de monocristaux de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , on a effectué diverses irradiations sur des monocristaux de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , étudiés ensuite par spectroscopie d'absorption optique et microscopie électronique en transmission. Ces deux spinelles montrent la même différence de comportement entre les irradiations à basse et à haute énergie (pas d'amorphisation à température ambiante à basse énergie et amorphisation par accumulation de traces à haute énergie pour un ion de pouvoir d'arrêt supérieur à 6 keV/nm [1-3]).

Dans ce chapitre, nous allons donc comparer les différents types de défauts ponctuels créés lors des irradiations, en utilisant des échantillons irradiés au GANIL mais également à GSI, Darmstadt et les données de la littérature sur des échantillons irradiés aux neutrons. Dans un premier temps, nous comparerons les différentes irradiations, puis nous étudierons le recuit des défauts observés. Pour finir, nous présenterons les résultats d'une première expérience de mesures in-situ de l'absorption optique sur IRRSUD, à 8K qui nous a permis de mettre en évidence un défaut dont le stade de recuit est en dessous de la température ambiante.

## 1 Comparaison des différentes irradiations

Les échantillons ont été analysés en spectroscopie optique UV-visible. Les spectres différentiels (différence entre le spectre à une fluence donnée et le spectre d'un échantillon non irradié) sont visibles sur la figure 1. Les irradiations marquées GSI ont été réalisées avec des ions Au de 2,1 GeV, les autres avec des ions Xe de 92 MeV.

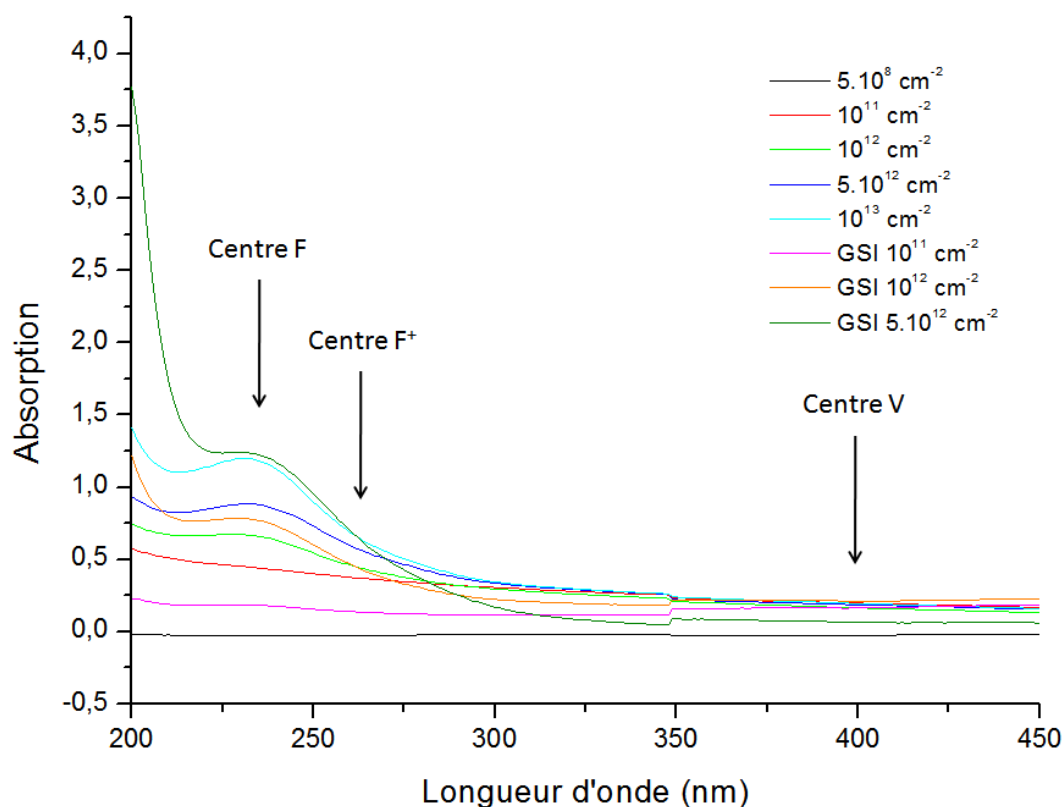


Figure 1 : Spectres d'absorption optiques réalisées sur divers échantillons de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$

Sur cette figure, sont également indiquées par des flèches les longueurs d'onde des bandes d'absorption de trois défauts ponctuels mis en évidence dans des études précédentes [4, 5]. On peut, tout d'abord constater sur ces spectres l'absence de centres V. Seuls des centres F et  $F^+$  sont détectés. Ces centres colorés sont des défauts lacunaires du sous-réseau anionique, résultant de l'éjection d'un atome d'oxygène de son site et de la compensation de la charge ainsi perdue par un  $-$  pour les centres  $F^+$ , ou deux  $-$  pour les centres F - électrons. Aucune référence bibliographique n'a été trouvée concernant ce type d'étude sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  irradié avec des ions lourds rapides. Cependant, des études avaient été réalisées avec des ions lents, dans le domaine des collisions nucléaires avec pour résultat la

création de centres F et de centres  $F^+$ , ainsi que l'absence de centres V [6]. D'autre part, la forte absorption en deçà de 200nm, a également été observée dans le cas d'irradiation à basse énergie mais pour des irradiations réalisées à température cryogénique (170K) [7]. Dans cette étude, les auteurs ont conclu que ce phénomène apparaissait après la saturation en centre F, cela correspond à des fluences pour lesquelles il y avait amorphisation. Il est probable que cette forte absorption soit liée à la fermeture de la bande interdite de ce matériau.

Nous n'avons donc pas observé de bandes d'absorption spécifiques aux irradiations avec des ions de fortes énergie cinétiques, il est donc possible que les bandes d'absorption que nous voyons sur nos échantillons irradiés soient liées aux interactions nucléaires et non pas aux excitations électroniques. Le pic serait dans ce cas plus intense pour les irradiations à GSI car l'épaisseur endommagée est plus importante, même si les chocs nucléaires sont peu nombreux en début de parcours. Afin de pouvoir identifier l'origine de ces défauts, deux échantillons ont été irradiés avec des ions uranium de 120 MeV (sur la ligne IRRSUD du GANIL), mais l'un d'entre était recouvert d'une couche d'aluminium de  $9\mu\text{m}$  d'épaisseur, de manière à diminuer la vitesse de l'ion incident, et ainsi diminuer l'importance des excitations électroniques, celle des collisions nucléaires restant approximativement la même. Les résultats d'absorption optique sont visibles sur la figure suivante, où la première représente les spectres bruts, ainsi que les bruits de fond utilisés afin d'obtenir les spectres nets. La seconde représente les spectres nets.

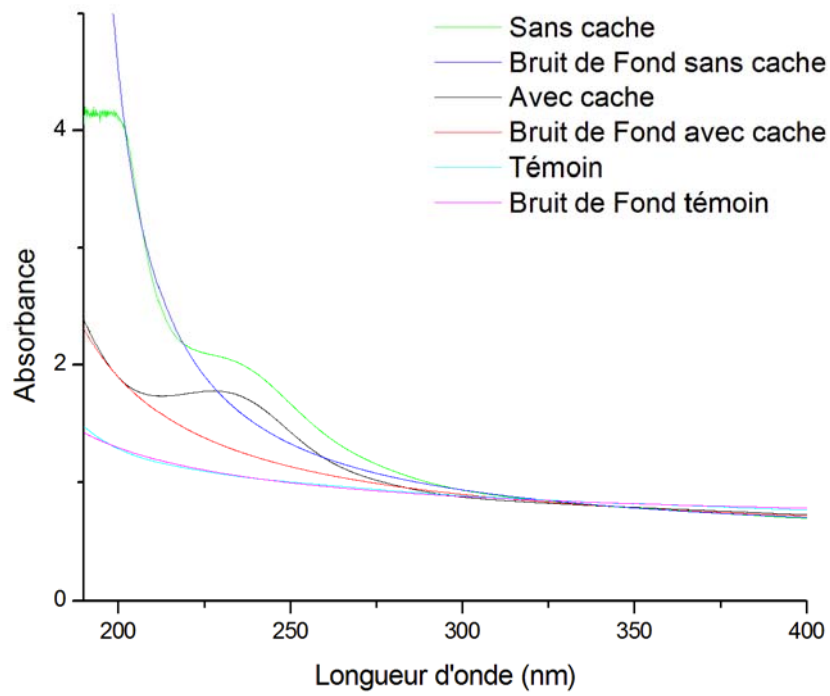


Figure 9 : Spectres d'absorption optique réalisés sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec et sans couches, irradié par des ions U

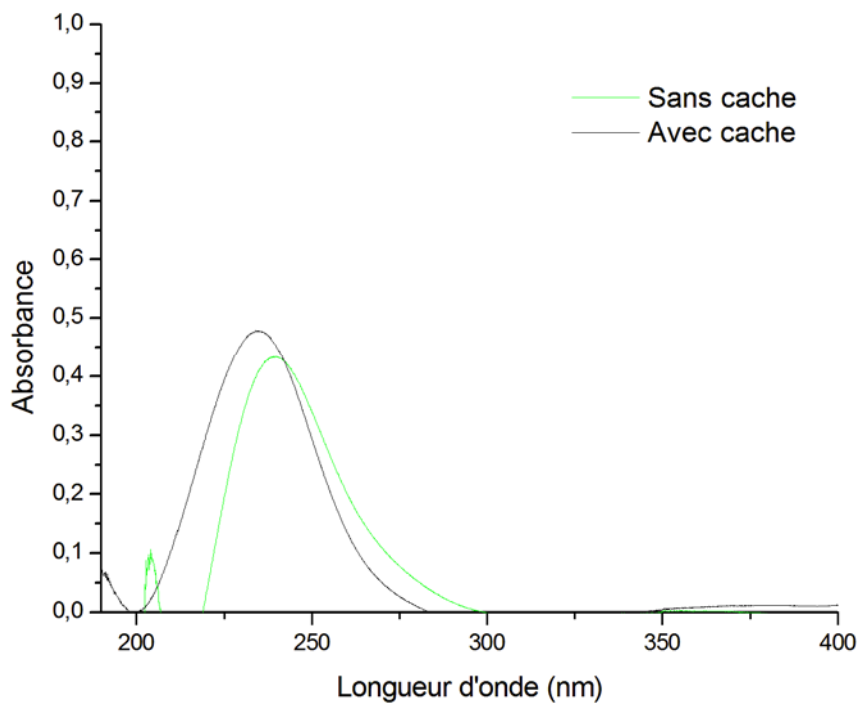


Figure 10 : Spectres différentiels d'absorption optique réalisés sur MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> avec et sans couches, irradié par des ions U

On peut faire deux remarques. Premièrement, l'absorption importante observée autour de 200 nm, semble être liée principalement aux excitations électroniques car elle est beaucoup plus intense pour l'échantillon sans cache. En second lieu, le pic à 230 nm – celui des centres F – est également présent. Seulement, l'influence des excitations électronique est plus difficile à établir. En effet, on peut voir sur la figure suivante – l'évolution du nombre de défauts intégrés sur la profondeur en fonction de la profondeur – que la différence entre le nombre de déplacements subit par le spinelle irradié avec le cache et celui subit par le spinelle irradié sans le cache est de l'ordre de 30%. Or, la différence entre les aires des pics d'absorption caractéristique des centres F des deux spectres est inférieure à ce niveau ou du même ordre de grandeur.

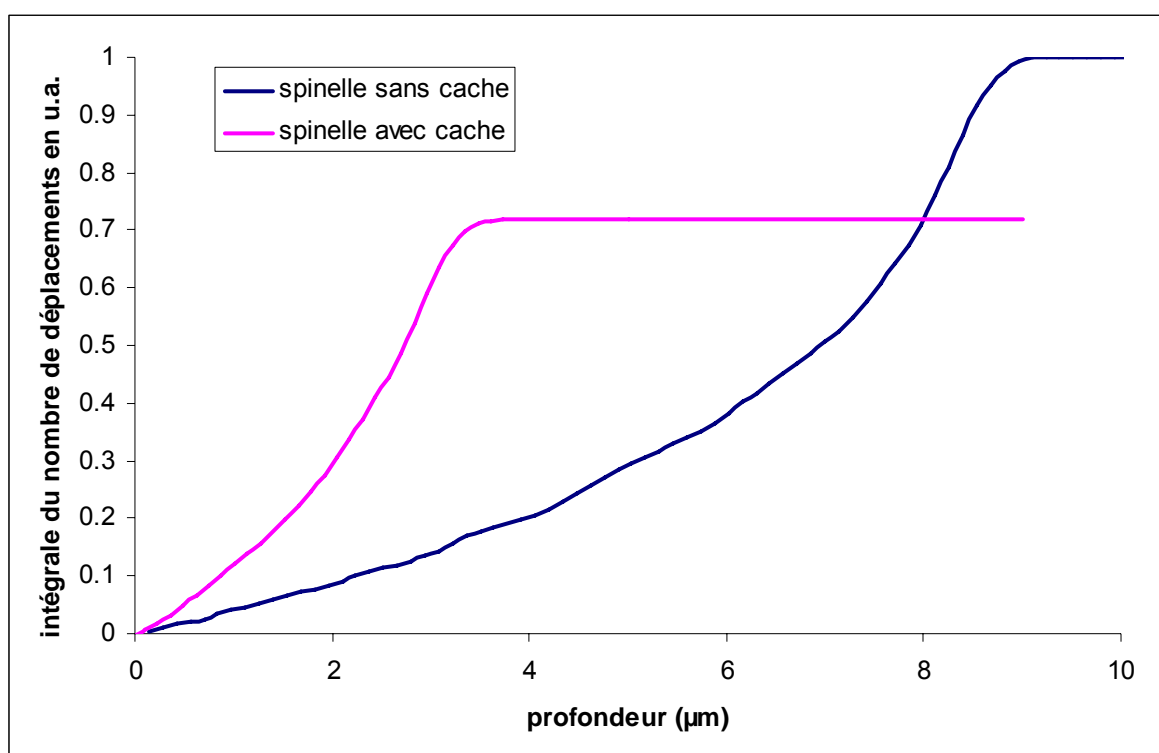


Figure 11 ; Comparaison du nombre de déplacements induits par collision élastique pour le  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  irradié avec  $3 \cdot 10^{13}$  U  $108 \text{ MeV} \cdot \text{cm}^{-2}$  avec ou sans cache d'aluminium de 9 µm.

On peut conclure de cette étude que les centres F sont probablement d'origine nucléaire. La fermeture du gap s'observe lorsqu'il y a amorphisation. Ceci étant, cette fermeture s'observe également dans le domaine des collisions nucléaires. L'étude des défauts ponctuels n'a donc pas permis de mettre en évidence une différence dans la création de défauts qui expliquerait l'amorphisation à température ambiante en régime électronique.

## 2 Expérience d'absorption optique in situ sur irradiation à température cryogénique

Pour réaliser cette expérience, le dispositif expérimental CASIMIR a été modifié. Ce dispositif (Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge de Molécules Irradiées) [8-9] est à la base destinée à l'étude *in-situ* par spectrométrie infrarouge, à température cryogénique (8K). Un spectromètre optique UV-visible a été monté afin de pouvoir l'utiliser pour étudier les défauts ponctuels dans  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

On peut voir sur la figure suivante les spectres d'absorption optique pour les diverses fluences réalisées. On retrouve les pics observés ex-situ mais il y a un nouveau pic à une longueur d'onde de 310 nm, ce qui signifie que ce défaut (encore non identifié) est recuit à des températures inférieures à la température ambiante.

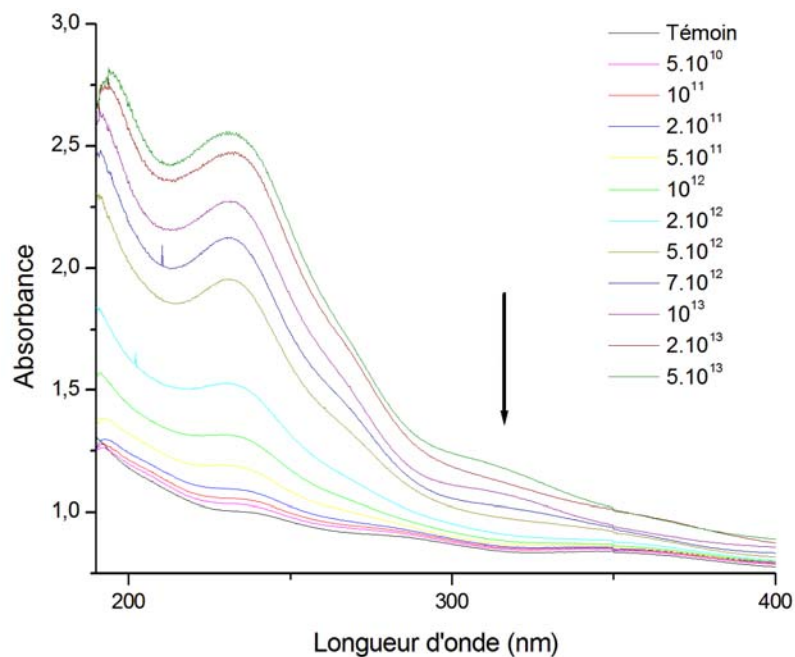


Figure 12 : Spectres optiques de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  irradié à 8K pour des fluences variant de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  à  $3.10^{13} \text{ cm}^{-2}$

Sur la figure suivante, on a représenté les spectres réalisés après des recuits isochrones de 15 mn effectués sur l'échantillon irradié à une fluence de  $3.10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$ . A l'issue de chaque recuit, la température a été redescendue à 13K pour enregistrer le spectre. Le défaut précédemment cité a quasiment disparu pour une température de recuit de 125 K,

ce qui explique pourquoi il n'était pas vu lors d'irradiation à l'ambiante. On peut donc conclure qu'il existe un défaut ponctuel, non décrit jusqu'à présent, créée par irradiations sur  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , avec une longueur d'onde d'absorption d'environ 310nm, et une température de recuit de 125K.

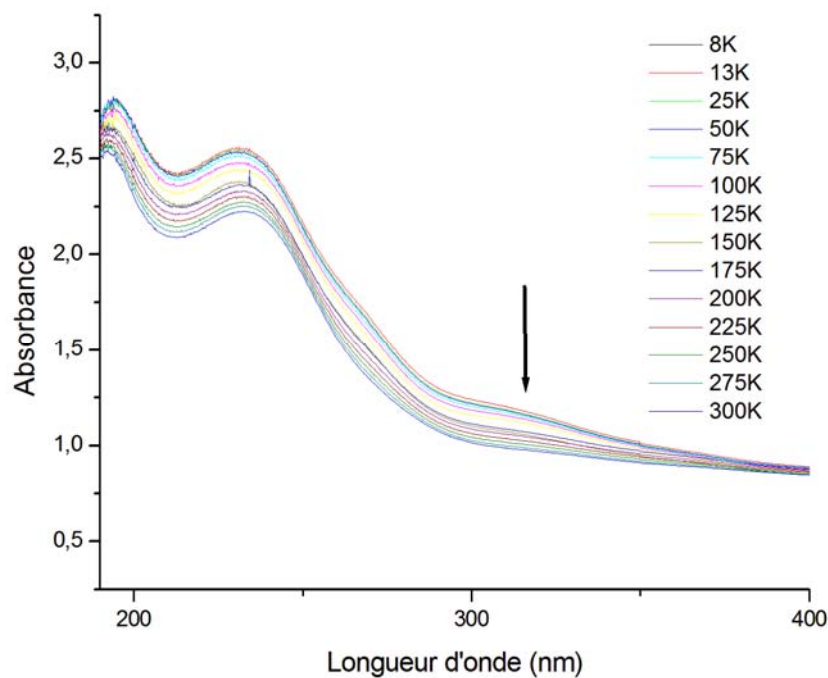


Figure 13 : Spectres d'absorption optique après recuit

### 3 Etude des cinétique de recuit

Le dernier point abordé est celui du recuit des défauts. Une série de recuits isochrones – 1h – a été réalisée sous air, sur un échantillon préalablement irradié avec des ions Xe de 92 MeV, à une fluence de  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

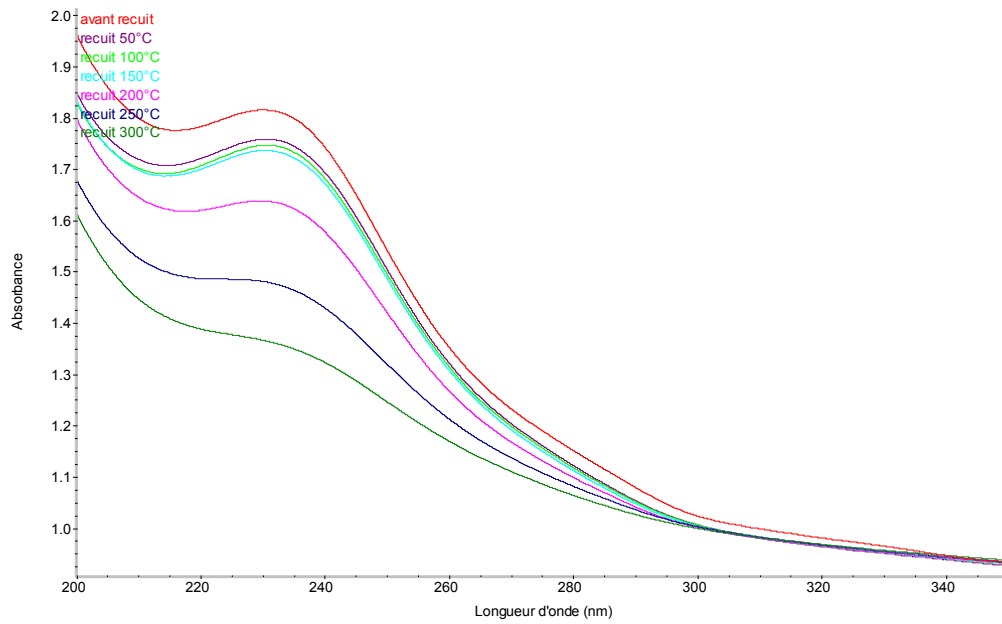


Figure 14 : Spectres d'absorption optique après recuit

A l'issue de chaque recuit l'échantillon est analysé en spectroscopie optique et l'aire du pic à 235 nm est calculé (à l'aide du logiciel Peak fit). On peut ainsi voir l'évolution de la l'aire du pic centré sur cette longueur d'onde en fonction de la température de recuit sur la figure suivante:

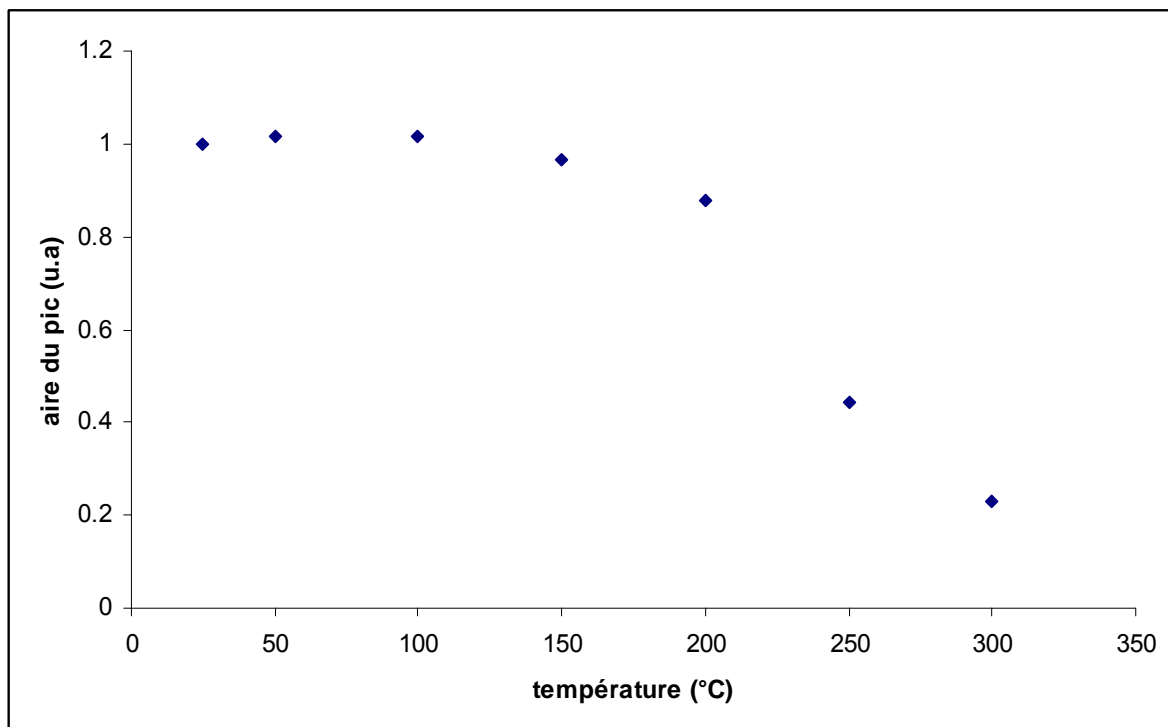


Figure 15 : Evolution de l'absorbance du pic à 230nm



La température de recuit des centres F se situe donc vers 240°C, comme l'avait montré Ibarra [5] dans le cas d'une irradiation aux neutrons. On peut remarquer que cette température correspond à la première température de recuit observée dans  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  en diffraction des rayons X (voir chapitre premier). Cela signifie que ce premier stade de recuit est attribuable au recuit des défauts ponctuels de type F. Sur les figures suivantes sont montrées des clichés de microscopie électronique en transmission montrant l'évolution de l'échantillon pendant le recuit.

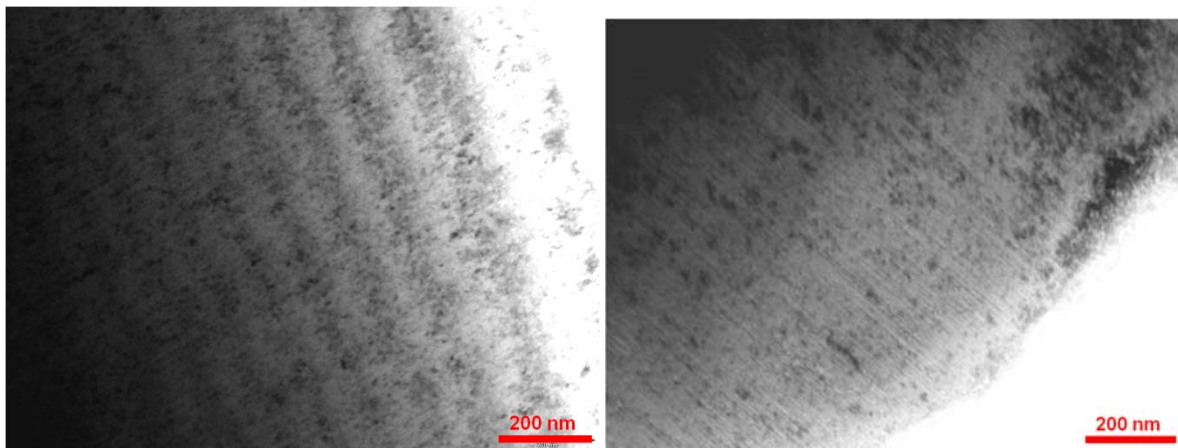


Figure 16 :  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  irradié aux ions Xe de 92 MeV, avant recuit (à gauche), et après une heure de recuit à 300°C (à droite)

On peut voir sur les images précédentes que, bien que les défauts ponctuels soient recuits, on garde l'endommagement de la microstructure à cette température.

Pour conclure, on peut dire que les excitations électroniques semblent contribuer faiblement à la création de défauts ponctuels, mais engendre par contre une fermeture du gap. On a montré également la présence d'un défaut ponctuel dont la température de recuit est inférieure à la température ambiante.

## Références :

- [1] : T. Wiss, H.J. Matzke, Rad. Meas., 31 (1999) 507
- [2] : T. Wiss, H.J. Matzke, V.V. Rondinella, T. Sonoda, W. Assmann, M. Toulemonde, C. Trautmann, Prog. In Nucl. Ener., 38 (2001) 281
- [3] : M. Beauvy, C. Dalmaso, C. Thiriet-Dodane, D. Simeone, D. Gosset, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B, 242 (2006) 557
- [4] A. Ibarra, F. J. Lopez, M. Jimenez de Castro, Phys. Rev. B 44(14) (1991) 7256
- [5] A. Ibarra, D. Bravo, F. J. Lopez, F. A. Garner, J. of Nucl. Mat. 336 (2005) 156
- [6] I. Afanasyev-Charkin, D. Wayne Cooke, V. Gritsyna, M. Ishimaru, K. Sickafus, Vacuum 58 (2000) 2
- [7] : I. V. Afanasyev-Charkin, V. T. Gritsyna, D. W. Cooke, B. L. Bennett, C. R. Evans, M. G. Hollander, K. E. Sickafus, Nucl. Instr. Meth. In Phys. B 148 (1999) 787
- [8] : M. Mélot, Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, 2003
- [9] : M. Ferry, Thèse de doctorat, Université de Caen Basse-Normandie, 2008