



UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE : Modélisation et Instrumentation en Physique,
Energies, Géosciences et Environnement (MIPEGE)

Laboratoire JANNUS, DEN, SRMP, CEA-Saclay

Sciences des Matériaux

Synthèse en Français

THÈSE DE DOCTORAT

soutenue le 22/09/2014

par

Shradha AGARWAL

Helium mobility in advanced nuclear ceramics

Directeur de thèse : Patrick TROCELLIER Ingénieur de Recherche (CEA Saclay)

Composition du jury :

Rapporteurs : Nathalie MONCOFFRE Directeur de Recherche CNRS (IPN Lyon)

Guy TERWAGNE Professeur (Université de Namur)

Examineurs : Frédéric GARRIDO Professeur (Université Paris-Sud Orsay)

Ian VICKRIDGE Directeur de Recherche CNRS (INSP Jussieu)

Bernard BONIN Directeur de Recherche CEA (Saclay)

RÉSUMÉ ÉTENDU EN FRANÇAIS

1. Contexte

L'avenir de la production d'électricité mondiale repose en partie sur le développement de la filière dite du « nucléaire du futur », et notamment sur l'avènement des réacteurs à fission de 4^{ème} génération et des réacteurs à fusion [Boutard 2001, US-DOE 2002, Abram 2008, Nishitani 2009]. Ces deux options présentent d'ailleurs un certain nombre de points communs en termes de contraintes posées vis-à-vis des matériaux concernés [Bogush 2008].

Le Forum International Génération IV s'est fixé pour but de promouvoir le nucléaire du futur en préconisant le développement de 6 concepts de réacteurs. Fortement impliquée dans cette initiative, la France a décidé de porter ses efforts sur d'entre eux : les réacteurs à neutrons rapides refroidis au sodium et dans une moindre mesure les réacteurs à neutrons rapides refroidis au gaz [Clefs CEA 2012].

Les propriétés thermomécaniques des matériaux pour le nucléaire du futur et leur tolérance vis-à-vis de l'irradiation constituent en ce sens des verrous technologiques et scientifiques majeurs [Bloom 2004, Allen 2008, Sharafat 2009, Murty 2010, Zinkle 2013]. Des recherches poussées sont donc indispensables en science des matériaux, plus précisément dans un domaine où l'équilibre thermodynamique ne s'applique plus et où les conditions extrêmes de température et de rayonnement contrôlent les phénomènes physiques et chimiques susceptibles de se manifester [Boutard 2008, Guérin 2009, Yvon 2009, Wirth 2011, Dautray 2012, Jayakumar 2013, Locatelli 2013].

L'éventail des matériaux présentant des propriétés adaptées à leur application dans le domaine du nucléaire a connu au cours de ces trente dernières années de très fortes évolutions marquées notamment par l'intérêt croissant porté aux matériaux réfractaires de type céramiques [Zinkle 2002, Devanathan 2009, Zinkle 2012-1] ainsi qu'aux matériaux de type composites céramique-céramique [Jones 2002] ou bien métal-céramique [Ukai 1997, Ukai 1999].

Parmi les céramiques, les carbures et les nitrures des métaux de transition, principalement ceux de la colonne IV du tableau périodique comme TiC, TiN, ZrC et ZrN, ont été retenus comme possibles composants de structure pour les réacteurs refroidis au gaz ou GFR [Jian Gan 2009, Katoh 2013]. En ce qui concerne l'option SFR, les céramiques réfractaires comme TiC, ZrC, TiN et ZrN sont considérées comme des matériaux intéressants pour une application au gainage des combustibles avec une réserve pour TiN à cause de la production potentielle de ¹⁴C [Le Flem 2011]. Dans la filière fusion, ce type de céramiques présente également un intérêt en termes de matériaux de revêtement [Smith 2002]. Enfin, à l'instar des aciers renforcés par une dispersion de nanophases d'oxydes (yttria, oxyde de titane, alumine ou oxyde de zirconium), les alliages renforcés par dispersion de nanoprécipités de carbures ou de nitrures [Popovich 1994, Wang 2001, Chen 2009, Berthod 2009] semblent eux aussi offrir des pistes intéressantes de développement compte-tenu de leurs propriétés thermomécaniques favorables et de leur résistance potentielle à l'irradiation compte-tenu de la multiplication des interfaces au sein de la matrice.

Ils ont fait l'objet de travaux destinés à évaluer leur résistance à l'irradiation [Hojou 1996, Hojou 1997, Hojou 1999, Gosset 2008-1, Gosset 2008-2, Yong Yang 2008, Dickerson 2012, Egeland 2013] ou bien leur pouvoir de rétention vis-à-vis de produits de fission comme Cs ou Xe [Gavarini 2007, Gavarini 2008, Gavarini 2009, Bès 2010, Bès 2013, Gutierrez 2011, Gutierrez 2012].

Par contre, aucune recherche n'avait été lancée avant 2011, sur la capacité de rétention de ces matériaux vis-à-vis de l'hélium produit notamment par réaction nucléaire de type (n, α). Or, l'accumulation d'hélium au sein du matériau peut avoir des conséquences extrêmement néfastes sur son comportement thermo-mécanique et sa durée de vie [Zinkle 2012-2].

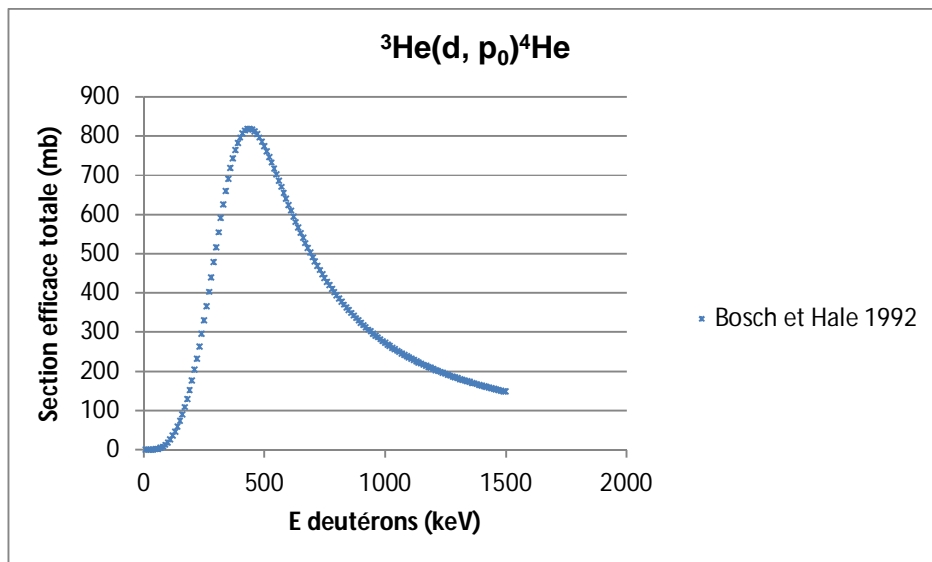
2. Objectifs de la thèse

Cette thèse avait donc pour objectif d'apporter des informations quantitatives sur la mobilité de l'hélium dans des céramiques nucléaires avancées comme TiC, TiN et ZrC, soumises à des traitements thermiques ou bien en présence de dommages d'irradiation.

L'approche expérimentale développée au cours de ce travail est basée sur l'implantation ionique d'ions d'hélium-3 de 3 MeV en profondeur dans les trois matériaux précédemment cités et sur la mesure du profil de concentration en profondeur de l'isotope ^3He au moyen d'une réaction nucléaire (NRA) spécifique induite par des deutérons, $^3\text{He}(d, p_0)^4\text{He}$ [Trocellier 2003]. La fonction d'excitation de cette réaction, c'est à dire la variation de sa section efficace en fonction de l'énergie des deutérons, est présentée figure 1 [Bosch 1992].

A ce stade, il est important de préciser les raisons qui ont prévalu dans le choix de l'ion implanté ainsi que dans celui de l'énergie d'implantation et de l'intervalle d'énergie des deutérons balayé lors de la mesure par NRA. Le choix de la nature de l'ion implanté a été dicté par la souplesse de la technique d'analyse par faisceau d'ions spécifique de l'isotope ^3He alors que l'isotope majoritaire ^4He , noyau le plus stable du tableau périodique, est beaucoup plus difficile à caractériser comme en témoigne la synthèse publiée par Pászti [Pászti 1992]. Le choix d'une énergie de 3 MeV résulte tout d'abord de notre volonté de nous affranchir de tout effet de surface sur la mobilité de l'hélium. D'autre part, il faut prendre en compte la singularité de la réaction nucléaire observée qui présente une résonance large centrée sur 430 keV ce qui rend délicat la mesure d'un profil de concentration en utilisant des deutérons à une seule valeur d'énergie dans le cas où ce profil risque de s'étaler après un recuit thermique. Enfin, le domaine d'énergie incidente des deutérons accessible compte-tenu des caractéristiques de l'accélérateur employé lors des mesures NRA se situe entre 800 et 1800 keV. En conséquence, une implantation à 3 MeV conduit à localiser le maximum de la distribution en profondeur de l'hélium-3 pour des deutérons autour de 1300 à 1400 keV en fonction de la nature du matériau implanté [Miro, 2011].

Figure 1 : Fonction d'excitation de la réaction nucléaire $^3\text{He}(d, p_0)^4\text{He}$ [Bosch 1992].



La plus grosse partie du travail de thèse a été consacrée à l'étude de la mobilité de l'hélium activée thermiquement après implantation. Des recuits isothermes de 2 heures, avec une

montée en température rapide et un refroidissement lent, ont été réalisés entre 1000 et 1600°C en ampoule de quartz scellée. Cependant deux autres options ont été explorées comme un pré-endommagement par des auto-ions (Ti ou Zr) de basse énergie avant implantation ou encore un recuit post-implantation en régime de perte d'énergie électronique par des ions lourds de grande énergie (Pb de 900 MeV). L'ensemble de ces expériences est résumée dans le tableau 1. Il convient de signaler qu'un travail récent a permis de montrer que TiC et ZrC ne s'amorphisent pas sous irradiation en régime balistique même à forte dose [Pellegrino 2013].

Tableau 1 : Résumé des configurations expérimentales d'implantation/irradiation adoptées lors de ce travail*.

	Implantation d'hélium		Pré-irradiation	Recuit électronique
Ion	3He		Ti	Pb
Énergie (MeV)	3	2	14	900
Parcours (µm)	6,81	3,98	2,83	26,8
Écart-type (nm)	177	106	202	439
Ralentissement électronique (keV/µm)	318	403	8576	44900
Ralentissement nucléaire (keV/µm)	0,23	0,33	68,7	88
Flux (10 ¹² ions/cm ² /s)	4,4	2,5	0,059 ou 0,1	10 ⁹ ions/cm ² /s
Fluence (10 ¹⁶ ions/cm ²)	0,2 – 5,5	3	0,49 ou 1,3	5 x 10 ¹² ou 2 x 10 ¹³ ions/cm ²
Endommagement (dpa)	0,016 – 0,45	0,27	3,7 ou 9,9** 9 ou 27***	0,015 ou 0,06

* Ces données sont exprimées pour TiC sauf dans le cas de l'irradiation Pb 900 MeV où seul ZrC a été considéré. Le taux d'endommagement a été estimé grâce à un calcul mené à l'aide du code SRIM [Ziegler 2011] dans le cadre d'un modèle simplifié d'endommagement de type Kinchin-Pease [Kinchin 1955] avec des énergies seuil de déplacement respectives de 30 eV pour C et 50 eV pour Ti.

** Ce calcul est du type Kinchin-Pease.

*** Ce calcul repose sur l'option « Full damage cascade ».

L'ensemble des implantations/irradiations a été réalisé grâce à la plateforme JANNUS Saclay [Pellegrino 2012], les implantations d'hélium-3 au moyen de l'accélérateur Pelletron™ 3 MV Épiméthée ; les irradiations aux auto-ions (Ti ou Zr) au moyen du Tandem Pelletron™ 2 MV JAPET et les analyses par faisceau d'ions au moyen du Van de Graaff 2,5 MV Yvette.

3. Matériaux étudiés

Cette étude est centrée sur trois matériaux, il s'agit de deux carbures TiC et ZrC et d'un nitrure TiN. Ces matériaux ont été élaborés par le Laboratoire de Technologie des Matériaux Extrêmes (CEA-DEN/DANS/DMN,SRMA Saclay) en vue d'expériences d'irradiation en réacteur d'essai. Ils ont été caractérisés après mise en forme tant sur le plan physico-chimique que sur le plan mécanique ou microstructural [Dormeval 2003, Doriot 2005, Le Flem 2005, Le Flem 2006]. Le

tableau 2 donne un aperçu des procédés de synthèse et de mise en forme des matériaux étudiés ainsi que de leurs caractéristiques physico-chimiques.

Tableau 2 : Procédés de synthèse et de mise en forme des matériaux étudiés et principales caractéristiques physico-chimiques [Pierson 1996, Simeone 2003].

	TiC	TiN	ZrC
Synthèse et mise en forme	CIF 350 MPa, 1 mn CIC 160 MPa, 1600°C, 2 h, gaine Ti	CIC 1400°C 1400 bars 1h	CIF 350 MPa, 1 mn CIC 200 MPa, 1900°C, 2 h, gaine Ta
Taille de grains (µm)	7 - 10	10 - 20	1 - 5
Densité théorique	4,91	5,39	6,58
Porosité résiduelle	1%	< 4%	1,2%
Densité réelle	4,86	5,17	6,38
Stœchiométrie moyenne	0,93	0,96	0,92
Densité atomique (10²² at/cm³)	9,87	10,50	7,69
Température de fusion (°C)	3160	2930	3530
Principales impuretés	W < 9000 ppm atom. Fe < 500 ppm atom.	C 800 ppm atom. O 8500 ppm atom. Fe 1600 ppm atom.	Fe < 100 ppm atom. Présence précipités TiC et WC

CIF = compression isostatique à froid

CIC = compression isostatique à chaud

La figure 2 montre la morphologie superficielle des trois compositions étudiées et le tableau 3 rassemble les grandeurs attachées à quelques propriétés cristallographiques, thermodynamiques et mécaniques des trois matériaux étudiés.

4. Caractérisation chimique et structurale des matériaux

Les résultats des caractérisations chimique, morphologique et microstructurale des échantillons avant toute implantation./irradiation sont présentées et discutées dans les rapports cités en référence au paragraphe 3 [Dormeval 2003, Doriot 2005, Le Flem 2005, Le Flem 2006]. La diffraction X, la microscopie électronique à balayage et la microanalyse électronique par microsonde de Castaing ont notamment été mises en œuvre.

Dans le cadre de ce travail, à l'issue de la préparation des surfaces (polissage à la pâte diamantée de faible granulométrie), nous nous sommes contentés de répéter l'analyse par microsonde de Castaing et nous avons contrôlé la stœchiométrie moyenne initiale des échantillons en combinant les signaux de diffusion élastique Rutherford et de réaction nucléaire induite par des deutérons pour les trois compositions TiC, TiN et ZrC : Ti(d, d) ou Zr(d, d) et ¹²C(d, p₀)¹³C ou ¹⁴N(d, p₀)¹⁵N et ¹⁴N(d, α₀)¹²C (voir les données du tableau 2). Comme nous l'avons mentionné au paragraphe 2, le profil de concentration de l'hélium-3 est mesuré à l'issue de l'implantation et des traitements de recuit thermique grâce à la réaction nucléaire ³He(d, p₀)⁴He entre 800 et 1800 keV.

Figure 2 : Morphologie superficielle des matériaux étudiés.

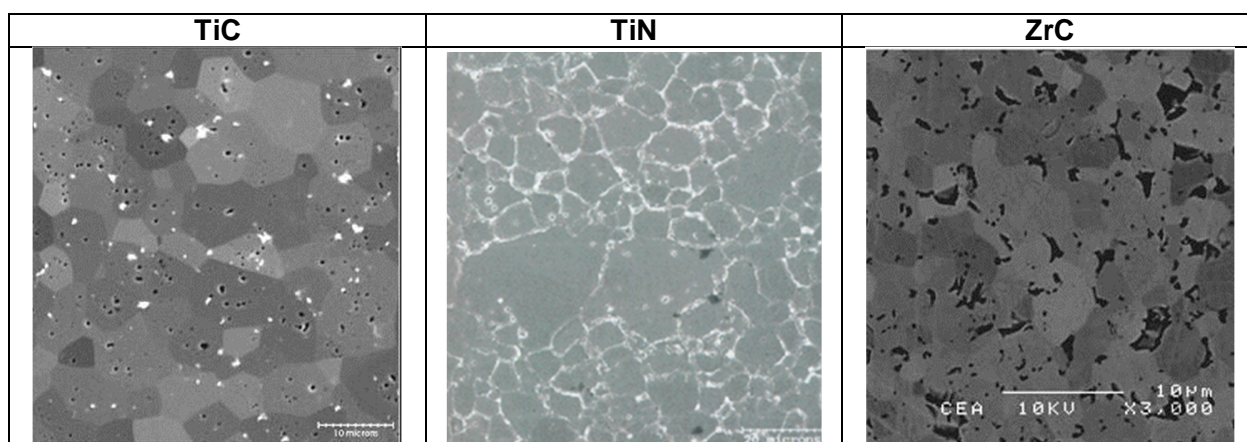


Tableau 3 : Propriétés cristallographiques, thermodynamiques et mécaniques des trois matériaux étudiés [Pierson 1996, Simeone 2003].

	TiC	TiN	ZrC
Système cristallin	fcc	fcc	fcc
Paramètre de maille (nm)	0,43270	0,42407	0,46893
Rapport des rayons atomiques (X/M)*	0,526	0,504	0,483
Enthalpie de formation (kJ/mole)	- 184,6	- 338,2	- 203,0
Chaleur spécifique (J/mole K)	33,8	37,1	37,8
Energie de liaison M-X (eV)	14,43	12,34	15,67
Energie de surface** (J/m²)	1,65	1,28	1,24
Conductivité thermique (W/m/K)		29,1	
Module d'élasticité (GPa)	448 - 451	282 - 353	220 - 270

* M = Ti ou Zr, X = C ou N

** Selon la direction (100)

La seconde technique de caractérisation mise en œuvre au cours de ce travail est la microscopie électronique en transmission (MET). Dans ce but, des lames minces sont préparées par la technique FIB (focused ion beam). La majeure partie des lames FIB ont été réalisées par David Troadec de la Plate-Forme Technologique RENATECH IEMN, rattachée à l'UMR CNRS 8520 de Villeneuve d'Ascq.

Les observations MET sont conduites d'une part sur le microscope 200 kV CM20-TWIN FEI du SRMP à Saclay (CEA-DEN/DANS/DMN) et d'autre part sur le microscope 300 kV FEI TECNAI 30 G2 du SEMI à Saclay (CEA-DEN/DANS/DMN).

5. Traitement des données

Les données issues des analyses NRA sont traitées selon plusieurs protocoles complémentaires décrits et comparés dans un récent article [Trocellier 2014-1].

La première option consiste à tenter de reproduire le spectre expérimental de NRA obtenu à l'énergie conduisant au rendement maximum de réaction c'est-à-dire pour une interaction deutéron - ^3He au voisinage de la profondeur d'implantation à partir d'un profil de concentration décomposé en couches successives de largeur et de composition ajustables au moyen du code de reconstitution-itération SIMNRA [Mayer 1997]. Il est également possible d'estimer la variation de la résolution en profondeur de la méthode en fonction de la profondeur grâce à la routine RESOLNRA [Mayer 2008].

La seconde option consiste à traiter la courbe d'excitation obtenue en traçant la variation du rendement de réaction en fonction de l'énergie incident des deutérons au moyen du code de calcul baptisé AGEING [Costantini 2003, Miro 2006, Miro 2011]. A partir d'une hypothèse de profil de forme gaussienne, le programme ajuste les trois paramètres (amplitude de la gaussienne, position du maximum, écart type) selon un algorithme de type Levenberg-Marquardt appelé NLINLSQ de façon à reproduire la courbe d'excitation. Dans un second temps, un module appelé PDE_MOL contenant un système d'équations différentielles caractérisant les mécanismes possibles de transport de l'hélium et que l'on peut implémenter de manière souple minimise l'erreur entre courbe d'excitation expérimentale et courbe d'excitation calculée. Lorsque l'accord est satisfaisant, le code fournit les différents paramètres de migration : coefficient apparent de diffusion, vitesse de transport, fraction relâchée, coefficient d'échange (dans le cas d'un mélange de plusieurs populations).

Enfin, dans le cas d'un profil de concentration ne pouvant pas être assimilé à une forme gaussienne, le logiciel de décomposition FITYK [Wojdyr 2010] permet d'obtenir, à partir d'une bibliothèque mathématique et d'un ajustement par la méthode des moindres carrés, les différentes composantes du profil. A partir des paramètres caractéristiques de ces composantes (hauteur, position de la centroïde et largeur à mi hauteur), il est alors possible de remonter aux données de migration évoquées ci-dessus.

Il convient de remarquer que cette méthodologie a été appliquée avec succès à l'étude de la migration de l'hélium dans de nombreux matériaux simples comme Fe, ZrO_2 , UO_2 , SiC ou plus complexes comme des oxydes ternaires, des phosphates et des phosphates-silicatés [Costantini 2003, Trocellier 2003, Roudil 2004, Gosset 2005, Miro 2006, Miro 2011, Trocellier 2014-1, Trocellier 2014-2].

L'acquisition des images de microscopie en transmission mais également le dénombrement des bulles et la mesure de leur taille sont assurés par le logiciel Digital Micrograph™ de la firme Gatan.

6. Principaux résultats obtenus

6.1 Relâchement de l'hélium sous recuit thermique contrôlé

Les figures 3, 4 et 5 permettent de comparer les courbes d'excitation obtenues à l'issue de recuits thermiques isothermes de 2 heures entre 1000 et 1600°C pour les trois matériaux étudiés.

A partir de ces courbes d'excitation, il est possible de suivre le relâchement d'hélium en fonction de la température en calculant simplement l'aire sous la courbe. En formulant l'hypothèse d'une cinétique de relâchement du 1^{er} ordre, conformément aux travaux précédemment entrepris sur la zircone [Costantini 2003] et le carbure de silicium [Miro 2011], on peut écrire l'équation suivante :

$$dC(\text{He})/dt = - C(\text{He}) \cdot v_0 \cdot \exp(- \Delta H / k_B \cdot T) \quad (1)$$

avec ν_0 le facteur de fréquence et ΔH l'enthalpie d'activation de relâchement d'hélium. Pour une durée fixée t_r de recuit (ici 2 heures) à la température T_R (ici entre 1000 et 1600°C), l'intégration de l'équation 1 donne :

$$f = C_0(\text{He}) - C_{TR}(\text{He}) = 1 - \exp[-\alpha \cdot \exp(-\Delta H / k_B \cdot T_R)] \quad (2)$$

avec un facteur pré-exponentiel $\alpha = \nu_0 \times t_r$. On obtient alors les résultats présentés figure 6 à partir desquels on peut extraire les valeurs ajustées de α et de ΔH [Agarwal 2014-1, Agarwal 2014-2] rassemblées dans le tableau 4. Le relâchement suit l'ordre croissant suivant TiN < TiC < ZrC.

Figure 3 : Courbes d'excitation mesurées par NRA pour TiC.

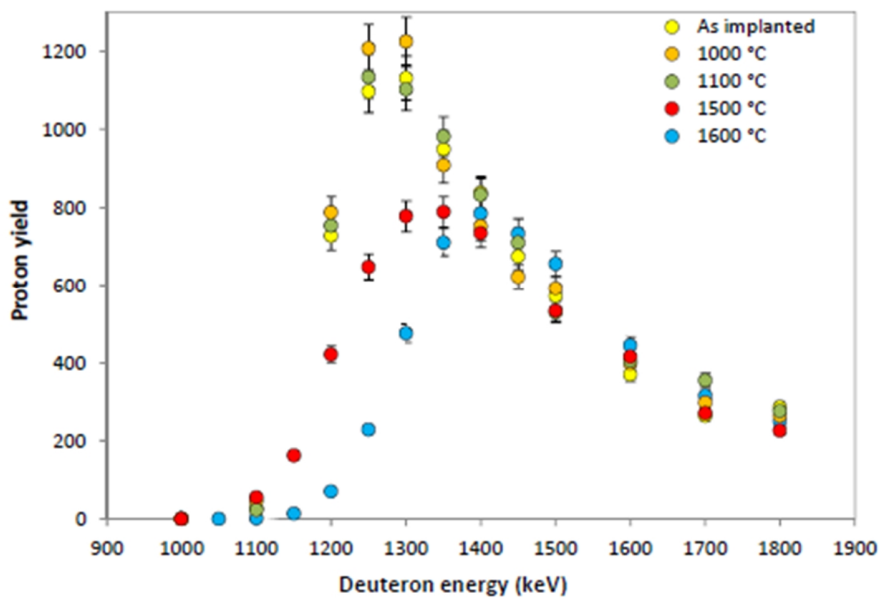


Tableau 4 : Paramètres caractéristiques du relâchement d'hélium.

Composé	α	ΔH (eV)
ZrC	41,76	0.77 ± 0.08
TiC	74,58	0.89 ± 0.09
TiN	398,31	1.20 ± 0.12

Si l'on trace l'enthalpie d'activation de relâchement en fonction de la stœchiométrie du composé, on obtient alors une relation linéaire de proportionnalité (Figure 7). Ce résultat semble indiquer que lorsque la concentration totale de lacunes natives augmente ou bien que l'écart à la stœchiométrie augmente, le relâchement d'hélium est favorisé.

Figure 4 : Courbes d'excitation mesurées par NRA pour TiN.

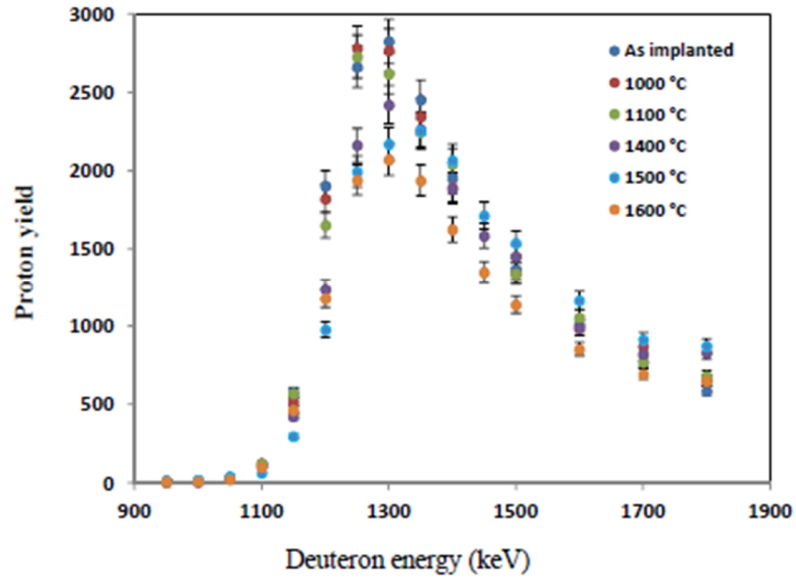
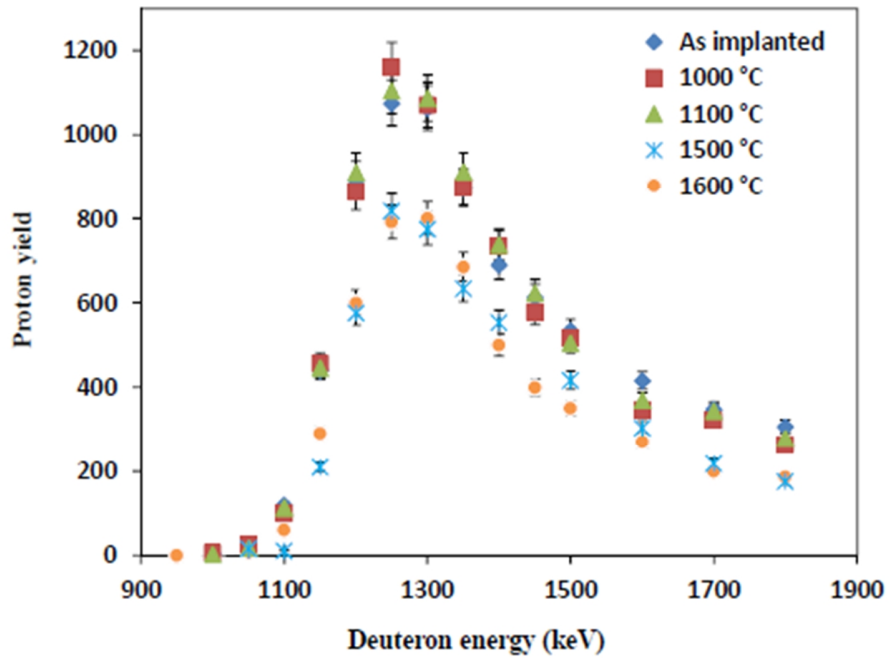


Figure 5 : Courbes d'excitation mesurées par NRA pour ZrC.



Il convient également de noter qu'une tendance similaire est obtenue si l'on porte trace l'enthalpie d'activation de relâchement en fonction de la taille moyenne de grain (Figure 8). Ceci implique que quand la taille moyenne de grain croît, la fuite de l'hélium via les joints de grain est ralentie dans la mesure où la distance à parcourir pour les atomes d'hélium en direction des joints augmente.

Figure 6 : Relâchement d'hélium en fonction de la température de recuit pour les trois matériaux étudiés.

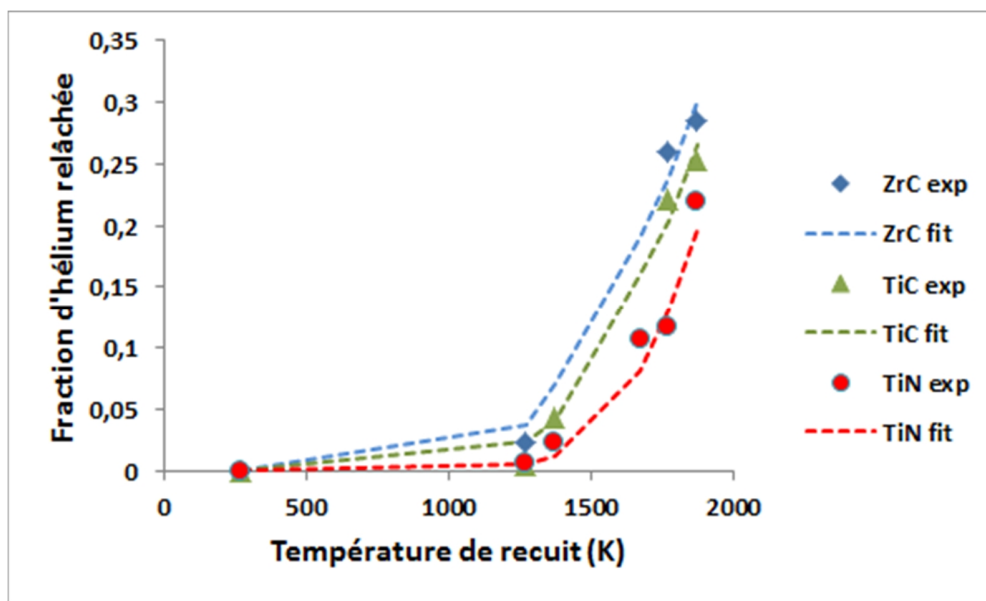


Figure 7 : Variation de l'enthalpie d'activation du relâchement d'hélium en fonction de la stœchiométrie moyenne du composé.

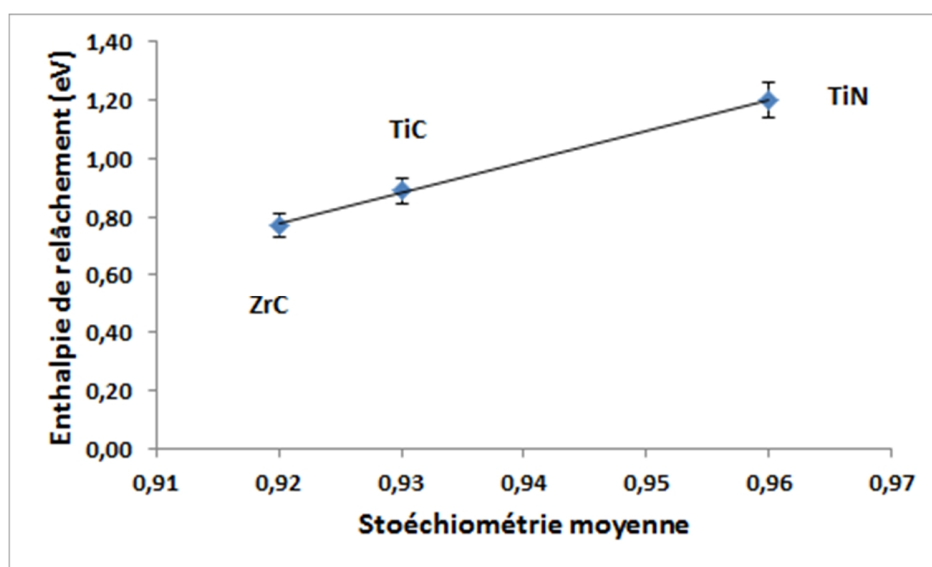
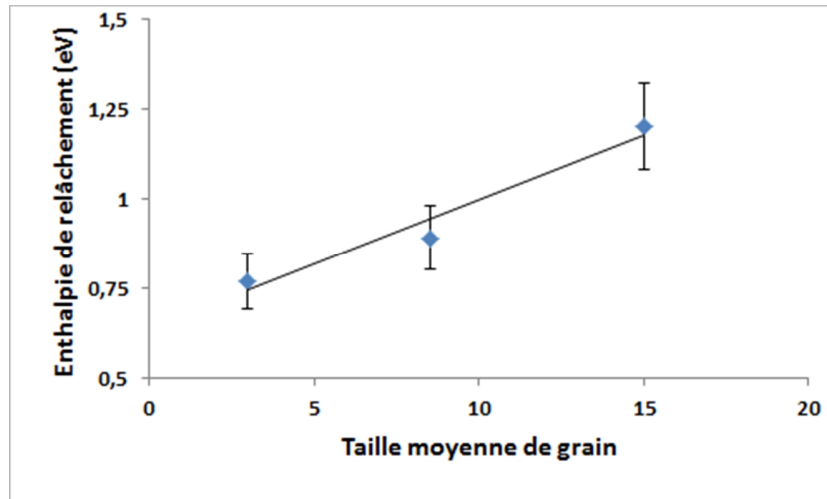


Figure 8 : Variation de l'enthalpie d'activation du relâchement d'hélium en fonction de la taille moyenne de grain du composé.



6.2 Description des mécanismes contrôlant la migration de l'hélium

La figure 9 montre le spectre NRA induit par des deutérons de 1300 keV caractéristique du composé TiN après implantation à température ambiante en hélium-3 à la fluence de $5,4 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2$. On observe la présence de plusieurs massifs qui correspondent respectivement, de la droite vers la gauche, aux réactions :

- ${}^3\text{He}(d, p_0){}^4\text{He}$ vers le canal 900,
- ${}^{14}\text{N}(d, p_0){}^{15}\text{N}$ et ${}^{14}\text{N}(d, \alpha_0){}^{12}\text{C}$ autour du canal 550,
- ${}^{14}\text{N}(d, p_1){}^{15}\text{N}$ vers le canal 270,
- ${}^{14}\text{N}(d, p_2){}^{15}\text{N}$ au canal 200,
- ${}^{12}\text{C}(d, p_0){}^{13}\text{C}$ au canal 185,
- ${}^{14}\text{N}(d, p_3){}^{15}\text{N}$ vers le canal 165.

Le signal caractéristique de l'hélium-3 occupe une portion de spectre où le bruit peut être considéré comme nul. L'aire sous le pic est directement proportionnelle à la concentration d'hélium-3 en accord avec la relation :

$$\text{Aire}({}^3\text{He}) = N_d \cdot (d\sigma/d\sigma)_{E_{\text{max}}} \cdot \Delta\Omega \cdot C_{\text{He}} \quad (3)$$

avec N_d le nombre de deutérons incidents (ici $1,25 \cdot 10^{14}$), $(d\sigma/d\sigma)_{E_{\text{max}}}$ la section efficace différentielle de la réaction au maximum de la fonction d'excitation (ici 65,1417 mb), l'angle solide de détection $\Delta\Omega$ (ici 2,44 msr) et C_{He} la concentration en He exprimée en cm^{-2} . On en déduit une concentration en He de $5,38 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$.

La figure 10 donne un exemple de reconstruction de spectre NRA à l'aide du code de reconstitution-itération SIMNRA [Mayer 97] dans le cas d'un échantillon de TiN implanté puis recuit 2 heures à 1500°C.

Figure 9 : Spectre NRA caractéristique du composé TiN après implantation à température ambiante en hélium-3 à une fluence expérimentale voisine de $5,3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$. La charge intégrée en deutérons de 1300 keV est de 20 μC . Un écran de mylar de 29 μm est placé devant le détecteur positionné à 150° par rapport à la direction du faisceau incident. La correspondance canal énergie est de 14,40 keV/canal.

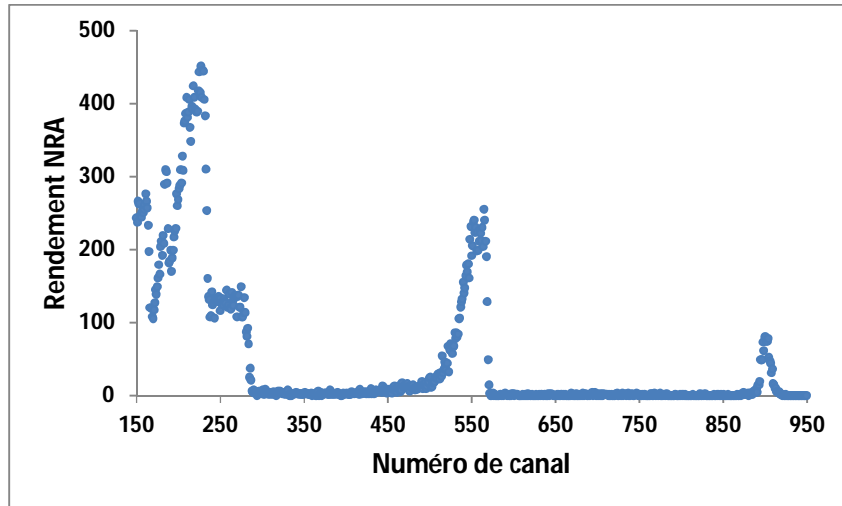
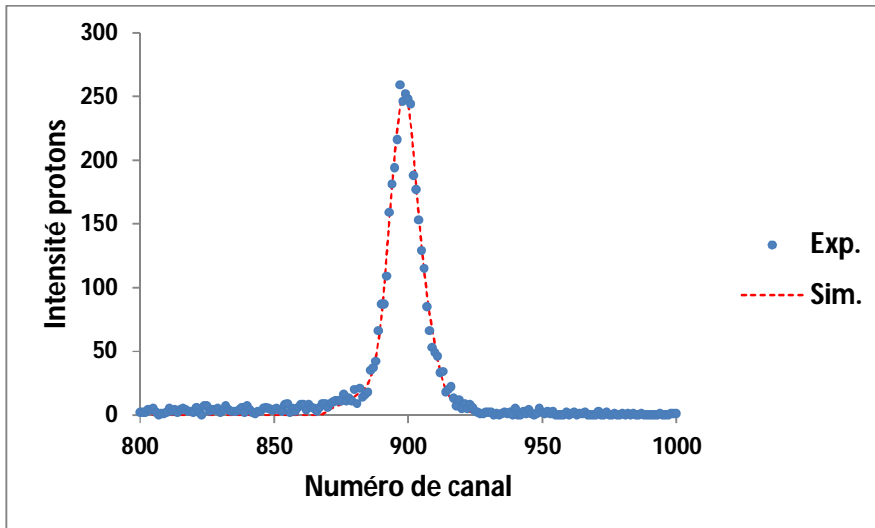


Figure 10 : Exemple de reconstruction du spectre NRA caractéristique du composé TiN après implantation à température ambiante en hélium-3 puis recuit pendant 2 heures à 1500°C ($E_d = 1300$ keV, 100 μC , 14,7 keV/canal).



Cette reconstruction optimisée repose sur l'ajustement de la distribution en profondeur de l'hélium dont l'histogramme est présenté sur la Figure 11 et le profil sur la figure 12.

Figure 11 : Histogramme de distribution de l'hélium pour le TiN recuit pendant 2 heures à 1500°C.

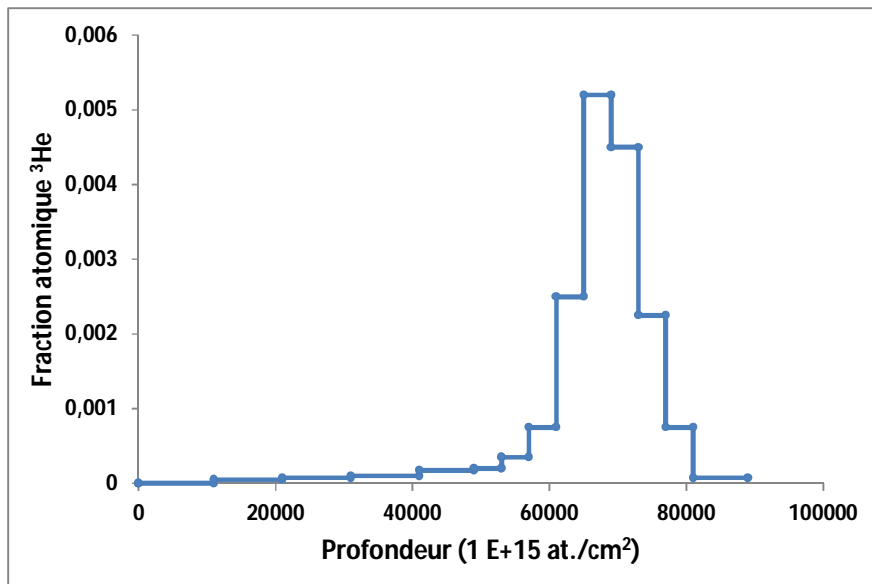
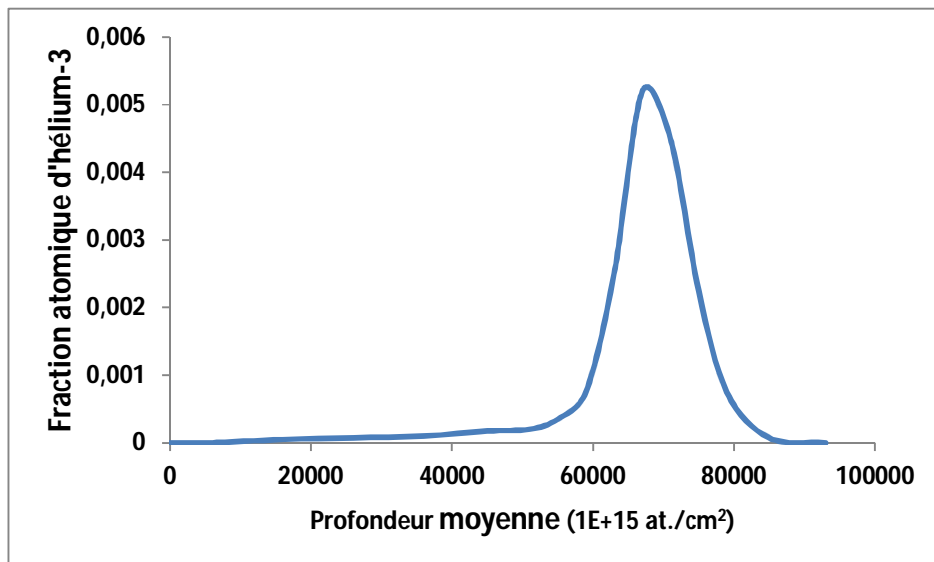


Figure 12 : Profil de concentration de l'hélium pour le TiN recuit pendant 2 heures à 1500°C.



L'examen de la figure 12 nous conduit à formuler l'hypothèse d'une forme gaussienne pour le profil de concentration de l'hélium dans TiN après un recuit à 1500°C. Les paramètres de cette gaussienne peuvent être extraits d'une décomposition à l'aide du code FITYK [Wojdir 2010]. Le tableau 5 compare ces paramètres pour l'échantillon brut d'implantation et l'échantillon recuit à 1500°C.

Tableau 5 : Comparaison des paramètres des gaussiennes brut d'implantation/recuit 1500°C.

Échantillon TiN	Amplitude	Position du maximum (µm)	Ecart type (nm)
Brut d'implantation		6,41	265
Recuit 1500°C		6,54	465

A partir de la variation de la largeur à mi-hauteur, on peut tirer un coefficient de diffusion apparent en appliquant la relation :

$$\sigma_{1500}^2 - \sigma_0^2 = 2 \cdot D_{\text{apparent}} \cdot t \quad (4)$$

avec l'écart type de la distribution gaussienne $\sigma = \text{FWHM}/2,355$. Le calcul nous amène ici à un coefficient apparent de l'ordre de $1,01 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

Nous avons répété la même procédure pour chacun des spectres NRA obtenus pour TiN à l'énergie de deutérons correspondant au maximum de la distribution en profondeur de l'hélium-3 pour chaque température de recuit. Le tableau 6 illustre la variation du coefficient de diffusion apparent de l'hélium dans TiN en fonction de la température.

Tableau 6 : Variation du coefficient de diffusion apparent de l'hélium dans TiN en fonction de la température.

Température (K)	$D_{\text{apparent}} (\text{m}^2 \text{ s}^{-1})^*$
1273	$9,22 \times 10^{-19}$
1373	$9,22 \times 10^{-19}$
1673	$3,68 \times 10^{-18}$
1773	$1,01 \times 10^{-17}$
1873	$1,59 \times 10^{-17}$

* l'incertitude relative est de l'ordre de 10%.

Si l'on trace maintenant la variation du coefficient de diffusion apparent de l'hélium dans TiN en fonction de l'inverse de la température en appliquant un formalisme du type Arrhénius :

$$D_{\text{apparent}} = D_0 \cdot \exp(-E_a / k_B T) \quad (5)$$

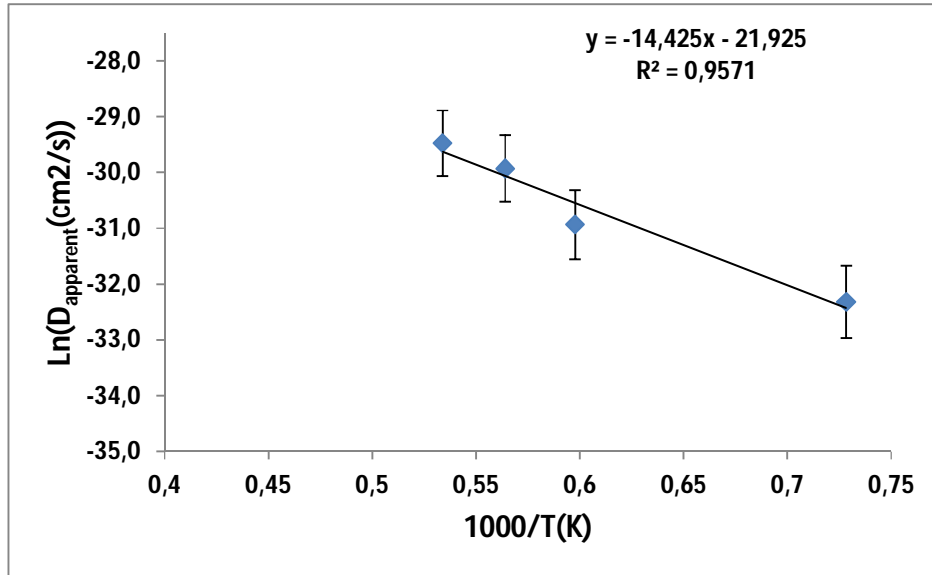
soit

$$\ln(D_{\text{apparent}}) = \ln(D_0) - (E_a/1000 k_B) \cdot (1000/T) \quad (6)$$

on confirme la dépendance linéaire (Figure 13), résultat à partir duquel on extrait une énergie d'activation et un coefficient pré-exponentiel qui valent respectivement :

- $E_a = (1,25 \pm 0,13) \text{ eV}$
- $D_0 = 3,00 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Figure 13 : Variation du coefficient de diffusion apparent de l'hélium dans TiN en fonction de l'inverse de la température



Comme nous l'avons signalé au paragraphe 5, les courbes d'excitation ont aussi été traitées grâce au code de simulation AGEING de manière à mieux prendre en compte l'effet de la largeur de la résonance de la réaction ${}^3\text{He}(d, p_0){}^4\text{He}$ ainsi que celui de la faible perte d'énergie des protons détectés qui limitent la résolution en profondeur lors de la détermination du profil de concentration de l'hélium. Un exemple est présenté ci-dessous, il se décline en trois étapes :

- la simulation de la courbe d'excitation de l'échantillon implanté non recuit (Figure 14a),
- la simulation de la courbe d'excitation de l'échantillon recuit à 1600°C pendant 2 heures couplée avec l'hypothèse d'une seule population d'hélium centrée sur le parcours projeté d'implantation (Figure 14b),
- la simulation de la courbe d'excitation de l'échantillon recuit à 1600°C pendant 2 heures couplée avec l'hypothèse de la présence de deux populations d'hélium l'une centrée sur le parcours projeté d'implantation et la seconde localisée plus proche de la surface (Figure 14c). Dans ce modèle, nous avons admis la cohabitation d'un processus de diffusion activée thermiquement, d'un processus de transport caractérisé par le déplacement du centre de gravité des deux populations, d'un phénomène d'échange entre les deux populations ainsi que d'un processus de relâchement d'hélium et utilisé le système d'équations différentielles suivant, inspiré de travaux antérieurs portant sur SiC [Miro 2011] :

$$\delta C_1(x)/dt = D_1 \delta^2 C_1(x)/\delta x^2 - v_1 \delta C_1(x)/\delta x - g_{12} C_1(x) \quad (7)$$

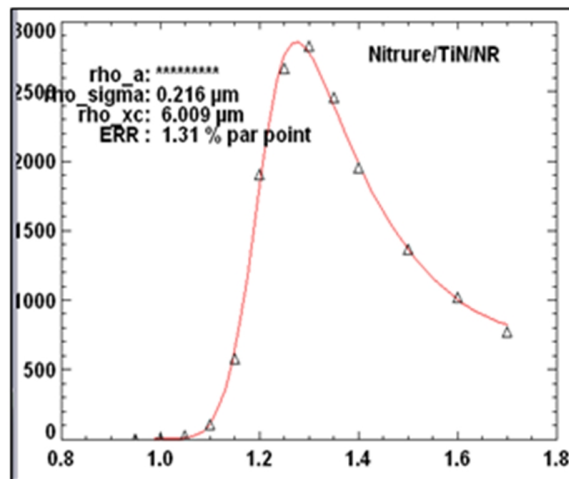
$$\delta C_2(x)/dt = D_2 \delta^2 C_2(x)/\delta x^2 - v_2 \delta C_2(x)/\delta x + g_{12} C_1(x) - F_2 C_2(x) \quad (8)$$

avec $C_i(x)$ la concentration de la population i à la profondeur x , D_i le coefficient apparent de diffusion de la population i , v_i la vitesse de transport de la population i , g_{12} le coefficient d'échange entre les deux populations et F_2 la vitesse de relâchement de la population 2 par la

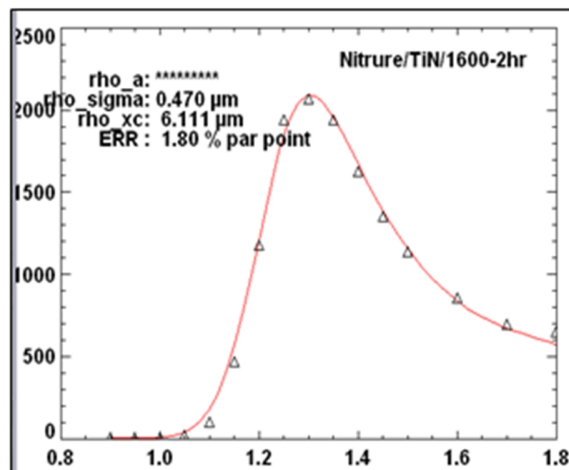
surface. Cette approche a confirmé les ordres de grandeur des paramètres de migration discutés plus haut, et en particulier des coefficients apparents de diffusion D_1 de l'ordre de 10^{-14} cm^2/s . Les valeurs des coefficients D_2 apparaissent environ 100 à 1000 fois plus élevés, les vitesses de transport sont comprises entre 0,01 et 0,05 $\mu\text{m}/\text{h}$, le coefficient d'échange de l'ordre de 10 à 50 h^{-1} et enfin la fraction d'hélium piégée supérieure à 24%.

Figure 14 : Exemple de traitement de données de recuit thermique sur TiN à l'aide du code AGEING :

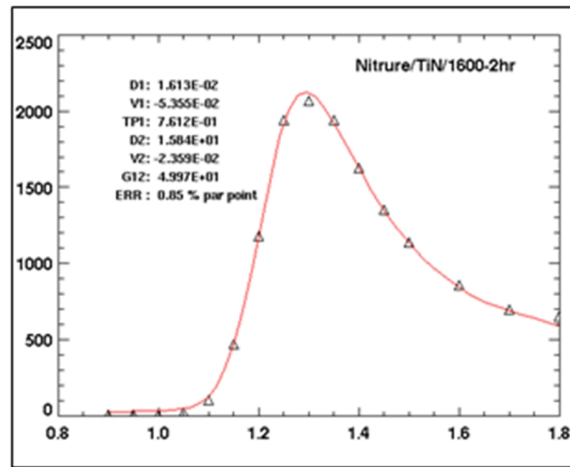
a) implanté, non recuit avec une seule population d'hélium.



b) recuit à 1600°C pendant 2 heures avec une seule population d'hélium.



c) recuit à 1600°C pendant 2 heures avec deux populations d'hélium.



Il est clair que ce modèle à deux populations améliore singulièrement la qualité et la précision de la reconstruction de la courbe d'excitation puisque l'erreur par point passe de 1,80 à 0,85 %.

Cette démarche a été dupliquée pour TiC et ZrC. Une fois encore, les spectres se rapportant aux composés seulement implantés nous ont permis de contrôler la dose d'implantation et de prendre en compte les éventuelles variations de fluence d'une implantation à une autre dans la mesure où celles-ci se sont étalées sur une période de 22 mois. Nous nous contenterons dans ce résumé étendu d'exposer les principaux résultats et de les commenter.

Nous allons maintenant nous intéresser aux modifications de la microstructure des céramiques implantées en hélium puis recuites. Par souci de clarté, dans ce résumé étendu, nous allons illustrer le travail réalisé en nous focalisant sur les résultats obtenus sur TiN afin d'évaluer d'une part l'évolution microstructurale avec la température de recuit puis dans un second temps avec la fluence d'implantation.

6.3 Évolution de la microstructure avec la température de recuit

Les modifications microstructurales ont été observées en microscopie électronique à transmission (MET) sur des lames minces préparées par la technique FIB (focused ion beam) à partir de l'échantillon brut d'implantation ($5 \times 10^{16} \text{ } ^3\text{He/cm}^2$) et des échantillons recuits. Aucune bulle d'hélium n'a pu être observée sur l'échantillon brut d'implantation. Ceci signifie que les bulles (ou amas atomes d'hélium-lacunes) ont une taille inférieure à la résolution latérale de la technique MET de l'ordre du nm. La lame mince de l'échantillon de TiN implanté et recuit à 1100°C pendant deux heures montre la formation d'un réseau de bulles. Une double distribution en taille de bulles est présentée pour les deux températures extrêmes de recuit sur la figure 15 (a & b). La figure 16 (a, b & c) donne une idée de la distribution des bulles au voisinage de la profondeur d'implantation après recuit à 1100 °C, 1400 °C et 1600 °C respectivement.

La figure 15 montre clairement une augmentation de la taille moyenne des bulles entre 1100 et 1600°C ce qui traduit la croissance des amas He-lacunes. Si l'on trace la variation du rayon moyen (r_B) en fonction de la température dans le cadre de l'hypothèse Arrhénius, on peut extraire une énergie d'activation $E_r = (0,38 \pm 0,03) \text{ eV}$. La densité volumique des bulles ne semble pas varier de manière significative (moins d'un ordre de grandeur) avec la température de recuit et demeure autour de $2 \times 10^{17} \text{ bulles/cm}^3$. L'incertitude qui entache cette valeur découle principalement des variations inévitables d'épaisseur des lames FIB, nous considérons alors que seul un écart d'un ordre de grandeur est pertinent.

En appliquant l'équation d'état proposée par Trinkaus [Trinkaus 1983, Trinkaus 2003], il est alors possible de calculer la pression à l'intérieur des bulles d'hélium. Nous nous sommes placés dans le cadre de l'hypothèse que tout l'hélium présent était sous forme de bulles visibles par MET à partir d'une température de recuit de 1100°C. La principale difficulté du calcul réside dans l'estimation du rapport C_{He}/C_V entre la concentration d'hélium (at./nm³) et la concentration de lacunes (nm⁻³). Pour chaque température de recuit, nous assimilerons C_{He} à la valeur extraite des mesures du profil d'hélium par NRA dans le cadre de l'approximation gaussienne. La grandeur C_V est calculée à partir du rapport V_C/V_{at} dans lequel V_C désigne le volume total occupé par les lacunes et s'exprime simplement par le produit de la densité volumique des bulles et du volume occupé par une bulle alors que V_{at} désigne le volume occupé par un atome d'hélium. Il convient de préciser que le calcul de V_C repose sur une intégration de la distribution en taille des bulles telle qu'elle a pu être obtenue (figure 15). Le tableau 7 regroupe l'ensemble des valeurs de pression interne calculées à l'aide du modèle de Trinkaus. Enfin, la pression d'équilibre qui obéit à la relation :

$$P = 2\gamma/r_B$$

avec $\gamma = 1.2$ N/m la tension superficielle est tracée figure 15 d.

Figure 15 : Distribution des tailles de bulles au sein de la matrice de TiN recuite à (a) 1100 °C, (b) 1600 °C, (c) évolution du rayon moyen avec la température et (d) évolution de la pression d'équilibre en fonction du rayon moyen de bulle.

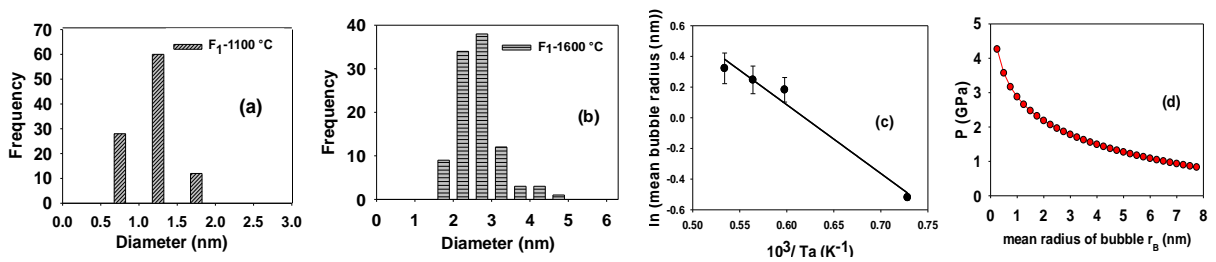


Figure 16 (a, b, c) : Images MET enregistrées au voisinage de la profondeur d'implantation ($5 \cdot 10^{16}$ /cm²) après recuit à 1100, 1400 et 1600 °C respectivement.

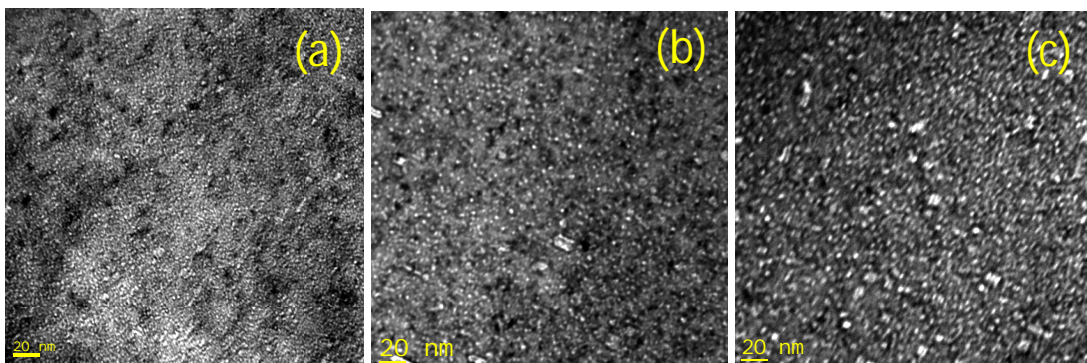


Tableau 7 : Pression interne des bulles d'hélium pour différentes températures de recuit calculée à l'aide de l'équation d'état de Trinkaus [Trinkaus 1983, Trinkaus 2003].

T (°C)	C _{He} (at./nm ³)	C _v (lacunes/nm ³)	C _{He} /C _v	Pression (GPa)
1100	0,67	0,012	54,6	(122490)
1400	0,58	0,043	13,5	(1368)
1500	0,52	0,067	7,85	255
1600	0,52	0,58	0,90	2,29

Les valeurs de pression interne calculées à 1100 et 1400°C n'ont aucun sens physique, compte-tenu de la valeur du module de cisaillement du nitrure de titane de l'ordre de 240 GPa. Il est probable que le calcul surestime C_v puisque nous nous sommes placés dans l'hypothèse que tout l'hélium était présent sous forme de bulles. Même à 1500°C, de petits amas He-lacunes invisibles au MET peuvent subsister. De plus, il est possible que la mobilité des lacunes ne soit pas assez grande à cette température pour qu'elles puissent rejoindre des amas pressurisés pré-existants et ainsi contribuer à réduire la pression interne. A 1600°C, la pression interne calculée est proche de la valeur d'équilibre (~ 2 GPa). On peut conclure que la plus grande partie de l'hélium se trouve alors sous forme de bulles visibles au MET. Il est important de garder en mémoire l'existence d'une concentration importante de lacunes de sous-stœchiométrie dans le nitrure de titane. Ces lacunes sont peu mobiles, en effet Tsetseris estime leur enthalpie de migration à près de 4 eV [Tsetseris 2007]. De plus ces lacunes ont très probablement piégé des atomes d'hélium pour former de petits amas He₁-V₁. La croissance des bulles peut alors être attribuée à la formation de plus gros amas He_n-V_n par migration des petits clusters et coalescence. On peut légitimement se demander si le mécanisme de croissance du type mûrissement d'Ostwald (OR) peut être totalement négligé. Nous avons alors tenté de répondre à cette question au moyen d'un « raisonnement par l'absurde ».

Ce mécanisme (OR) ne s'applique selon la littérature, que dans le cas où la pression interne est voisine de la pression d'équilibre [Kaletta 1983, Chernikov 1990, Chernikov 1997]. Chernikov propose d'utiliser l'équation d'état pour décrire la croissance des bulles par le mécanisme OR [Chernikov 1990, Chernikov 1997]. L'énergie d'activation apparente de croissance des bulles (E_r) dépend alors soit de l'énergie d'activation liée à la dissociation d'un atome d'hélium présent dans une bulle (E_{He}^{diss}) dans le cas d'un contrôle du murissement d'Ostwald par dissociation des atomes de gaz soit de l'énergie d'activation liée à la dissociation d'une lacune emprisonnée dans une bulle (E_v^{diss}) dans le cas d'un contrôle par la dissociation des lacunes. Le critère imposé par un mécanisme de type OR donne normalement, E_{He}^{diss} = 2 E_r et E_v^{diss} = 3 E_r. Cette hypothèse implique que E_{He}^{diss} et E_v^{diss} ≈ E_v où E_v est l'énergie d'activation d'autodiffusion ou de diffusion de la lacune dans TiN. Comme nous l'avons signalé plus haut, la valeur de E_v est proche de 3,8 eV selon Tsetseris [Tsetseris 2007], il est clair que nos valeurs de E_{He}^{diss} et E_v^{diss} de 0,76 eV (2 x 0,38) ou 1,14 eV (3 x 0,38) sont bien loin de satisfaire ce critère OR. On peut donc conclure qu'un autre phénomène d'énergétique moindre est responsable de la croissance des bulles d'hélium. Si l'on compare maintenant l'enthalpie d'activation associée au relâchement d'hélium, précédemment déterminée par les mesures NRA, soit ΔH = (1.20 ± 0.12) eV et que nous la positionnons à la place de E_v, nous nous trouvons toujours dans une situation où E_{He}^{diss} > 2 E_r. De plus, la faible variation de la densité volumique des bulles avec la température de recuit ne plaide pas en faveur de l'établissement d'un régime de mûrissement d'Ostwald qui induirait une chute de densité. La croissance des bulles d'hélium par migration-coalescence nécessiterait la diffusion en volume ou au travers d'interfaces des atomes d'hélium pour déclencher la coalescence. Ce type de mécanisme implique également d'avoir une pression interne voisine de la pression d'équilibre [Kaletta 1983]. On ne peut cependant pas exclure

qu'un recuit réalisé à une température supérieure à 1600°C, condition expérimentale que nous n'avons pas testée, puisse induire une croissance des bulles.

Plusieurs auteurs et notamment Busker [Busker 2000] et Morishita [Morishita 2003], ont assimilé l'énergie d'activation de relâchement de l'hélium à son énergie de perméation. Ce raccourci était justifié dans la mesure où ils s'intéressaient à des monocristaux donc en l'absence de tout puits de défauts capable d'influencer le transport de l'hélium. Dans nos conditions ce raccourci ne peut être justifié et une composante migration doit être ajoutée à la composante désorption/dissociation de l'amas He-V pour décrire le relâchement. Cependant, les énergies de migration sont le plus souvent négligeables par rapport à l'énergie de dissociation. A partir de ces considérations, nous pouvons conclure que les résultats de nos observations nous orientent plus vraisemblable vers un mécanisme de croissance des bulles d'hélium par absorption de lacunes, pour TiN dans nos conditions expérimentales.

Nous avons par ailleurs enregistré une perte d'hélium d'environ 25 % pour TiN après un recuit de 2 heures à 1600°C. Il n'est pas exclu que ce relâchement ne puisse pas jouer un rôle dans la réduction de la pression interne des bulles. Cependant, nous ne disposons d'aucune donnée fiable pour étayer ce raisonnement. L'observation fine par MET du réseau de dislocations et notamment la mesure de la densité des boucles aurait peut-être pu nous apporter des informations complémentaires mais elle a été rendue impossible à cause des dommages induits lors de la préparation des lames par la technique FIB.

L'examen MET de la région proche de la surface et une analyse de la microstructure au niveau des joints de grain ont également été menés. La figure 17 (a, b & c) illustre la distribution de bulles près de la surface après des recuits à 1100, 1400 et 1600°C. La distribution des bulles présentes au voisinage de joints de grains est quant à elle décrite par la figure 18. La comparaison des variations du rayon moyen des bulles est présentée figure 19. Il est manifeste que le rayon moyen des bulles présentes à la surface du nitrure de titane implanté puis recuit varie de 0,7 nm après un recuit à 1100°C à environ 45 nm à l'issue d'un recuit à 1600°C (figure 19).

Figure 17 : Distribution des bulles au voisinage de la surface des échantillons de TiN implantés à $5 \cdot 10^{16}$ /cm² puis recuits a) 1100 °C, b) 1400 °C et c) 1600 °C respectivement. La figure 17 b fait également apparaître la présence d'une zone nue d'environ 500 nm à la surface de l'échantillon recuit à 1400°C. La figure 17 c montre l'association entre bulles d'hélium et lignes de dislocation dans le cas l'échantillon recuit à 1600°C.

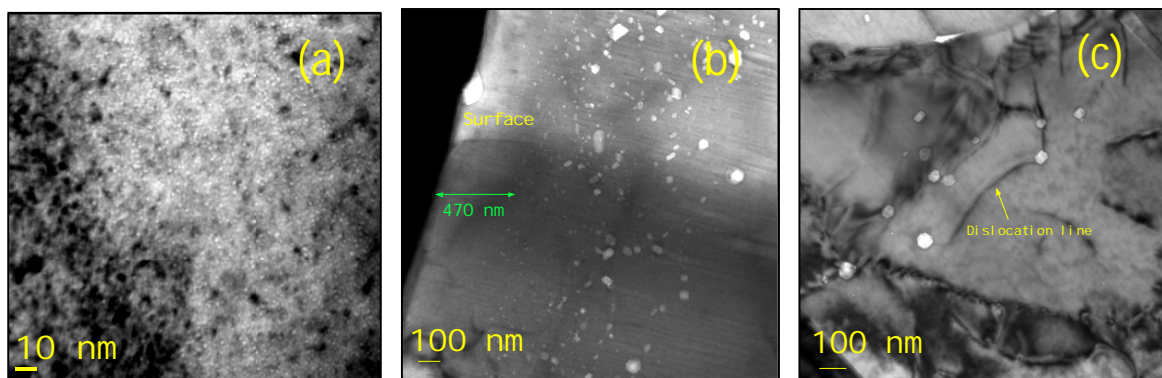


Fig. 18 : Images MET montrant la distribution des bulles d'hélium au voisinage de joints de grains a) bulles de taille supérieure à celles observées au voisinage de la profondeur d'implantation après recuit à 1400°C, b) association bulles-joints après recuit à 1400°C et c) grosses bulles proches des joints de grain après un recuit à 1600°C.

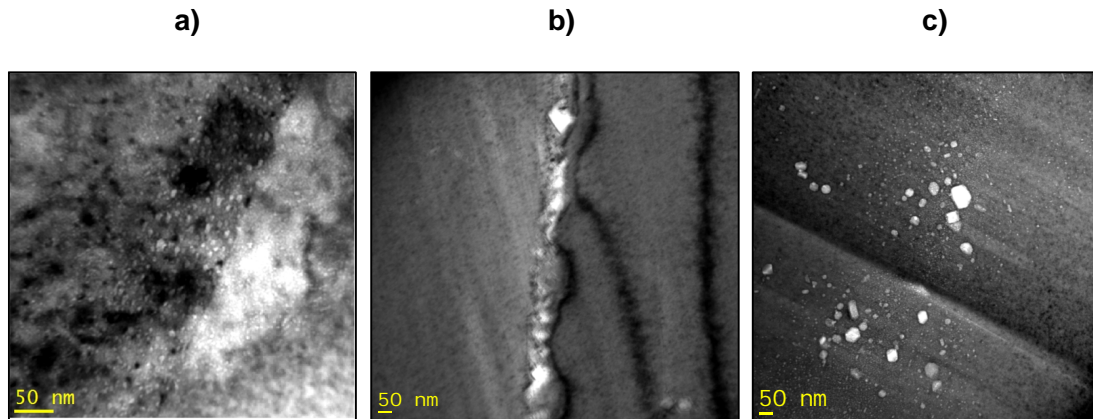
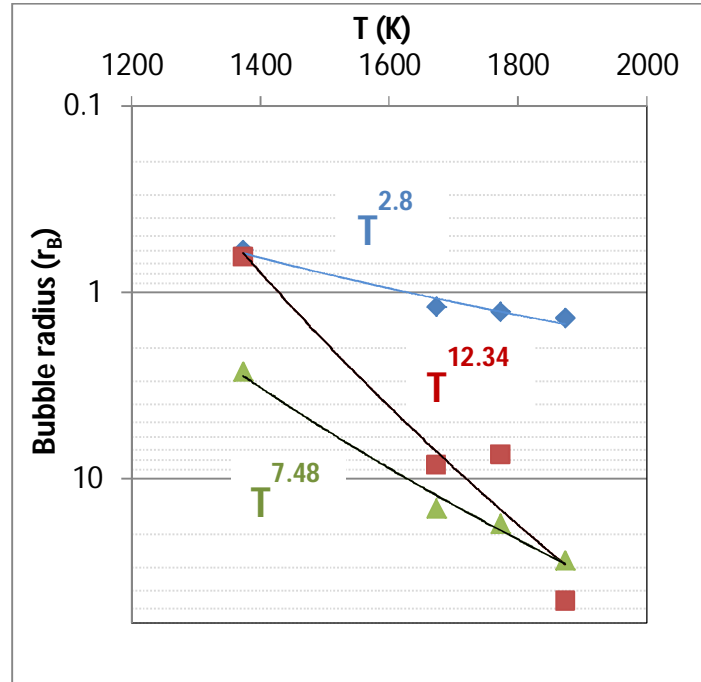


Figure 19 : Variation de r_B avec la température de recuit. Des fits à l'aide de lois puissances ont été utilisés près de la surface (carrés rouges), à proximité d'un joint de grains (triangles verts), au centre des grains (losanges bleus).



Nous avons comparé les images des lames FIB obtenues au voisinage de la surface sur les échantillons recuits avec celle tirée de l'échantillon brut d'implantation où aucune bulle d'hélium n'avait pu être visualisée. La densité des lignes de dislocation présentes dans l'échantillon brut

d'implantation est beaucoup plus grande que celles observées dans les échantillons recuits. Ceci suggère que la surface de l'échantillon a pu être endommagée lors de la préparation initiale (polissage mécanique avant implantation). Ces défauts ont très bien pu par la suite jouer le rôle de piège pour les atomes d'hélium présents au voisinage de la profondeur moyenne d'implantation sous une autre forme que des amas He-lacune, par exemple des interstitiels ou bien de petits amas d'interstitiels susceptibles de migrer très rapidement. Cette hypothèse semble aussi supportée par l'image de la figure 17 c où l'on observe un alignement des bulles sur les lignes de dislocation.

Plusieurs autres observations méritent d'être relevées :

- la présence de bulles d'hélium de petite taille (0,7 nm) après le recuit mené à 1100°C qui renforce l'idée de la présence d'hélium sous forme de petits amas indétectables et susceptibles de croître jusqu'à 45 nm à plus haute température ;
- la mise en évidence de l'existence d'une zone superficielle dénudée d'environ 500 nm de large ainsi que la présence de petites bulles de 1 nm au-delà de cette zone dénudée (voir par exemple la figure 17 b) et l'absence de bulles jusqu'à la zone d'implantation.

L'existence de la zone dénudée découle probablement de la forte probabilité de recombinaison des défauts à proximité de la surface pendant les recuits à haute température. Un traitement de type Arrhénius de la variation de la taille moyenne des bulles en surface en fonction de la température nous a conduit à une énergie d'activation de l'ordre de (1.69 ± 0.20) eV. La pression à l'intérieur de ces bulles n'a pas pu être calculée dans la mesure où nous ne disposons pas de valeur pour la concentration d'hélium dans cette région. Cependant le facettage des bulles constaté à 1400 et 1600°C suggère l'absence de surpression (qui favoriserait la forme sphérique) et l'absorption d'un grand nombre de lacunes.

Après implantation à la température ambiante, aucun défaut ne peut être visualisé au voisinage des joints de grains. Après un recuit à 1100°C, des bulles sphériques de plus grande dimension que celles observées au sein de la matrice apparaissent près des joints de grains. A 1400°C puis 1600°C, nous nous trouvons en présence de bulles facettées et souvent accrochées les unes aux autres. Il est bien connu que l'interconnexion des joints de grains facilite l'existence de courts-circuits de diffusion [Chen 2000]. Quand la température de recuit croît, la taille des bulles présentes aux joints de grains croît et leur densité volumique décroît. Une analyse quantitative de l'évolution des bulles au voisinage des joints de grains reste délicate à cause de la forte dépendance vis-à-vis de l'orientation des joints. Le rôle des joints de grains sur l'attraction des bulles localisées près de la fin de parcours des ions hélium demeure obscur car un suivi MET des joints depuis la surface jusqu'à la profondeur d'implantation ne révèle la présence de bulles au niveau des joints que près de la fin du parcours des ions. La présence de bulles le long des joints entre surface et profondeur reste occasionnelle (figure 18 b).

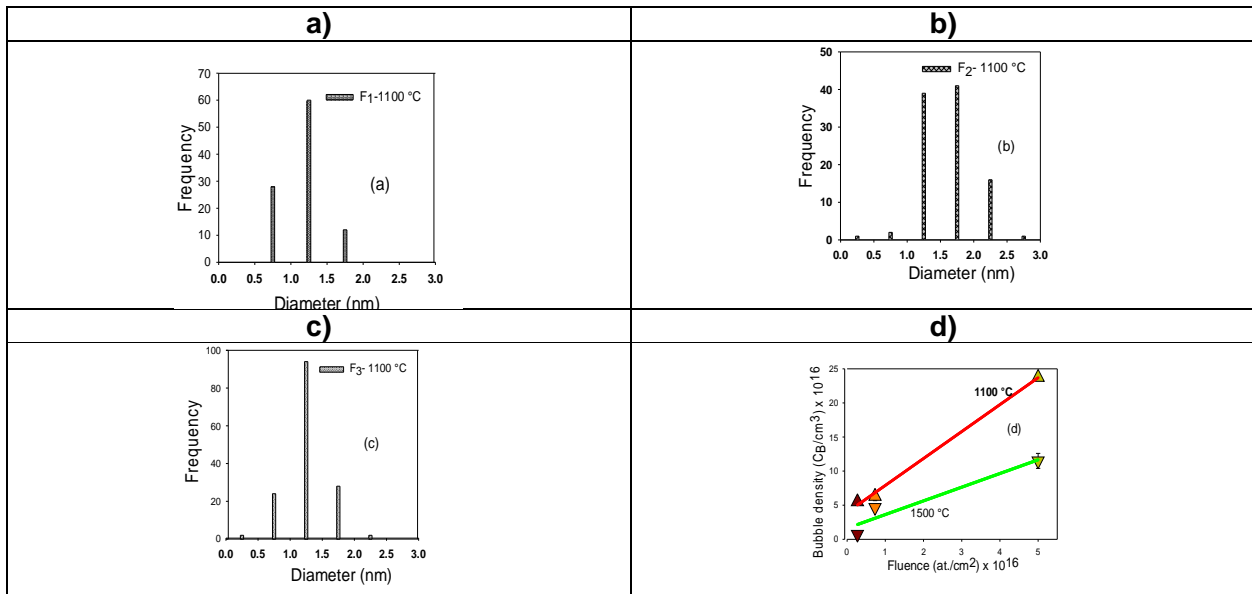
Les bulles localisées près des joints de grains sont bien séparées des bulles situées à l'intérieur des grains, en particulier à haute température. Les images MET montrent aussi que la taille des bulles localisées près des joints est plus grande et leur densité plus faible en comparaison du cœur de la matrice. Un traitement Arrhénius des données concernant les bulles situées près des joints nous amène à une énergie d'activation de (1.02 ± 0.1) eV.

L'application d'une loi puissance pour fitter les données de la figure 19 montre qu'au cœur de la matrice le grossissement varie en $T^{2,8}$, qu'au voisinage des joints il varie en $T^{7,48}$ et qu'à la surface la variation est en $T^{12,34}$. Ces vitesses de grossissement sont directement liées à la force des différents puits de défauts présents qui tend à décroître depuis la surface jusqu'au cœur de la matrice [Evans 1996].

6.4 Évolution de la microstructure avec la fluence d'implantation

Après un recuit à 1100°C, la taille moyenne des bulles d'hélium (1 à 2 nm) ne semble pas varier avec la fluence d'implantation (Figure 20 a, b & c). Cependant leur densité volumique croît linéairement avec la fluence (Figure 20 d).

Figure 20 : Distribution en taille des bulles d'hélium après un recuit à 1100°C pour des fluences de a) $5 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2$ (F1), b) $0,73 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2$ (F2), c) $0,23 \cdot 10^{16}/\text{cm}^2$ (F3) et d) variation de la densité volumique des bulles en fonction de la fluence à 1100°C (trait rouge) et 1500°C (trait vert). Les symboles (triangles pointe vers le haut ou pointe vers le bas) ont été respectivement assignés à 1100 et à 1500°C et les couleurs (verte, orange et violette) associées à la fluence (dans un ordre décroissant).



Il est bien connu que la vitesse de nucléation augmente significativement avec la concentration en atomes d'hélium jusqu'à ce que la vitesse d'implantation et la vitesse d'absorption des atomes par les bulles se compensent. La période pendant laquelle ces deux vitesses sont voisines correspond au pic de nucléation et au-delà de cette période le processus de nucléation ralentit. La dépendance en température de l'évolution de la densité volumique des bulles au cours de l'implantation ou bien celle concernant le recuit post-implantation présentent des points communs [Trinkaus 2003]. Dans ces conditions, la faible variation de la taille des bulles et la variation linéaire de leur densité volumique avec la fluence d'implantation indiquent que les atomes d'hélium qui viennent juste d'être implantés ont plus de chance de nucléer sous forme de bulles que d'atteindre une bulle pré-formée pour y être absorbés. Cependant nous ne pouvons pas exclure le fait qu'une implantation à une fluence encore plus élevée que celles que nous avons utilisées ne pourrait pas conduire à une augmentation de la taille moyenne des bulles.

À l'issue d'un recuit à 1500°C, la taille moyenne des bulles varie de 1,5 nm pour la fluence la plus forte (F1) à environ 8 nm pour la fluence la plus faible (F3). La densité volumique des bulles varie encore de manière linéaire avec la fluence (courbe verte de la figure 20 d). La pression interne des bulles a été calculée en adoptant la même procédure que précédemment et les valeurs sont rassemblées dans le tableau 8.

Tableau 8 : Pression interne au sein des bulles d'hélium en fonction de la température de recuit pour les fluences intermédiaire (F2) et basse (F3) à partir de l'équation d'état.

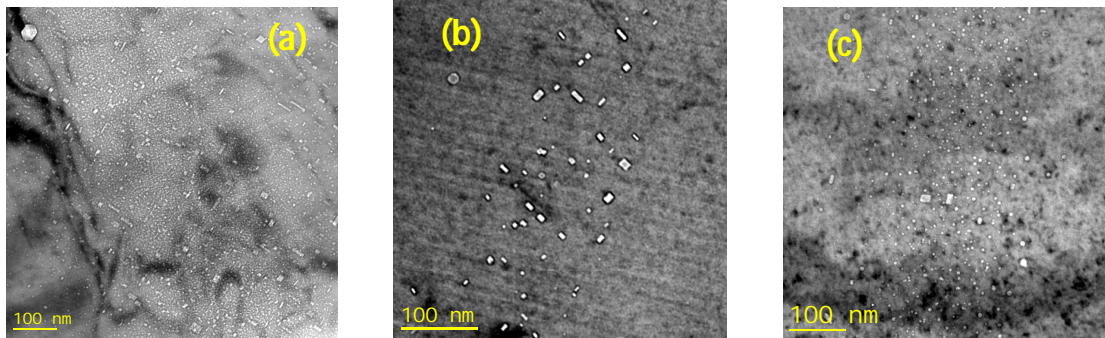
Fluence	T (°C)	C _{He} (at./nm ³)	C _v (lacunes/nm ³)	C _{He} /C _v	P (GPa)	Pression d'équilibre (GPa)
F ₂	1100	0,16	0,008	19,03	3335	5
F ₂	1500	0,12	0,038	3,03	23,7	2,86
F ₃	1100	0,06	0,003	18,5	3058	5
F ₃	1500	0,003	0,11	0,025	0,03	1

L'examen des valeurs continues dans le tableau 8 suggère que le processus de croissance des bulles d'hélium pour les fluences d'implantation moyenne (F2) et faible (F3) suit exactement le mécanisme identifié pour la fluence la plus forte (F1). Cependant, nous ne sommes pas capables de calculer une énergie d'activation dans la mesure où nous ne disposons que de deux valeurs de température. Après un recuit à 1500°C, pour la fluence la plus faible (F3), la pression interne des bulles tombe sous la valeur de la pression d'équilibre. En conséquence un mécanisme de type OR ou bien MC est susceptible de se manifester. Les observations MET semblent aller dans ce sens car nous avons mis en évidence la présence de bulles en dehors de la zone d'implantation avec une distribution tout à fait aléatoire.

A 1500°C, la concentration en lacunes d'origine thermique est indépendante de la fluence et à 1100°C la densité volumique des bulles est beaucoup plus faible à la fluence F3 qu'à la fluence F1, en conséquence à la fluence F3, chaque bulle d'hélium dispose d'un plus grand nombre de lacunes disponibles pour sa croissance qu'à la fluence F1. La figure 21 regroupe les images MET obtenues à 1500°C au voisinage de la zone d'implantation pour chacune des trois fluences. Cet ensemble d'arguments explique la croissance plus poussée des bulles à faible fluence (F3).

Un résultat surprenant découle de nos observations au MET dans le cvas de l'échantillon implanté à la plus faible fluence (F3) puis recuit pendant 2 heures à 1500°C, à savoir que la largeur totale de la zone de présence des bulles ne dépasse pas 200 nm (Figure 21 c) alors que la largeur totale du profil d'hélium-3 mesuré par NRA atteint près de 3 µm. Ceci implique que la totalité de l'hélium implanté ne se trouve pas sous forme de bulles observables au MET, en particulier en dehors de la zone centrée sur le parcours des ions. Nous avons estimé qu'environ 30% de l'hélium pouvait se trouver sous forme de bulles observables par MET. Ces déductions renforcent notre interprétation selon laquelle la migration de l'hélium à longue distance de la zone d'implantation se traduit par la présence de petits amas invisibles au MET. De plus, si l'on compare soigneusement la différence entre la largeur de la zone occupée par les bulles observées au MET et la largeur correspondante du profil d'hélium-3 mesuré par NRA, il semble qu'elle décroît au fur et à mesure que la fluence d'implantation croît. En effet, après un recuit à 1500°C de l'échantillon implanté à la plus forte fluence (F1), la distribution des bulles concerne une largeur équivalente à celle mesurée sur le profil NRA. En conclusion, dans les mêmes conditions de recuit, plus la fluence d'implantation est faible plus la proportion de petits amas contenant de l'hélium et invisibles au MET est grande.

Figure 21 : Images MET enregistrées au voisinage de la profondeur d'implantation pour les échantillons recuits à 1500°C implantés respectivement avec une fluence F1, F2 ou F3. La largeur de la zone couverte par les bulles L_B est estimée à $\sim 1.6 \mu\text{m}$, $\sim 500 \text{ nm}$, $\sim 200 \text{ nm}$ pour les images a, b et c respectivement.



Les grandes tendances caractérisant la distribution des bulles d'hélium au voisinage des joints de grain et à proximité de la surface pour des fluences moyenne ou faible demeurent équivalentes à celles discutées dans le cas de la fluence la plus forte. A 1100°C des bulles sont présentes à la surface aussi bien pour la fluence F2 que pour la fluence F3 avec une taille moyenne de l'ordre du nm. A 1500°C, les bulles ont grossi et atteignent respectivement 23 et 15 nm pour les fluences F2 et F3. Au voisinage des joints de grains, des bulles de forme non sphérique et généralement facettées sont présentes aux deux températures de recuit quelle que soit la fluence. Les bulles les plus proches des joints de grains demeurent les plus grosses. Il n'a malheureusement pas été possible de calculer une énergie d'activation de croissance ne disposant que de deux valeurs de température.

6.5 Approche du comportement de l'hélium sous couplage recuit thermique/irradiation

L'importance du volume de travail réalisé pour tenter d'atteindre le premier objectif de la thèse, à savoir décrire les mécanismes susceptibles de contrôler la migration activée thermiquement de l'hélium, nous a conduits à aborder le second objectif de manière partielle. Comme nous l'avons déjà signalé au paragraphe 2, deux options ont été explorées quant à l'effet de l'irradiation sur la mobilité de l'hélium : un pré-endommagement par des auto-ions (Ti ou Zr) de basse énergie avant implantation suivi d'un recuit thermique ou encore un recuit post-implantation en régime de perte d'énergie électronique par des ions lourds de grande énergie (Pb de 900 MeV).

En ce qui concerne la première option, les résultats obtenus pour ZrC sont présentés Figures 22 et 23. La figure 22 montre que pour une fluence de recuit électronique par des ions Pb de 900 MeV comprise entre $5 \cdot 10^{12}$ et $2 \cdot 10^{13}$ ions/cm² le rapport des aires $^3\text{He}/^{12}\text{C}$ ne varie pas (respectivement 0,276 et 0,279). Le rapport initial pour l'échantillon brut d'implantation est pour sa part de 0,277.

La figure 23 montre que l'on peut totalement négliger l'effet d'un recuit électronique par rapport à celui d'un recuit thermique sur la mobilité de l'hélium dans ZrC, et ce dans le domaine de fluence exploré en ions lourds au cours de ce travail.

L'étude de l'effet d'un pré-endommagement par des auto-ions sur la mobilité de l'hélium est illustré par les Figures 24 à 26. Nous nous sommes placés ici dans le cadre du modèle d'endommagement de Kinchin-Pease [Kinchin 1955] évoqué en section 2 ; les valeurs calculées en dpa sont donc de 3,7 et 9,9 (au lieu des valeurs de 9 et 27 dpa résultant du calcul de type « full damage cascade »). Dans le cas de TiC, il est clair que le pré-endommagement n'a aucun effet sur le profil d'implantation initial et que l'impact du recuit thermique est infiniment plus

grand (Figure 24). Un résultat équivalent est obtenu dans le cas de ZrC (Figure 25). TiN se comporte exactement de la même manière que TiC ou ZrC (Figure 26).

Figure 22 : Évolution du rapport des aires $^3\text{He}/^{12}\text{C}$ en fonction de la fluence en ions Pb de 900 MeV pour ZrC non recuit thermiquement.

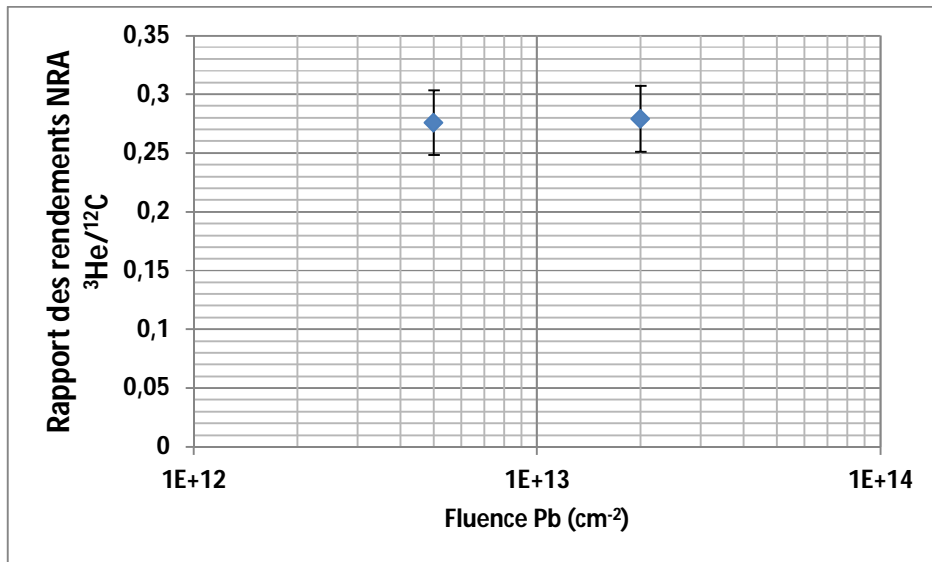


Figure 23 : Évolution du rapport des aires $^3\text{He}/^{12}\text{C}$ en fonction du traitement subi par ZrC, recuit thermique entre 1000 et 1600°C ou recuit électronique par des ions Pb de 900 MeV.

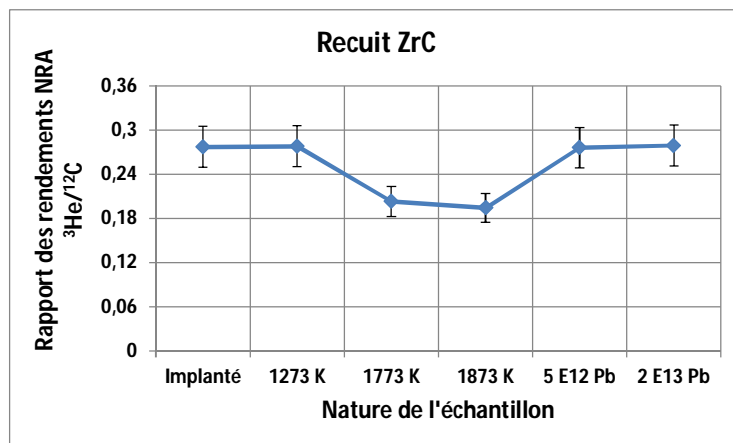


Figure 24 : Variation du rendement NRA de l'hélium-3 en fonction du traitement subi par TiC.

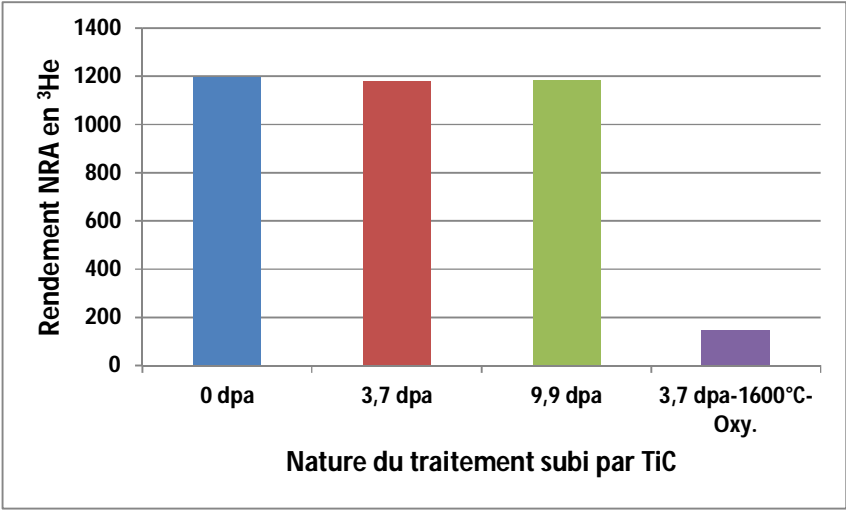


Figure 25 : Variation du rendement NRA de l'hélium-3 en fonction du traitement subi par ZrC.

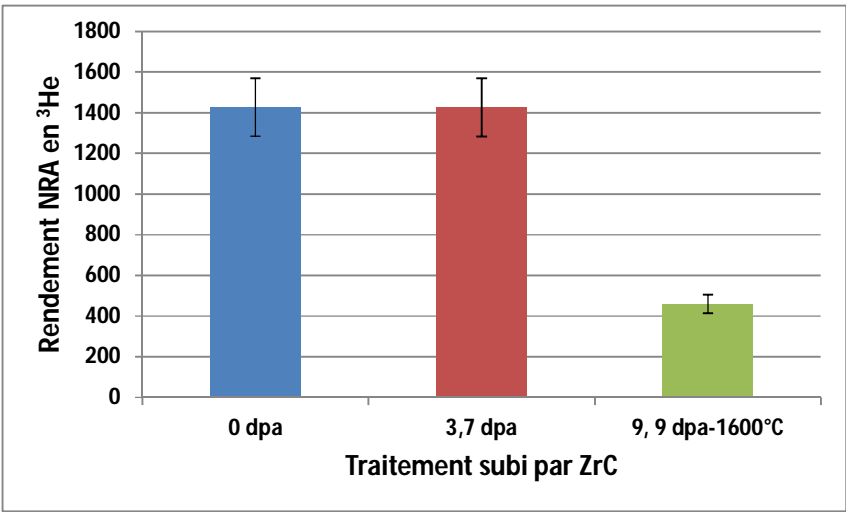
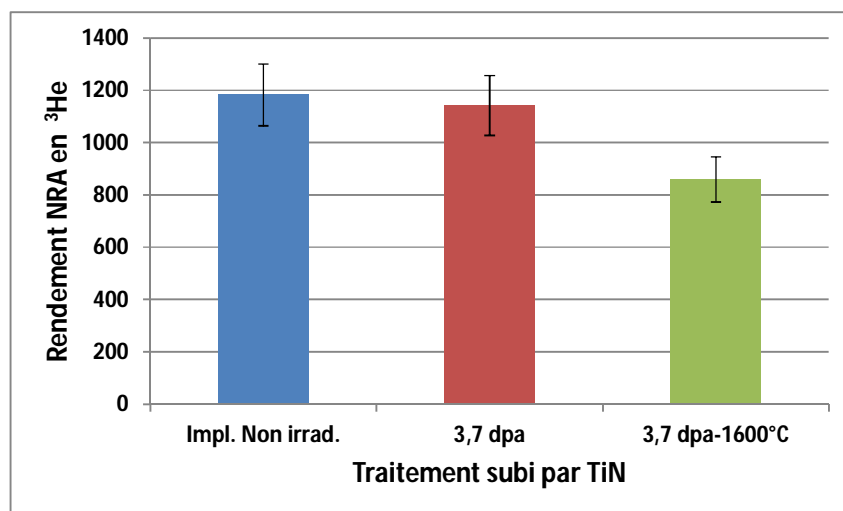


Figure 26 : Variation du rendement NRA de l'hélium-3 en fonction du traitement subi par TiN.



On peut ainsi conclure que dans le cas de matériaux non amorphisables, le recuit par perte d'énergie électronique et le pré-endommagement balistique ne jouent a priori aucun rôle sur la mobilité de l'hélium, étudiée sous l'angle d'une activation thermique.

7. Conclusions et perspectives

La capacité de rétention de l'hélium-3 dans des carbures ou nitrures de métaux de transition soumis à des traitements thermiques en conditions contrôlées croît dans l'ordre $\text{ZrC} < \text{TiC} < \text{TiN}$. Il serait intéressant de compléter cette étude pour les métaux de transition de la colonne IV en étudiant respectivement HfC , ZrN et HfN puis d'élargir le champ des recherches en direction d'autres céramiques avancées issues des colonnes V et VI du tableau périodique (V, Nb et Ta – Mo et W).

Dans le cas de matériaux non amorphisables sous irradiation aux ions, le recuit par perte d'énergie électronique ou bien le pré-endommagement balistique ne jouent a priori aucun rôle sur la mobilité de l'hélium, étudiée sous l'angle d'une activation thermique. Il conviendrait bien évidemment d'une part de répéter l'expérience de pré-endommagement à très forte fluence (plusieurs dizaines de dpa) et d'autre part de réaliser l'expérience inverse d'implantation suivie d'une irradiation en régime balistique voire d'entreprendre une expérience simultanée implantation/irradiation en mode double faisceau dans la mesure où ce type de traitement donne lieu à des résultats très « matériau-dépendant » comme en témoigne un récent article [Thomé 2013]

8. Bibliographie

- [Abram 2008] T. Abram, S. Ion, Energy Policy 36 (2008) 4323–4330.
- [Agarwal 2014-1] S. Agarwal, P. Trocellier, S. Vaubailon, S. Miro, accepté pour publication dans J. Nucl. Mater., <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2014.01.043>.
- [Agarwal 2014-2] S. Agarwal, P. Trocellier, Y. Serruys, S. Vaubailon, S. Miro, accepté pour publication dans Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 2014.
- [Allen 2008] T.R. Allen, K Sridharan, L. Tan, W.E. Windes, J.I. Cole, D.C. Crawford, G.S. Was, Nucl. Technol. 162 (2008) 342-357.
- [Berthod 2009] P. Berthod, Mater. Sci. Technol. 25 (2009) 1003-1008.

- [Bès 2010] R. Bès, N. Millard-Pinard, S. Gavarini, S. Cardinal, V. Garnier, H. Khodja, A. Malchère, P. Martin, C. Peaucelle, , Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 268 (2010) 1880–1883.
- [Bès 2013] R. Bès, C. Gaillard, N. Millard-Pinard, S. Gavarini, P. Martin, S. Cardinal, C. Esnouf, A. Malchère, A. Perrat-Mabilon, J. Nucl. Mater. 434 (2013) 56–64.
- [Bloom 2004] E.E. Bloom, S.J. Zinkle, F.W. Wiffen, J. Nucl. Mater 329–333 (2004) 12–19.
- [Bogush 2008] E. Bogusch, F. Carré, J.U. Knebel, K. Aoto, Fusion Engineering and Design 83 (2008) 936–942.
- [Bosch 1992] H. S. Bosch, G.M. Hale, Nucl. Fus. 32 (1992) 611-631.
- [Boutard 2001] J.L. Boutard, J. Phys. IV France 11 (2001) 187-201.
- [Boutard 2008] J.L. Boutard, A. Alamo, R. Lindau, M. Rieth, C. R. Physique 9 (2008) 287–302.
- [Busker 2000] G. Busker, M.A. van Huis, R.W. Grimes, A. van Veen, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B171 (2000) 528-536.
- [Chen 2000] J. Chen, P. Jung, H. Trinkaus Physical Review B 61 (2000) 12923-12932.
- [Chen 2009] C.Y. Chen, H.W. Yen, F.H. Kao, W.C. Li, C.Y. Huang, J.R. Yang, S.H. Wang, Mater. Sci. Engin. A 499 (2009) 162–166.
- [Chernikov 1990] V.N. Chernikov, H. Trinkaus, P. Jung, H. Ullmaier, Journal of Nuclear Materials 170 (1990) 31–38.
- [Chernikov 1997] V.N. Chernikov, H. Trinkaus, H. Ullmaier, Journal of Nuclear Materials 250 (1997) 103–110.
- [Clefs CEA 2012] Clefs CEA 172, Juillet – Août 2012, pp. 12 – 21.
- [Costantini 2003] J.-M. Costantini, J.-J. Grob, J. Haussy, P. Trocellier, P. Trouslard, J. Nucl. Mater. 321 (2003) 281-287.
- [Dautray 2012] R. Dautray, J. Friedel, Y. Bréchet, C. R. Physique 13 (2013) 480-518.
- [Devanathan 2009] R. Devanathan, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 267 (2009) 3017–3021.
- [Dickerson 2012] C. Dickerson, Yong Yang, T.R. Allen, J. Nucl. Mater. 424 (2012) 62–68.
- [Doriot 2005] S. Doriot, T. van den Berghe, T. Cozzika, M. Le Flem, Note Technique DMN//SRMA/LA2M/2005-2720/A.
- [Dormeval 2003] M. Domeval, P. Wident, D. Gosset, Note Technique DMN//SRMA/LA2M/2003-2593/A.
- [Egeland 2013] G.W. Egeland, J.A. Valdez, S.A. Maloy, K.J. McClellan, K.E. Sickafus, G.M. Bond, J. Nucl. Mater. 435 (2013) 77–87.
- [Evans 1996] J. H. Evans, A. van Veen, Journal of Nuclear Materials 223-237 (1996) 1179–1183. [Gavarini 2007] S. Gavarini, N. Toulhoat, C. Peaucelle, P. Martin, J. Mende, Y. Pison, H. Jaffrezic, J. Nucl. Mater. 362 (2007) 364–373.
- [Gavarini 2008] S. Gavarini, H. Jaffrezic, P. Martin, C. Peaucelle, N. Toulhoat, S. Cardinal, N. Moncoffre, C. Pichon, M. Tribet, J. Nucl. Mater. 374 (2008) 320–326.
- [Gavarini 2009] S. Gavarini, R. Bès, C. Peaucelle, P. Martin, C. Esnouf, N. Toulhoat, S. Cardinal, N. Moncoffre, A. Malchère, V. Garnier, N. Millard-Pinard, C. Guipponi, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 267 (2009) 1942–1947.
- [Gosset 2005] D. Gosset, P. Trocellier, J. Nucl. Mater. 336 (2005) 140-144.
- [Gosset 2008-1] D. Gosset, M. Dollé, D. Simeone, G. Baldinozzi, L. Thomé, J. Nucl. Mater. 373 (2008) 123–129.
- [Gosset 2008-2] D. Gosset, M. Dollé, D. Simeone, G. Baldinozzi, L. Thomé, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 266 (2008) 2801–2805.
- [Guérin 2009] Y. Guérin, G.S. Was, S.J. Zinkle, MRS Bulletin 34 (2009) 10-19.
- [Gutierrez 2011] G. Gutierrez, N. Toulhoat, N. Moncoffre, Y. Pison, A. Maître, M. Gendre, A. Perrat-Mabilon, J. Nucl. Mater. 416 (2011) 94–98.
- [Gutierrez 2012] G. Gutierrez, N. Toulhoat, N. Moncoffre, Y. Pison, N. Djourellov, A. Maître, M. Gendre, P. Nedelec, Progress in Nuclear Energy 57 (2012) 57-61.
- [Hojou 1996] K. Hojou, H. Otsu, S. Furuno, N. Sasajima, K. Izui, J. Nucl. Mater. 239 (1996) 279-283.

- [Hojou 1997] K. Hojou, H. Otsu, S. Furuno, N. Sasajima, K. Izui, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 127-128 (1997) 203-207.
- [Hojou 1999] K. Hojou, H. Otsu, S. Furuno, K.N. Kushita, K. Izui, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 148 (1999) 720-725.
- [Jayakumar 2013] T. Jayakumar, M. D. Mathew, K. Laha, Procedia Engineering 55 (2013) 259 – 270.
- [Jian Gan 2009] Jian Gan, Yong Yang, C. Dickson, T.R. Allen, J. Nucl. Mater. 389 (2009) 317–325.
- [Jones 2002] R.H. Jones, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, L.L. Snead, W.J. Weber, J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 1057–1072.
- [Katoh 2013] Y. Katoh, G. Vasudevamurthy, T. Nozawa, L.L. Snead, J. Nucl. Mater. 441 (2013) 718–742.
- [Kaletta 1983] D. Kaletta, Rad. Effects, 1983, Vol. 78, pp. 245-259
- [Kinchin 1955] G.H. Kinchin, R.S. Pease, Rep. Prog. Phys. 18 (1955) 1-51.
- [Le Flem 2005] M. Le Flem, S. Urvoy, T. Guilbert, F. Onimus, J. Pelé, Note Technique DMN//SRMA/LA2M/2005-2719/A.
- [Le Flem 2006] M. Le Flem, S. Urvoy, F. Onimus, J. Pelé, P. Wident, J. Pécégo, Note Technique DMN//SRMA/LA2M/2006-2772/A.
- [Le Flem 2011] M. Le Flem, Advanced Materials for Fuel Cladding in Sodium Fast Reactors: From Metals to Ceramics, <http://www.nr.titech.ac.jp/>, 2011.
- [Locatelli 2013] G. Locatelli, M. Mancini, N. Todeschini, Energy Policy 61(2013)1503–1520.
- [Mayer 1997] M. Mayer, 1997, Technical Report IPP 9/113.
- [Mayer 2008] M. Mayer, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 266 (2008) 1852-1857.
- [Miro 2006] S. Miro, F. Studer, J.-M. Costantini, J. Haussy, P. Trouslard, J.-J. Grob, J. Nucl. Mater. 355 (2006) 1-9.
- [Miro 2011] S. Miro, J.-M. Costantini, J. Haussy, L. Beck, S. Vaubailon, S. Pellegrino, C. Meis, J.-J. Grob, Y. Zhang, W.J. Weber, J. Nucl. Mater. 415 (2011) 5-12.
- [Morishita 2003] K. Morishita, R. Sugano, B.D. Wirth, T. Diaz de la Rubia, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B202 (2003) 76-81.
- [Murty 2010] K.L. Murty, JOM 62 (32010) 60-61.
- [Nishitani 2009] T. Nishitani et al., J. Nucl. Mater. 386–388 (2009) 405–410.
- [Pászti 1992] F. Pászti, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 66 (1992) 83-106.
- [Pellegrino 2012] S. Pellegrino, P. Trocellier, S. Miro, Y. Serruys, É. Bordas, H. Martin, N. Chaâbane, S. Vaubailon, J.P. Gallien L. Beck, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 273 (2012) 213-217.
- [Pellegrino 2013] S. Pellegrino, L. Thomé, A. Debelle, S. Miro, P. Trocellier, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 307 (2013) 294–298.
- [Pierson 1996] H.O. Pierson, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Applications, Noyes Publication, Westwood (NJ), 1996.
- [Popovich 1994] A.A. Popovich, J. Alloys Compounds 215 (1994) 169-173.
- [Roudil 2004] D. Roudil, X. Deschanel, P. Trocellier, C. Jégou, S. Peugeot, J.-M. Bart, J. Nucl. Mater. 325 (2004) 148-158.
- [Runtz 2010] J. Runtz, Note Technique CEA/DEN/DMN/SRMP 2010/21A, 2010.
- [Sharafat 2009] S. Sharafat, G.R. Odette, J. Blanchard, J. Nucl. Mater. 386–388 (2009) 896–899.
- [Simeone 2003] D. Simeone, D. Gosset, Note Technique DMN//SRMA/LA2M/2003-2564/A.
- [Smith 2002] D.L. Smith, J. Konys, T. Muroga, V. Evitkhin, J. Nucl. Mater. 307–311 (2002) 1314–1322.
- [Thomé 2013] L. Thomé, A. Debelle, F. Garrido, P. Trocellier, Y. Serruys, G. Velisa, S. Miro, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 141906.

- [Trinkauss 1983] H. Trinkaus, *Rad. Effects*, 1983, Vol. 78, pp. 189-211
- [Trinkauss 2003] H. Trinkaus, B.N. Singh, *Journal of Nuclear Materials* 323 (2003) 229–242.
- [Trocellier 2003] P. Trocellier, D. Gosset, D. Simeone, J.-M. Costantini, X. Deschanel, D. Roudil, Y. Serruys, R.I. Grynszpan, S. Saudé, M. Beauvy, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 210 (2003) 507-512.
- [Trocellier 2014-1] P. Trocellier, S. Miro, Y. Serruys, S. Vaubailon, S. Pellegrino, S. Agarwal, L. Beck, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, sous presse NIMB_Proceedings D-13-00554R2, Février 2014.
- [Trocellier 2014-2] P. Trocellier, S. Agarwal, S. Miro, *J. Nucl. Mater.* 445(2013)128-142.
- [Wirth 2011] B.D. Wirth, K. Nordlund, D.G. Whyte, D. Xu, *MRS Bulletin* 36 (2011) 216-222.
- [Tsetseris 2007] L. Tsetseris, N. Kalfagiannis, S. Logothetidis, S. T. Pantelides, *PRL* 99, 125503 (2007)
- [Ukai 1997] S. Ukai, T. Nishida, H. Okada, T. Okuda, M. Fujiwara, K. Asabe, *J. Nucl. Sci. Technol.* 34 (1997) 256-263.
- [Ukai 1999] S. Ukai, T. Yoshitake, S. Mizuta, Y. Matsudaira, S. Hagi, T. Kobayashi, *J. Nucl. Sci. Technol.* 36 (1999) 710-712.
- [US-DOE 2022] U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and Generation IV International Forum, Report GIF 002-00, 2002.
- [Wojdyr 2010] M. Wojdyr, *J. Appl. Crystal.*, 43 (2010) 1126-1128.
- [Yong Yang 2009] Yong Yang, C.A. Dickerson, T.R. Allen, *J. Nucl. Mater.* 392 (2009) 200–205.
- [Yvon 2009] P. Yvon, F. Carré, *J. Nucl. Mater.* 385 (2009) 217–222.
- [Wang 2001] Cheng-Guo Wang, Bao-Sen Qi, Yu-Jun Bai, Jun Wu, Jun-Fa Yang, *Mater. Sci. Engin.* A308 (2001) 292–294.
- [Ziegler 2011] J.-F. Ziegler. <http://srim.org/SRIM/SRIM2011.htm>.
- [Zinkle 2002] S.J. Zinkle, V.A. Skuratov, D.T. Hoelzer, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 191 (2002) 758–766.
- [Zinkle 2012-1] S.J. Zinkle, *Materials Innovation for Nuclear Optimized Systems (MINOS) Workshop Proceedings*, December 5-7, 2012, CEA – INSTN Saclay, France.
- [Zinkle 2012-2] S.J. Zinkle, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 286 (2012) 4–19.
- [Zinkle 2013] S.J. Zinkle, G.S. Was, *Acta Materialia*, 61 (2013) 735–758.