



Comportement du xénon et de l'hélium dans le carbure de silicium : applications au domaine de l'énergie nucléaire (fission et fusion)

Joffrey Baillet

► To cite this version:

Joffrey Baillet. Comportement du xénon et de l'hélium dans le carbure de silicium : applications au domaine de l'énergie nucléaire (fission et fusion). Matériaux et structures en mécanique [physics.class-ph]. Université de Lyon, 2016. Français. \langle NNT : 2016LYSE1230 \rangle . \langle tel-01484791 \rangle

HAL Id: tel-01484791

<https://theses.hal.science/tel-01484791v1>

Submitted on 7 Mar 2017

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.



HAL Authorization



N° d'ordre NNT : 2016LYSE1230

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de Physique et d'Astrophysique

Spécialité de doctorat : Physique des matériaux

Soutenue publiquement le 29/11/2016, par :
Joffrey BAILLET

Comportement du xénon et de l'hélium dans le carbure de silicium: applications au domaine de l'énergie nucléaire (fission et fusion)

Devant le jury composé de :

M.	G.	Panczer
M.	F.	Garrido
Mme.	I.	Monnet
M.	C.	Grisolia
Mme.	N.	Chaâbane
Mme.	N.	Millard-Pinard
M.	S.	Gavarini
M.	V.	Garnier

Président du jury
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directrice de thèse
Co-directeur de thèse, invité
Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE

*Peu importe la beauté de votre théorie,
Peu importe que vous soyez intelligent.
Si elle n'est pas en accord avec l'expérience, elle est fausse.*

Richard P. Feynman

*Il n'y a rien de noble à être supérieur à vos semblables.
La vraie noblesse est d'être supérieur à celui que vous avez été auparavant.*

Ernest Hemingway

Remerciements

Voici peut être l'exercice le plus difficile de la rédaction de ce manuscrit et sûrement un des passages qui sera le plus lu en entier. Il est en effet très difficile de retranscrire sur papier toute la gratitude que je peux avoir pour les différentes personnes ayant pris part à cette aventure. Je vais donc essayer d'être exhaustif mais je m'excuse par avance pour ceux que j'aurais involontairement oubliés.

En premier lieu, je tiens à rappeler que cette étude a été réalisée à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon au sein du groupe Aval du Cycle Electronucléaire. Je voudrais donc tout d'abord remercier le directeur de ce laboratoire, **Guy Chanfray**, ainsi que la directrice de ce groupe, **Nathalie Moncoffre** pour leur accueil.

Viennent ensuite mes encadrants qui m'ont supporté pendant ces trois années et qui m'ont toujours poussé à voir un petit peu plus loin que les simples évidences pointées par les résultats. Je remercie tout d'abord **Nathalie Millard-Pinard** pour la confiance qu'elle m'a accordée en acceptant la direction de cette thèse et pour ses nombreux conseils. Je remercie aussi **Stéphane Gavarini**, pour son implication dans cette thèse, pour sa volonté de toujours pousser plus loin dans les expériences ainsi que pour ses (très nombreuses) corrections dans les différentes rédactions, que ce soit cette thèse ou dans les articles.

Je remercie **Frédérico Garrido** et **Isabelle Monnet** qui, en qualité de rapporteurs, ont bien voulu accorder du temps et leur expertise à l'évaluation de ce manuscrit. Je voudrais aussi remercier **Nihed Chaâbane**, **Christian Grizolia** et **Gérard Panczer** d'avoir acceptés de faire partie de mon jury.

Je tiens aussi à remercier les personnes de l'Institut des Sciences Appliquées de Lyon avec qui j'ai pu travailler. En premier lieu je voudrais remercier **Vincent Garnier**, pour ces nombreuses et très enrichissantes discussions, notamment sur ces fameux oxydes de titane. Merci aussi pour les nombreux tests de frittage SPS, en allant même jusqu'à sacrifier des matrices pour moi ; mais ça y est, il semblerait que l'on tienne le bon bout... Un grand merci à **Sandrine Cardinal** pour sa disponibilité et son aide dans la mise en place de la DRX. Cette sortie à Boston et notamment ce chapeau « lobster » restera aussi pour moi un très grand moment...

Je tiens à remercier tout le personnel du centre Technologique des Microstructures, pour leur aide et leur encadrement dans les expériences de microscopies électroniques. Un grand merci en particulier à **Xavier Jaurand**, pour son implication et son aide. Merci aussi pour la mise en place d'expériences un peu plus exotiques comme la tomographie par les électrons.

Un grand merci aux personnes du Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière pour leur encadrement et leur aide dans les expériences de MET in-situ. En particulier, je souhaite

remercier **Cédric Baumier** et **Stéphanie Jublot-Leclerc**, pour leur implication et tout le travail qu'ils ont fourni pour que ces expériences se passent le mieux possible.

Je remercie chaleureusement tout le groupe Faisceaux d'ions de l'IPNL, pour leur implication et leur dévouement à faire marcher les différents accélérateurs malgré tous les problèmes rencontrés. En particulier, un grand merci à **Clément Bernard**, **Jean-Michel Solbes** et **Raphaël Fillol** pour le temps passé sur le 4 MV à essayer d'obtenir toutes sortes de faisceaux bizarres (« Ce serait possible d'avoir du carbone de 7,5 MeV ou des deutons de 400 keV ? »). Je remercie aussi **Anthony Duranti** pour la réalisation des implantations, notamment celles à haute fluence (En effet trois semaines d'implantation, c'est peut-être un peu long...). Merci aussi à **Romain Rapegno** pour m'avoir aidé à surmonter tous les petits bugs de la chambre multi-analyses.

Merci à tous les membres du groupe ACE pour leur accueil. Merci à **Yves Pipon** et **Nicolas Bererd** pour leur bonne humeur et leur rire communicatif. Merci aussi à **Nelly Toulhoat** et **Clotilde Gaillard** pour leur gentillesse et leur disponibilité.

Je tiens aussi à remercier les doctorants du groupe ACE. Merci à **Guillaume** (sup'air Victor pour les intimes), mon co-bureau durant ces trois ans, pour sa bonne humeur, sa motivation (surtout au volley) et pour son soutien sans faille à Roger (allez un 18^{ème} cette année). Merci aussi à **Nicolas** pour tous ces bons moments et pour m'avoir aidé à supporter Guillaume (et ce même si tu es un 418). Merci à **Lola**, je te souhaite bon courage pour cette troisième année, mais promis je te laisserai pas seule et viendrai te soutenir dans ta rédaction. Merci aussi à tous les stagiaires qui ont participé à cette étude. Merci à **Laurence** pour son sérieux et son implication, tant au travail qu'au volley (au fait je n'ai pas oublié le lapin et Bob, Myke et Bryan vont bien). Merci à **Trilce** pour sa contribution précieuse à la NRA, j'espère que ta thèse se passe bien. Merci aussi à **Luis**, mon successeur à l'IPNL, pour son travail et sa bonne humeur. Je te souhaite une bonne thèse et promis, ça n'est pas aussi terrible que ça en a l'air.

Comme on le dit, j'ai garde le meilleur pour la fin. Je remercie **Valérian** pour son soutien « à peu près » sans faille. J'approxime peut-être tout le temps (7,93 et 9,74 c'est environ égal, non ?), mais je suis quand même 15/2. Un grand merci à **mes parents** qui me soutiennent (supportent ?) depuis bientôt 28 ans. Leur aide tout au long de ma thèse et leur soutien, notamment dans la phase de relecture de ce manuscrit, ont été très précieux.

Enfin, il est dit que derrière chaque grand homme il y a une femme. Je remercie donc **Amandine**. Cette thèse n'aurait surement pas aboutie sans toi, c'est donc aussi un peu la tienne et je te la dédie.

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre des recherches menées sur les matériaux envisagés pour servir dans les réacteurs nucléaires du futur. Parmi ces matériaux, se trouve le carbure de silicium qui est envisagé comme matériau d'enrobage et de gainage du combustible dans les réacteurs à fission ou comme matériau face au plasma ou constituant les couvertures tritigènes dans les réacteurs à fusion (concept DEMO).

Des échantillons de β -SiC ont été frittés par Spark Plasma Sintering. Deux gaz rares abondamment produits en réacteur, le xénon et l'hélium, ont été implantés dans SiC à température ambiante et à plusieurs fluences ($\Phi_1^{\text{Xe}} = 5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et $\Phi_2^{\text{Xe}} = 1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ pour le xénon et $\Phi_1^{\text{He}} = 5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, $\Phi_2^{\text{He}} = 1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ et $\Phi_3^{\text{He}} = 1.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$ pour l'hélium). Les échantillons irradiés en xénon ont ensuite été recuits à différentes températures (400 °C, 700 °C et 1000 °C).

Une amorphisation complète du matériau a été observée pour toutes les fluences sauf Φ_1^{He} ($\text{dpa}_{\text{max}} = 0,2$) ainsi qu'une oxydation notable pour les plus hautes fluences. Un seuil de concentration de formation de bulles dans SiC a pu être déterminé pour l'hélium et le xénon. La coalescence de ces bulles à forte concentration s'est traduite par la formation de cloques sur la surface dans le cas de l'implantation à Φ_3^{He} . A Φ_2^{Xe} , des bulles de plusieurs centaines de nanomètres se sont formées dans la phase oxyde (SiO_2 amorphe) alors que la coalescence reste très limitée au sein de la phase SiC résiduelle (nanobulles).

Aucun relâchement des espèces implantées n'a été mesuré jusqu'à une fluence de $10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$. A Φ_3^{He} , un relâchement important d'hélium s'est produit pendant l'implantation, ce qui indique un effet de saturation dans le matériau. Après traitement thermique à 1000 °C, un relâchement conséquent du xénon contenu initialement dans la phase oxyde a été mesuré alors que le xénon contenu dans la phase SiC semble mieux retenu.

Abstract

This work is part of studies on the proposed materials to be used in future nuclear reactors. Among these materials is silicon carbide, which could be used as a cladding or coating material for the fuel in fission reactors, or as a constituent of plasma facing component or breeding blankets in fusion reactors (DEMO concept).

β -SiC samples were synthesized by spark plasma sintering. Two rare gases abundantly produced in reactor, xenon and helium, were implanted in SiC at room temperature and at several fluences ($\Phi_1^{\text{Xe}} = 5.10^{15}$ at.cm⁻² and $\Phi_2^{\text{Xe}} = 1.10^{17}$ at.cm⁻² for xenon, $\Phi_1^{\text{He}} = 5.10^{15}$ at.cm⁻², $\Phi_2^{\text{He}} = 1.10^{17}$ at.cm⁻² and $\Phi_3^{\text{He}} = 1.10^{18}$ at.cm⁻² for helium). Xenon irradiated samples were then annealed for two hours at different temperatures (400 °C, 700 °C and 1000 °C).

A complete amorphization of the material is observed for all fluences except for Φ_1^{He} (maximum dpa level ≈ 0.2). A significant oxidation is observed for the highest fluences. A threshold concentration for bubble formation has been determined for both species. Bubble coalescence at high concentration results in the surface blistering at Φ_3^{He} . Bubbles of several hundred nanometers were formed in the oxide phase (SiO₂) after irradiation at Φ_2^{Xe} , while remaining SiC islands are less subject to coalescence (nanometric bubbles).

No gas release could be demonstrated up to a fluence of 10^{17} at.cm⁻². For $\Phi_3^{\text{He}} = 10^{18}$ at.cm⁻², a significant helium release occurs that could indicate a saturation effect within the material. During thermal treatment at 1000 °C, xenon is retained by carbide phase and highly released by oxide phase.

Table des matières

Remerciements.....	7
Résumé	9
Abstract	10
Table des matières	11
Introduction	17
Chapitre 1 : Contexte de l'étude et démarche expérimentale	21
1) Les réacteurs nucléaires	23
1.1. Les réacteurs à fission de génération I, II et III	23
1.2. Les réacteurs de génération IV	25
1.3. Les réacteurs à fusion	32
1.4. Les céramiques réfractaires pour les réacteurs nucléaires	35
2) Le carbure de silicium	36
2.1. Propriétés générales.....	36
2.1.1. Propriétés structurales	37
2.1.2. Propriétés mécaniques	40
2.1.3. Propriétés thermiques	43
2.1.3.1. Dilatation thermique	43
2.1.3.2. Conductivité thermique	44
2.1.4. Propriétés électriques.....	46
2.2. Résistance à l'irradiation	47
2.2.1. Irradiations à température ambiante	48
2.2.2. Irradiations en température.....	49
2.2.3. Guérison du SiC à haute température	50

2.3. Comportement des gaz rares dans SiC	51
2.3.1. Comportement du xénon	51
2.3.2. Comportement de l'hélium.....	52
2.3.3. Comportement des autres gaz rares	53
2.4. Résistance à l'oxydation.....	54
2.5. Le SiC dans les réacteurs nucléaires	57
2.5.1. SiC dans les réacteurs à fission de génération II et III	57
2.5.2. SiC dans les réacteurs à fission de génération IV	60
2.5.3. Les réacteurs à fusion	65
2.6. Autres applications du SiC	67
2.7. Comparaison avec les propriétés d'une autre céramique : le carbure de titane (TiC)	69
3) Démarche expérimentale	72
Bibliographie chapitre 1	74
Chapitre 2 : Protocole expérimental et méthodes d'analyses.....	89
1) Synthèse de nano-poudre de SiC par pyrolyse laser	91
2) Préparation des échantillons	93
2.1. Frittage par Spark Plasma Sintering.....	93
2.2. Préparation de la surface	95
2.3. Traitement thermique de guérison.....	95
3) Implantations ioniques	96
4) Traitements thermiques	99
5) Techniques d'analyses	100
5.1. Mesures de densité	100
5.2. Microscopie électronique	101

5.2.1. Microscopie Electronique à Balayage	101
5.2.2. Microscopie Electronique en Transmission	105
5.2.2.1. Généralités.....	105
5.2.2.2. Préparation des lames minces.....	106
5.2.2.3. MET champ clair et MET haute résolution	107
5.2.2.4. Diffraction	108
5.2.2.5. Scanning Transmission Electron Microscopy	111
5.3. Analyses par faisceau d'ions	112
5.3.1. Rutherford Backscattering Spectrometry	113
5.3.2. Nuclear Reaction Analysis (NRA)	115
5.3.2.1. Réaction ^3He (d, p) α	116
5.3.2.2. Nuclear Backscattering Spectrometry	118
5.4. Diffraction des rayons X	119
6) Protocole expérimental et techniques d'analyses appliqués à TiC	121
6.1. Nano-poudre de TiC initiale.....	121
6.2. Synthèse des échantillons par SPS	121
6.3. Implantations ioniques	122
6.4. Analyses NRA des échantillons de TiC implantés en hélium	124
Bibliographie chapitre 2	126
Chapitre 3 : Irradiations en xénon à température ambiante	129
1) Caractérisation des échantillons vierges	130
1.1. Etat de surface	130
1.2. Microstructure	130
1.3. Masse volumique.....	132

1.4. Composition initiale	132
1.5. Structure cristalline.....	134
1.5.1. Analyse par diffraction des électrons	134
1.5.2. Analyse par diffraction des rayons X	135
2) Irradiations en xénon.....	135
2.1. Evolution morphologique et structurale du SiC	135
2.2. Composition de la zone implantée	141
2.2.1. Distribution des éléments dans la zone implantée.....	141
2.2.2. Profils élémentaires	145
2.2.2.1. Silicium, carbone et oxygène	145
2.2.2.2. Profils en xénon.....	147
Bibliographie chapitre 3	149
Chapitre 4 : Traitements thermiques des échantillons irradiés en xénon.....	151
1) Caractérisation de l'échantillon irradié à Φ_1^{Xe}.....	152
1.1. Evolution morphologique et structurale	152
1.2. Evolution de la composition chimique	154
1.2.1. Profils élémentaires en silicium, carbone et oxygène.....	155
1.2.2. Profils en xénon.....	155
2) Caractérisation de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe}.....	156
2.1. Evolution morphologique et structurale	156
2.2. Evolution de la composition chimique	163
2.2.1. Distribution des éléments dans la zone irradiée	163
2.2.2. Profils en profondeur.....	165
2.2.2.1. Carbone, silicium et oxygène	165

2.2.2.2. Profils en xénon.....	166
Bibliographie chapitre 4	168
Chapitre 5 : Irradiations en hélium à température ambiante.....	169
1) Evolutions morphologiques et structurales	170
2) Evolution de la composition chimique.....	176
2.1. Cartographies élémentaires	176
2.2. Profils élémentaires	179
2.2.1. Profils en silicium, carbone et oxygène.....	179
2.2.2. Profils en hélium	182
2.2.2.1. Profils déduits de la déplétion en silicium et en carbone.....	182
2.2.2.2. Dosage de l'hélium par NRA	186
Bibliographie chapitre 5	188
Chapitre 6 : Discussion générale.....	189
1) Xénon à température ambiante	190
2) Xénon à haute température.....	193
3) Hélium versus xénon à température ambiante.....	195
4) SiC versus TiC	198
Bibliographie chapitre 6	202
Conclusion et perspectives.....	203
Annexe A : Spectres expérimentaux	207
Annexe B : Dosage de l'hélium par Mi-ERDA	213
Liste des figures	217
Liste des tableaux	225

Introduction

Le contexte énergétique actuel est caractérisé par une demande croissante en énergie, notamment par les pays en développement. Cette énergie doit pouvoir être produite au meilleur coût tout en limitant les rejets de gaz à effet de serre. L'industrialisation et le développement des pays émergents comme la Chine ou l'Inde pourraient ainsi entraîner une multiplication par 3 à 4 de la demande énergétique mondiale d'ici 2050. Afin de répondre à cette augmentation de la demande, plusieurs pistes sont envisagées, et en particulier le développement de nouveaux réacteurs nucléaires plus sûrs et présentant un rendement supérieur.

En effet, le nucléaire permettrait de produire de grande quantité d'énergie à un coût raisonnable, tout en ne rejetant pas de gaz à effet de serre. Cependant, l'industrie nucléaire rencontre à l'heure actuelle deux problèmes majeurs. Tout d'abord, l'utilisation non optimisée des ressources naturelles en uranium pose la question de la viabilité de cette énergie à long terme. En effet les réacteurs actuellement en fonctionnement consomment uniquement l'isotope 235 de l'uranium, qui ne représente que 0,7% de l'uranium naturel. De plus, les accidents des centrales de Tchernobyl et de Fukushima Daiichi posent de manière accrue la question de la sûreté dans les réacteurs nucléaires.

Afin de répondre à ces exigences en matière d'utilisation des ressources et de sûreté, le développement de nouvelles générations de réacteurs est à l'étude à l'échelle internationale. Ainsi la troisième génération de réacteurs à fission, représentée notamment par l'EPR (European Pressurized Reactor) est actuellement en cours d'installation de par le monde. Le fonctionnement de cette génération est très proche d'un point de vue technologique de celui des réacteurs actuels (2^{ème} génération). Les principales innovations présentes sur ces réacteurs répondent au critère de l'amélioration de la sûreté.

L'augmentation des rendements et l'optimisation des ressources supposent un saut technologique important symbolisé par le passage à la génération IV. L'étude à grande échelle de ces réacteurs du futur a été décidée lors du forum génération IV en 2000 réunissant la plupart des grands pays utilisant l'énergie nucléaire. Six grands types de réacteurs sont actuellement en développement, la plupart utilisant un spectre neutronique rapide. L'utilisation de neutrons rapides présente l'avantage de consommer l'uranium 238 (en formant par capture neutronique du plutonium 239 fissile) et non plus uniquement l'uranium 235 comme dans les réacteurs actuels. De plus, les neutrons rapides doivent permettre de recycler les actinides mineurs (neptunium, américium, curium) et ainsi réduire la dangerosité des déchets ultimes. Enfin, ces réacteurs présentent des températures de fonctionnement très élevées, ce qui permettrait d'augmenter leur rendement énergétique. Bien entendu, ces paramètres de fonctionnement vont de pair avec une augmentation des contraintes exercées sur les matériaux

constitutifs de l'assemblage combustible, qui seront soumis à des conditions de température et d'irradiation plus sévères que celles rencontrées dans les réacteurs actuels.

Les matériaux de structure et le combustible lui-même devront donc être capables de résister à des températures pouvant aller jusqu'à 1000 °C (voire plus dans certains concepts ou en conditions incidentelles/accidentelles) et à des endommagements pouvant aller jusqu'à 200 déplacements par atome (dpa) sur la durée d'un cycle. Actuellement, dans les réacteurs à eau pressurisée (REP), le combustible UO_2 et les gaines en alliages de zirconium permettent une bonne tenue de l'assemblage dans les conditions normales de fonctionnement. En conditions incidentelles ou accidentelles, l'augmentation de la température et le phénomène d'oxydation peuvent conduire à une dégradation notable des gaines. C'est notamment ce qui s'est produit lors de l'accident de Fukushima, où l'absence de refroidissement a provoqué une augmentation de la température et une oxydation massive des gaines de Zircaloy. L'oxydation du Zircaloy a conduit à la production d'hydrogène responsable de l'explosion des réacteurs 1, 2 et 3. Réduire la réactivité des matériaux dans ces conditions extrêmes est un enjeu majeur pour limiter/ralentir au maximum ce type de sur-accident.

Parmi les matériaux envisagés pour servir dans les réacteurs de génération IV, voire pour améliorer la sûreté dans les réacteurs actuels, se trouvent certaines céramiques très réfractaires et résistantes à l'irradiation et à l'oxydation. Une de ces céramiques est le carbure de silicium dont les propriétés font l'objet de nombreuses études en vue d'une utilisation dans divers domaines depuis plusieurs années (aéronautique, microélectronique, aérospatiale, ...). Le SiC est également un matériau envisagé pour être utilisé dans les réacteurs à fusion et notamment dans le projet DEMO. L'utilisation du SiC en réacteur sous forme de composite ou de dépôt permettrait notamment de limiter le relâchement en espèces radioactives (barrière de diffusion des radioéléments), tout en limitant le risque d'oxydation à haute température. Parmi les espèces formées dans le cœur du réacteur et de nature à nuire à l'intégrité des matériaux qui le constituent se trouvent deux gaz rares : le xénon et l'hélium. Le xénon est un produit de fission créé en grande quantité dans les réacteurs nucléaires (dans plus de 6% des fissions). L'hélium est lui produit dans les réacteurs à fission par la désintégration des actinides (émetteurs α), par les réactions nucléaires de type (n, α) et par les fissions ternaires. A noter que l'hélium est aussi produit en grande quantité dans les concepts de réacteurs à fusion (par transmutation induite par les neutrons ou comme produit de la réaction de fusion).

L'étude du comportement de ces gaz dans les matériaux de structure est essentielle pour assurer la sûreté des réacteurs car leur présence dans ces matériaux peut fortement dégrader leurs propriétés mécaniques et thermiques. En effet, la présence de xénon et d'hélium à forte concentration peut entraîner la formation de bulles, le gonflement et la fissuration du matériau.

C'est dans ce contexte que se place ce travail de thèse qui vise à soumettre le matériau SiC à des conditions extrêmes d'irradiations au moyen d'accélérateurs de particules. De l'hélium et du

xénon ont été introduit dans le matériau par implantation ionique dans des conditions contrôlées. Des analyses ont ensuite été réalisées afin d'étudier d'une part le comportement de l'espèce implantée elle-même, et d'autre part, la réponse du carbure de silicium vis-à-vis des dégâts générés par l'irradiation.

Ce manuscrit s'articulera autour de six chapitres. Le premier chapitre se focalisera sur le contexte général et les enjeux de cette étude au travers notamment de la description des différentes générations de réacteurs. Une présentation des principales propriétés du carbure de silicium sera également effectuée. Le protocole expérimental suivi au cours de cette étude sera exposé à la fin de ce chapitre.

Le deuxième chapitre se concentrera sur la description des différentes techniques expérimentales et méthodes d'analyses utilisées au cours de cette thèse. La méthode de synthèse des échantillons frittés sera détaillée ainsi que les conditions d'implantation en xénon et en hélium.

Les principaux résultats obtenus lors des implantations en xénon à température ambiante seront présentés dans le chapitre 3. Une première partie sera consacrée à la caractérisation des échantillons vierges. Le comportement du xénon ainsi que la réponse du SiC à ces irradiations seront ensuite détaillés en fonction de la fluence d'implantation.

Le quatrième chapitre sera centré sur l'effet de divers traitements thermiques sur le comportement des échantillons préalablement irradiés en xénon à température ambiante. L'évolution morphologique, structurale et de la composition chimique des échantillons sera étudiée. La capacité de rétention du SiC vis-à-vis du xénon sera aussi déterminée.

L'impact d'une irradiation en hélium à température ambiante pour différentes fluences sera traité dans le chapitre 5. Les modifications observées après ces irradiations seront exposées. Les profils d'hélium déterminés par des analyses par faisceau d'ions seront présentés en corrélation avec les observations structurales réalisées.

Une discussion générale portant sur les différents résultats obtenus lors de cette thèse sera proposée dans le chapitre 6. Les différences de comportement entre le xénon et l'hélium y seront discutées. Des modèles schématiques seront présentés afin d'expliquer les mécanismes mis en jeu. Une comparaison avec une autre céramique réfractaire envisagée pour une utilisation en réacteur, le carbure de titane, sera effectuée.

Enfin, ce manuscrit s'achèvera par la présentation de différentes perspectives de travail pouvant venir compléter cette étude.

Chapitre 1 : Contexte de l'étude et démarche expérimentale

Ce chapitre a pour objectif de présenter le contexte de l'étude et se décomposera en trois grandes parties. La première partie se focalisera sur l'historique du nucléaire ainsi que sur la présentation des différentes générations de réacteurs avec leurs caractéristiques principales, notamment sur le plan des matériaux mis en œuvre. La deuxième partie détaillera les principales propriétés du carbure de silicium, notamment celles qui rendent ce matériau intéressant pour une utilisation en milieu nucléaire. Enfin la dernière partie présentera les objectifs de l'étude et la démarche expérimentale suivie lors de cette thèse.

Table des matières chapitre 1

1) Les réacteurs nucléaires	23
1.1. Les réacteurs à fission de génération I, II et III	23
1.2. Les réacteurs de génération IV	25
1.3. Les réacteurs à fusion	32
1.4. Les céramiques réfractaires pour les réacteurs nucléaires	35
2) Le carbure de silicium	36
2.1. Propriétés générales.....	36
2.1.1. Propriétés structurales	37
2.1.2. Propriétés mécaniques	40
2.1.3. Propriétés thermiques	43
2.1.3.1. Dilatation thermique.....	43
2.1.3.2. Conductivité thermique	44
2.1.4. Propriétés électriques.....	46
2.2. Résistance à l'irradiation	47
2.2.1. Irradiations à température ambiante	48
2.2.2. Irradiations en température.....	49
2.2.3. Guérison du SiC à haute température.....	50

2.3. Comportement des gaz rares dans SiC	51
2.3.1. Comportement du xénon	51
2.3.2. Comportement de l'hélium.....	52
2.3.3. Comportement des autres gaz rares	53
2.4. Résistance à l'oxydation.....	54
2.5. Le SiC dans les réacteurs nucléaires	57
2.5.1. SiC dans les réacteurs à fission de génération II et III	57
2.5.2. SiC dans les réacteurs à fission de génération IV	60
2.5.3. Les réacteurs à fusion	65
2.6. Autres applications du SiC	67
2.7. Comparaison avec les propriétés d'une autre céramique : le carbure de titane (TiC)	69
3) Démarche expérimentale	72
Bibliographie chapitre 1	74

1) Les réacteurs nucléaires

1.1. Les réacteurs à fission de génération I, II et III

La toute première pile atomique à avoir maintenu une réaction nucléaire en chaîne était CP-1, construite à Chicago en 1942. Cette pile avait une puissance nulle et ne servait que pour l'étude de la réaction de fission. Cependant, l'intérêt d'utiliser l'énergie nucléaire afin de produire de l'électricité s'est rapidement développé. La possibilité de produire une grande quantité d'énergie sans consommer de combustible fossile (pétrole, gaz, charbon...) a entraîné la construction de nombreux prototypes de réacteurs durant les années 50-60. Depuis, plusieurs générations de réacteurs nucléaires se sont développées en France et dans le monde (Fig. 1.1).

Au début des années 50, la France se lance dans la construction de réacteurs **de type UNGG** (Uranium Naturel Graphite Gaz). Ces réacteurs utilisaient un combustible sous forme d'uranium naturel métallique, un modérateur graphite afin de ralentir les neutrons et du CO₂ comme fluide caloporteur, permettant de refroidir le cœur et d'actionner les turbines des groupes turboalternateurs afin de produire de l'électricité. Cette première génération de réacteurs a permis de mettre en évidence les avantages et les rendements potentiels de la filière nucléaire.

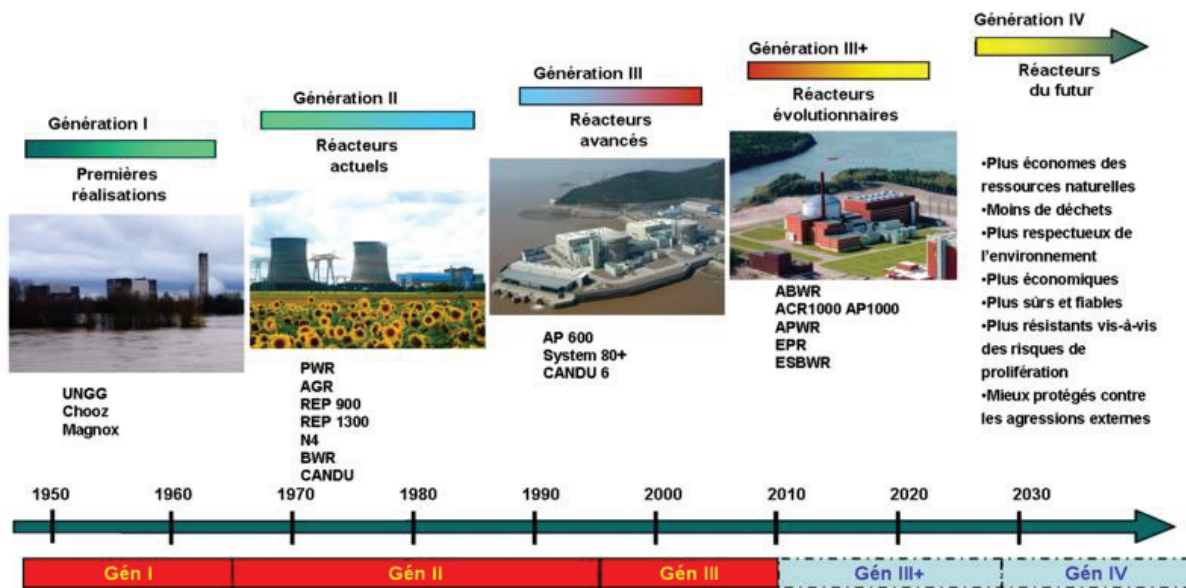


Fig. 1.1: Evolution des réacteurs du parc électronucléaire en fonction du temps [1].

A la suite de la crise pétrolière des années 70, l'utilisation du nucléaire comme source d'énergie devient un choix pour de nombreux pays ne disposant pas d'importantes ressources en énergie fossile. Ce fut le cas en France, où il fut décidé en 1973 d'orienter la production d'énergie sur le nucléaire afin d'obtenir l'indépendance énergétique du pays à un coût raisonnable. Les années 70 voient donc le développement d'une nouvelle génération de réacteurs nucléaires, en rupture

technologique avec la précédente. La plupart des réacteurs de deuxième génération sont **des REP** (Réacteur à Eau Pressurisée). Ils représentent en effet 63% des réacteurs installés dans le monde et 100% du parc électronucléaire français actuel. Ces réacteurs utilisent de l'eau légère sous pression comme modérateur et comme caloporteur. L'utilisation d'eau légère oblige cependant l'enrichissement du combustible à environ 5% en uranium 235 (en comparaison l'uranium naturel ne contient que 0,7% d' ^{235}U). L'eau du circuit primaire est maintenue liquide à haute pression (15,5 MPa) et à haute température (environ 310 °C) afin d'augmenter le rendement énergétique des centrales. Le circuit primaire échange sa chaleur à un circuit secondaire, où l'eau est vaporisée. Cette vapeur va actionner les turbines des groupes turbo-alternateurs afin de produire de l'électricité. Trois autres types de réacteurs forment le reste de la génération II. Il s'agit des Réacteurs à Eau Bouillante ou REB (19%), des réacteurs à eau lourde pressurisée ou PHWR pour Pressurized Heavy Water Reactor (11%) et des réacteurs de grande puissance à tube de force (RBMK) qui représentent 4% des réacteurs. **Les REB** fonctionnent sur le même principe que les REP, sauf que la vaporisation de l'eau se fait directement dans le cœur du réacteur. Il n'y a ainsi qu'un circuit d'eau ce qui permet de gagner en rendement. Le principal inconvénient de ces réacteurs est la contamination des turbines par l'eau radioactive provenant du cœur et une potentielle contamination des installations de production d'électricité en cas de rupture du circuit primaire. Ces derniers réacteurs sont majoritairement présents aux Etats-Unis et au Japon. **Les réacteurs PHWR** sont en grande partie construits au Canada (réacteurs CANDU) et en Inde. Ils fonctionnent comme des REP où de l'eau lourde joue le rôle du modérateur et du caloporteur. L'eau lourde absorbant moins les neutrons que l'eau légère, ces réacteurs peuvent utiliser de l'uranium naturel et ne nécessitent donc pas une très coûteuse étape d'enrichissement du combustible. Enfin, **les RBMK** sont des réacteurs soviétiques puis russes. Ils sont uniquement présents en Russie, car les pays occidentaux les considèrent comme peu fiables. Ce sont des réacteurs à eau bouillante modérés par du graphite et sont malheureusement connus pour être à l'origine de la catastrophe de Tchernobyl.

La troisième génération est en cours de construction, notamment en France à Flamanville. Cette nouvelle génération est dans la continuité technologique des réacteurs de la génération précédente, les grandes améliorations étant au niveau de la rentabilité économique et de la sûreté, notamment avec la redondance des systèmes de sécurité et la mise en place de systèmes passifs. Cette volonté d'améliorer la sûreté répond notamment aux accidents des centrales de Three Mile Island (1979) et Tchernobyl (1986). Ces préoccupations autour de la sûreté des réacteurs se sont encore accrues avec l'accident de Fukushima (2011). Parmi les réacteurs de cette génération se trouvent, entre autres, **l'EPR** (European Pressurized Reactor), le **CANDU 6** canadien ou **l'ABWR** (Advanced Boiling Water Reactor) japonais.

Cependant, le faible taux d'utilisation de l'uranium naturel au sein du réacteur, ainsi que le début d'épuisement des ressources en uranium ont forcé les gouvernements et les chercheurs à envisager de nouveaux types de réacteurs. Il s'agit de la génération IV décrite ci-après. En parallèle du

développement des réacteurs de quatrième génération, un autre type de réacteurs est aussi à l'étude, mettant à profit la réaction de fusion d'un noyau de deutérium et d'un noyau de tritium. Cette réaction permettrait de fournir une plus grande puissance pour une consommation plus faible en combustible tout en ne produisant que peu de déchets radioactifs (sous la forme de produits d'activation uniquement). Un prototype international reposant sur le principe du confinement magnétique est actuellement en construction en France, il s'agit du projet ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor).

1.2. Les réacteurs de génération IV

Cette nouvelle génération de réacteurs a été envisagée lors du forum international de génération IV (GEN IV ou GIF). Ce forum a été créé en 2000 à l'initiative du *Department Of Energy* des Etats-Unis (DOE), dans le but de partager les différentes visions des réacteurs nucléaires du futur et ainsi d'assurer le développement technologique nécessaire pour la réalisation de ces projets. Ce forum compte actuellement treize membres (Afrique du Sud, Argentine, Brésil, Canada, Chine, Etats-Unis, Communauté européenne de l'énergie atomique (Euratom), France, Japon, Corée du Sud, Royaume-Uni, Russie, Suisse). Ces derniers se sont engagés dans un programme de développement de ces réacteurs du futur. Pour cela, six grands concepts ont été retenus (Fig. 1.2): le GFR (Gas-cooled Fast Reactor), le SFR (Sodium-cooled Fast Reactor), le LFR (Lead-cooled Fast Reactor), le VHTR (Very High Temperature Reactor), le SCWR (Super Critical Water Reactor) et enfin le MSR (Molten Salt Reactor). Le principe de fonctionnement de ces réacteurs est détaillé ci-dessous et leurs principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 1.1.

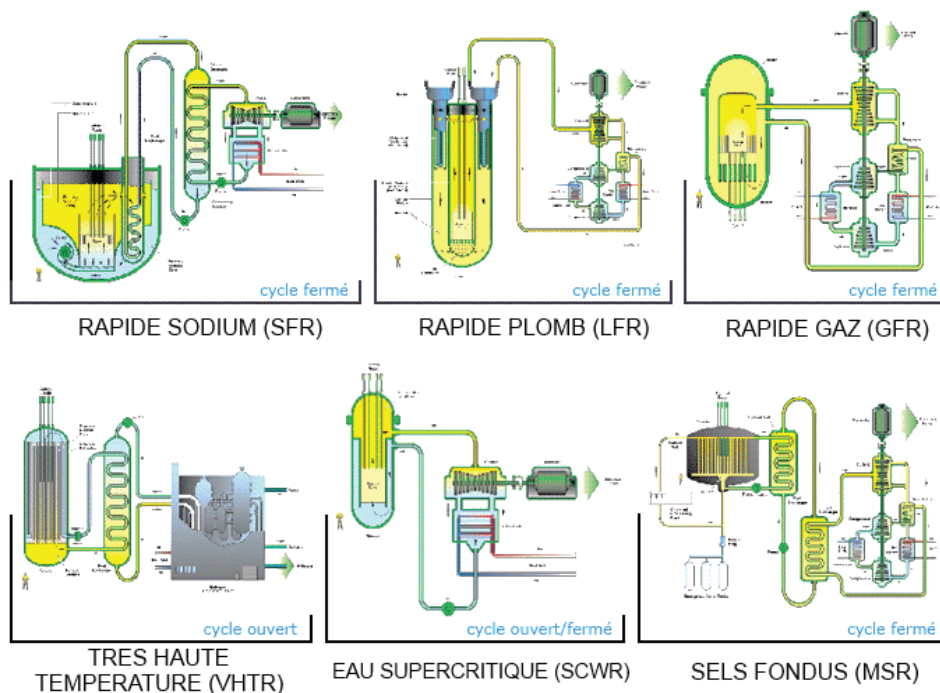


Fig. 1.2: Schéma des six concepts retenus pour la quatrième génération de réacteurs nucléaires [2].

Ces concepts sont ambitieux et doivent respecter un cahier des charges très strict. En effet, la sûreté doit être au moins équivalente à celle des réacteurs de génération III. Une autre préoccupation majeure est l'optimisation de l'utilisation des ressources en uranium. Pour cela, ces réacteurs doivent être ré- ou surgénérateurs c'est-à-dire qu'ils produisent autant ou plus de matière fissile qu'ils n'en consomment. Ils peuvent aussi faire de la cogénération (réutilisation de la chaleur résiduelle pour des applications industrielles). Dans la plupart des concepts envisagés, un spectre neutronique rapide avec des neutrons de quelques MeV est utilisé. Cela permet une utilisation accrue de l'uranium et le recyclage des actinides mineurs. Ce recyclage va permettre notamment de réduire les quantités de déchets HAVL (Haute Activité Vie longue) en sortie de réacteur. Enfin, ces réacteurs doivent limiter tous risques de prolifération nucléaire, en consommant les stocks de plutonium présents.

Le concept GFR est un concept de réacteur à neutrons rapides et à haute température refroidi par de l'hélium à haute pression. Il permet un recyclage des actinides tout en étant surgénérateur. Les cycles de production d'électricité prévoient de plus un rendement énergétique de 48% ce qui est très élevé par rapport aux réacteurs actuels (environ 30%).

Le combustible envisagé pour le GFR est le carbure d'uranium/plutonium qui présente l'avantage, de par sa densité, de pouvoir contenir d'avantage de matière fissile que le MOx utilisé actuellement en REP (Mixed Oxide : combustible composé de dioxyde de plutonium et de dioxyde d'uranium ((U,Pu)O₂)). De plus, sa conductivité thermique à haute température est également bien supérieure à celle du MOx, ce qui est un atout au regard des hautes températures pouvant régner au cœur d'un GFR (comprises entre 600 °C et 1200 °C). L'utilisation de l'hélium comme caloporteur présente l'avantage de faciliter la maintenance et les réparations du système du fait de sa transparence et de sa non réactivité chimique. Cependant, l'hélium est un moins bon caloporteur que l'eau ou le sodium par exemple. Cela nécessite donc une plus grande quantité d'hélium dans le cœur afin d'évacuer efficacement la chaleur des réactions de fission. Il faut aussi concevoir des enceintes permettant une évacuation efficace de la chaleur résiduelle du réacteur en cas de perte de l'hélium du circuit primaire.

Les matériaux de l'assemblage vont être soumis à de fortes températures ainsi qu'à de fortes doses d'irradiation d'environ 100 déplacements par atome (ou dpa).

Le GFR est un type de réacteur dérivé des développements sur les VHTR. En effet, ces deux types de réacteurs utilisent un caloporteur gaz, mais le GFR est prévu pour fonctionner à une température plus basse que le VHTR et avec un spectre neutronique rapide. Un prototype européen nommé ALLEGRO est actuellement en développement, notamment par le CEA. Ce sera un réacteur à neutrons rapides refroidi par un circuit d'hélium à 7 MPa avec une puissance de 75 MWth [3]. Ce prototype doit servir à qualifier le fonctionnement d'un GFR en vue de la construction d'un premier

réacteur de puissance en Europe, le GFR 2400, avec une puissance de 2400 MWth [4]. Les premières études prévoient le déploiement de ces réacteurs aux alentours de 2040 [5].

Le SFR est un réacteur à neutrons rapides avec un cycle du combustible fermé permettant d'éviter l'étape d'enrichissement du combustible en uranium 235 et de recycler les actinides mineurs (américium, curium et neptunium) [1]. Le combustible prévu est en général du MOx; l'utilisation de carbure mixte ou de nitrure mixte (par exemple UPuC) étant aussi envisagée. La température de fonctionnement du cœur est comprise entre 390 °C et 700 °C. Ce réacteur est refroidi au sodium liquide. Ce dernier présente une bonne conductivité thermique, ce qui permet une forte densité de puissance avec un faible volume de caloporteur. Le sodium liquide a aussi été choisi car il ne thermalise pas les neutrons. De plus, sa grande inertie thermique protège le cœur contre une fusion potentielle en cas d'accident grave. L'absence d'oxygène dans le circuit primaire permet aussi de limiter la corrosion des matériaux de cœur. Cependant, un des inconvénients majeurs de l'utilisation de sodium est sa grande réactivité avec l'air et l'eau pouvant provoquer des feux de sodium en cas de fuite. Ainsi dans les SFR, le sodium du circuit primaire n'échange pas directement sa chaleur avec l'eau du circuit de production d'électricité. Il échange sa chaleur avec un circuit de sodium intermédiaire grâce à des échangeurs sodium-sodium afin de limiter les risques de dispersion de matière radioactive en cas de rupture d'une conduite dans les échangeurs de chaleur. Autre inconvénient, la température et l'opacité du sodium rendent très difficile la maintenance et l'accessibilité du cœur (le sodium doit être maintenu à une température minimale de 120 °C afin d'éviter toute solidification). Le pouvoir corrosif du sodium sur les matériaux actuels est aussi à prendre en compte pour le développement de ce type de réacteur.

Les matériaux de gainage du combustible subiront de fortes températures et une forte irradiation avec des doses prévues de 150 à 200 dpa.

Deux types de réacteurs SFR sont actuellement en développement : le type intégré (suivant une architecture similaire aux réacteurs Phénix, Superphénix, PFR (Prototype Fast Reactor) ou BN-350 [6]) où le sodium du circuit primaire, potentiellement radioactif, est confiné à l'intérieur de la cuve. Les échangeurs intermédiaires permettant l'échange de chaleur avec le circuit secondaire de refroidissement de sodium ainsi que les pompes permettant la circulation du sodium primaire sont aussi immergés dans la cuve. Plusieurs réacteurs de ce type sont actuellement en fonctionnement : les réacteurs BN-600 et BN-800 [6] dans la centrale de Beloïarsk en Russie et le CEFR (China Experimental Fast Reactor) construit au sein de l'Institut chinois de l'énergie atomique près de Pékin [6, 7]. Plusieurs autres réacteurs intégrés sont à l'étude à travers le monde. Un prototype français de réacteur au sodium est notamment en cours de développement par le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives). Il s'agit du réacteur ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) [6, 8] avec une puissance de 600 MWe et dont la

construction devrait commencer vers 2020 dans le centre du CEA Marcoule. Un autre réacteur, le BN-1200, est aussi en développement en Russie. Il s'agit d'une évolution directe des réacteurs BN-600 et BN-800 avec une puissance augmentée de 1200 MWe et une amélioration de la sûreté pour se conformer aux exigences des réacteurs de génération IV [6, 9].

Le deuxième concept est le concept à boucles (comme les réacteurs Joyo, Monju [6] ou Rapsodie [10]) dans lequel le sodium primaire circule dans des boucles reliant une cuve principale à d'autres cuves où sont implantés les gros composants (pompes, échangeurs de chaleur...). Un seul réacteur à boucle est en fonctionnement à l'heure actuelle. Il s'agit du FBTR (Fast Breeder Test Reactor) construit à Kalpakkam en Inde [6, 11]. Cependant, un second réacteur plus puissant est aussi en construction à Kalpakkam, le PFBR (Prototype Fast Breeder Reactor) de 500 MWe [6, 12].

Le LFR est un réacteur à neutrons rapides, refroidi au plomb et à cycle du combustible fermé permettant une utilisation optimale de l'uranium. Le combustible envisagé est de type nitrure qui présente, de même que les carbures, la faculté d'accroître fortement la densité de matière fissile par rapport aux combustibles à base d'oxyde. Les températures régnant au cœur du combustible seront comprises entre 350 °C et 480 °C. Cependant, un des inconvénients de ce type de combustible est de produire, sous flux neutronique, du carbone 14 par la réaction de capture neutronique $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + p$.

Le caloporteur utilisé est du plomb liquide ou un alliage eutectique plomb-bismuth liquide (44,5% de plomb et 55,5% de bismuth) présentant une bonne conductivité thermique. Le principal avantage de ces caloporteurs par rapport au sodium est leur faible réactivité chimique vis-à-vis de l'air et de l'eau. Ils présentent de plus une importante inertie thermique. Cependant, de nombreux points restent à étudier, comme le développement du combustible nitrure [13], la corrosion des matériaux de structure par le plomb et le bismuth ainsi que les risques liés à la forte densité du caloporteur, notamment en cas de séisme. Concernant la maintenance, la difficulté d'inspecter les structures est accrue par rapport au sodium à cause de la température de solidification du plomb (~ 330 °C). Cette difficulté lors de l'inspection peut être réduite dans le cas d'une utilisation d'un alliage plomb-bismuth, sa température de solidification étant de 123,5 °C. On se retrouve alors avec les mêmes problèmes que pour l'inspection d'un SFR (opacité, corrosion...). L'utilisation de plomb et de bismuth sous irradiation neutronique pose aussi un problème de radiotoxicité. En effet, le plomb et le bismuth peuvent capturer des neutrons pour former du polonium qui est un élément fortement radioactif.

Le gainage du combustible devra supporter des doses de 150 à 200 dpa au cours d'un cycle de fonctionnement.

Le principal retour d'expérience sur ce concept est lié au développement des sous-marins nucléaires soviétiques qui fonctionnent avec un caloporteur plomb-bismuth, sans rechargement et à très faible puissance. En effet, deux types de réacteurs (nommés OK-550 et BM-40A) furent installés sur les sept sous-marins de classe Alfa. Ce retour d'expérience, entre 1972 et 1997, a permis de mettre en évidence de nombreux problèmes techniques lors du fonctionnement.

Plusieurs réacteurs sont actuellement à l'étude, notamment en Russie. Parmi ces études, deux prototypes sont en cours de développement : les réacteurs BREST-300 et SVBR-100. Le premier est un réacteur à caloporteur plomb d'une puissance de 300 MWe [14, 15] et serait installé à Seversk à l'ouest de la Sibérie. Le réacteur SVBR-100 [16, 17] est un descendant direct des réacteurs de sous-marins avec un caloporteur plomb-bismuth et une puissance de 100 MWe. La construction de ces deux réacteurs devrait être achevée aux alentours de 2020.

Le VHTR est un système à caloporteur hélium fonctionnant en cycle ouvert avec des neutrons thermiques et donc sans retraitement des actinides. Le combustible envisagé est de type carbure d'uranium avec des températures au sein du combustible pouvant varier de 600 °C à 1600 °C. Son rendement thermodynamique de 50%, rendu possible par les très hautes températures, est le plus élevé des réacteurs de génération IV. La capacité de ce réacteur à atteindre de très hautes températures, avoisinant dans l'idéal 1000 °C en sortie de cœur, en fait un candidat très intéressant pour la génération IV. En effet, en plus d'un rendement proche de 50%, ces conditions de fonctionnement permettent d'envisager une production d'hydrogène [1]. Celle-ci peut s'effectuer par décomposition thermochimique de l'eau ou par électrolyse à haute température, de manière dédiée ou en cogénération (production conjointe d'hydrogène et d'électricité). Un des points cruciaux pour la mise en place de ce type de réacteur est le développement de matériaux pouvant résister à des températures supérieures à 1000 °C et à l'irradiation pendant de longues périodes.

Le gainage du combustible devra résister, au cours d'un cycle, à des doses comprises en 7 et 25 dpa. Ces doses sont faibles par rapport aux autres réacteurs, de par l'utilisation de neutrons thermiques.

Le concept des réacteurs à haute température dispose d'un important retour d'expérience provenant des études réalisées aux Etats-Unis entre les années 60 et 80 (avec les réacteurs de Peach Bottom (40 MWe, en fonctionnement entre 1966 et 1974) [18] et Fort St Vrain (en opération de 1974 à 1989 avec une puissance de 330 MWe) [19]) et en Allemagne avec le réacteur AVR (Arbeitsgemeinschaft Versuchsreaktor) de 46 MWth (1967-1988) [20]. Aujourd'hui, l'existence de nombreux projets souligne l'intérêt porté à ce type de réacteurs dans le monde. Le réacteur expérimental japonais HTTR (High-Temperature Test Reactor) atteint ainsi une température de fonctionnement de 950 °C [13]. La Chine a aussi commencé la construction en 2014 du réacteur High Temperature Reactor Pebble-bed Modules (HTR-PM) dans la centrale nucléaire de Shidao Bay. Son

exploitation devrait commencer en 2017 et il devrait délivrer une puissance de 200 MWe [21, 22]. Ce réacteur est une évolution du réacteur HTR-10 de 10 MWth actuellement en service [23].

Le SCWR est le seul réacteur de génération IV utilisant de l'eau comme caloporteur. Dans ce concept, l'eau est maintenue dans des conditions thermodynamiques dites supercritiques, c'est-à-dire à plus de 221 bars et 374 °C. Ces conditions permettent d'envisager un rendement approchant 45%, à comparer au rendement des REP actuels d'environ 30%.

Ce concept est envisagé en deux versions : un réacteur à neutrons thermiques associé à un cycle du combustible ouvert avec un combustible de type UO_2 et un réacteur à neutrons rapides associé à un cycle fermé pour un recyclage de l'ensemble des actinides mineurs avec un combustible de type MOx. Les températures régnant au sein du combustible sont comprises entre 350 °C et 620 °C.

Dans le SCWR, l'eau supercritique ne représente qu'une seule phase fluide ce qui supprime en fonctionnement normal, tout phénomène de crise d'ébullition limitant aujourd'hui la puissance dans les réacteurs à eau pressurisée. Comme pour les réacteurs à eau bouillante, la turbine est directement alimentée par l'eau supercritique de refroidissement du cœur ; cependant, une version avec un circuit intermédiaire a été étudiée pour écarter le risque de contamination de la turbine et des systèmes auxiliaires ou de contamination des installations de production d'électricité en cas de rupture du circuit primaire.

Les matériaux dans ces réacteurs devront supporter des doses 10 à 30 dpa dans le cas d'un fonctionnement avec un spectre thermique et 100 à 150 dpa avec des neutrons rapides.

Aucun SCWR n'a encore été construit à l'heure actuelle. Cependant de nombreux concepts ont été étudiés depuis le début des années 2000 par les grandes puissances du nucléaire. Les différents concepts proposés [24] sont le Supercritical Light Water Reactor (Super LWR) [25] développé au Japon, le High Performance Light Water Reactor (HPLWR) en Europe [26], le CANDU-SCWR au Canada [27, 28], l'American SCWR [29] pour les Etats-Unis ou le SCWR with mixed spectrum core (SCWR-M) chinois [30].

Enfin, le dernier concept est **le MSR**. Le MSR est un réacteur à sels fondus et à neutrons épithermiques (avec une énergie comprise entre 10 eV et 20 keV) qui fonctionne avec un cycle du combustible fermé. Le combustible, pouvant contenir aussi du thorium naturel, est dissout dans un sel fondu de type alliage eutectique à base de fluorure de lithium : LiFNaK ou LiFBe .

Les MSR à combustible dissout sont d'une conception complètement différente des autres réacteurs nucléaires car le combustible et le caloporteur sont confondus. Le sel fondu arrive à une température de 550 °C dans des canaux entourés de graphite qui, par son effet modérateur, rend ce mélange liquide critique (permettant le déclenchement d'une réaction en chaîne), ce qui l'échauffe à

700 °C-800 °C avant qu'il ne cède sa chaleur dans un échangeur thermique. Dans ce type de réacteur, une unité spécifique de traitement du combustible en ligne doit être associée au cœur afin d'éliminer en continu les éléments absorbeurs de neutrons et les produits de fission pour éviter l'arrêt de la réaction en chaîne. En effet dans ce type de réacteurs, les poisons neutroniques apparaissent directement dans le caloporteur. Des doutes persistent sur ce concept, notamment liés à la non-homogénéité du mélange de sels fondus. De même, les matériaux doivent résister à la corrosion par les sels en présence des produits de fission, ce qui représente un défi majeur. Finalement, la dégradation rapide du graphite sous irradiation en présence de ces sels pose également problème.

Dans ce concept, les matériaux de structure subissent lors du fonctionnement une dose comprise entre 100 et 150 dpa.

Ce type de réacteurs a déjà été testé dès les années 50 notamment à l'Oak Ridge National Laboratory. Le réacteur de 10 MWth MSRE (Molten Salt Reactor Experiment) a fonctionné pendant quatre ans avec succès et ce malgré les dommages d'irradiation subis par le cœur en graphite [31-33]. D'autres pays comme la Russie ou le Japon ont aussi testé cette technologie [34, 35]. Actuellement, plusieurs pays possédant de grandes réserves de thorium s'intéressent à ce concept. En particulier, la Chine commence le développement du réacteur TMSR (Thorium Molten Salt Reactor) de 2 MWth [31].

Le tableau 1.1 présente un résumé des principales caractéristiques des concepts de réacteurs de la génération IV.

	GFR	SFR	LFR	VHTR	SCWR	MSR
Spectre neutronique	Rapide	Rapide	Rapide	Thermique	Rapide ou thermique	Epithermique
Caloporteur	Hélium	Sodium	Plomb ou alliage Pb-Bi	Hélium	Eau supercritique	Sels fondus
Température de sortie du caloporteur	850 °C	530-550 °C	550 °C	1000 °C	550 °C	700-800 °C
Combustible	UPuC	UPuC	UPuN	(UC, UC ₂)	UO ₂	(U, Pu, Am) Cl
Température du combustible	600-1200 °C	390-700 °C	350-480 °C	600-1600 °C	350-620 °C	700-800 °C
Dose maximale reçue par les matériaux de structure au cours d'un cycle	60-90 dpa	150-200 dpa	150-200 dpa	7-25 dpa	10-30 dpa (thermique) 100-150 dpa (rapide)	100-150 dpa
Cycle du combustible	Fermé et cogénération	Fermé	Fermé	Ouvert et cogénération	Ouvert/Fermé	Fermé
Puissance	300 MWe	150-1500 MWe	50-1200 MWe	600 MWth	1000-1700 MWe	1000 MWe

Tableau 1.1 : Principales caractéristiques des concepts de réacteurs de la génération IV [2, 36, 37].

La France a tout d'abord priorisé les concepts à gaz (VHTR et GFR) ainsi que les concepts SFR et MSR [38]. Depuis quelques années, le CEA a orienté ses recherches sur le SFR avec le projet ASTRID, tout en maintenant une veille technologique sur les autres concepts, notamment ceux à gaz. Les Etats-Unis sont particulièrement impliqués dans les recherches sur le VHTR qui implique une cogénération d'hydrogène. La Russie quant à elle, étudie principalement les LFR. Le Japon est très actif dans le développement des réacteurs à gaz (GFR et VHTR) et des réacteurs à eau supercritique (SCWR). Enfin, les pays émergents s'investissent particulièrement dans le développement du nucléaire, notamment l'Inde qui étudie les réacteurs utilisant du thorium (SFR ou MSR). La Chine, à cause de sa demande énergétique en forte croissance, prend part au développement de tous les types de réacteurs.

1.3. Les réacteurs à fusion

Une voie différente de production d'énergie par le nucléaire est la fusion. Contrairement à la fission, actuellement utilisée, où un noyau lourd se scinde en deux fragments plus légers, la fusion nucléaire est une réaction au cours de laquelle deux noyaux légers entrent en collision et fusionnent pour former un noyau de masse atomique plus grande. Cette réaction dégage une énorme quantité d'énergie, environ 10 fois plus qu'une réaction de fission. La réaction de fusion est à l'œuvre naturellement dans le soleil et dans la plupart des étoiles. Au cœur du soleil, la température avoisine les quinze millions de degrés kelvin, les atomes d'hydrogène ayant ainsi une énergie suffisante pour franchir la barrière coulombienne par effet tunnel.

Pour une application à la production d'énergie sur Terre, la fusion nucléaire du deutérium (^2H ou D) et du tritium (^3H ou T) est la réaction optimale : c'est à la fois la plus facile à réaliser pour des pressions et des températures de plasma les plus basses (sa section efficace permet un taux de réaction important à « faible » température (Fig. 1.3) [39]) et celle dont le dégagement énergétique est maximal. Deutérium et tritium sont chauffés jusqu'à $1,5 \cdot 10^8$ K, température minimale pour initier la fusion. Ils fusionnent alors en générant un ^4He de 3,5 MeV et un neutron de 14,1 MeV [40] suivant la réaction : $^2\text{H} + ^3\text{H} \rightarrow \alpha + n$.

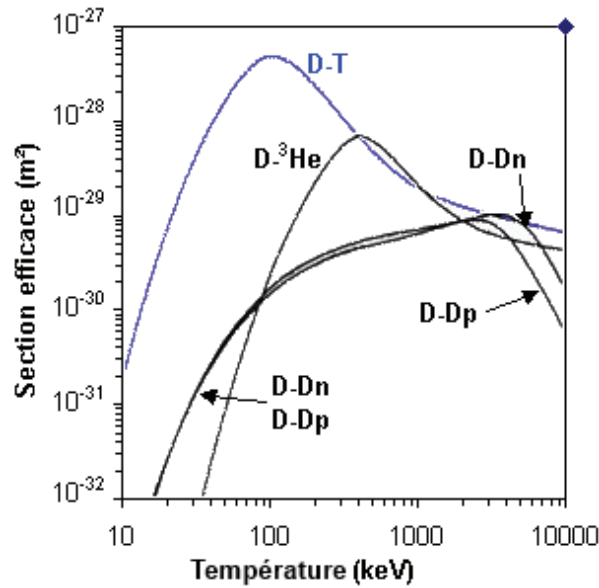


Fig. 1.3 : Sections efficaces des principales réactions de fusion.

Lors de la fusion, la matière se trouve à l'état de plasma (gaz électriquement chargé) à plusieurs millions de kelvin. Aucun matériau ne peut résister à ces températures. En comparaison, le matériau présentant la plus haute température de fusion est le carbure de tantale hafnium (C_5HfTa_4) avec une température de fusion de 3983 °C [41]. Il est donc nécessaire de confiner le milieu réactionnel en évitant tout contact entre le plasma et les matériaux constituant le réacteur. Pour cela, il y a principalement deux types de confinement utilisés :

- Le confinement inertiel, ou fusion rapide. Dans ce cas de figure, une microbille de deutérium et tritium solidifiée est comprimée et chauffée par de brèves impulsions laser de très haute puissance. Ce type de confinement permet de créer des plasmas très denses mais sur de courtes durées (quelques nanosecondes) [42]. Le confinement inertiel est ainsi peu adapté pour la production d'électricité car l'énergie est libérée dans un laps de temps de quelques nanosecondes. Il faut ensuite recharger le réacteur pour initier une autre fusion. Ce procédé est cependant étudié dans le cadre de recherches militaires sur la fusion. Plusieurs installations étudient ce procédé de confinement, notamment le Laser MégaJoule (LMJ) en France [43, 44] ou le National Ignition Facility (NIF) [45, 46] aux Etats-Unis.
- Le confinement magnétique est à l'heure actuelle le confinement le mieux maîtrisé. Un champ magnétique très intense (entre 3 et 15 teslas) est utilisé pour confiner le plasma loin des parois de la chambre de réaction. Les plasmas obtenus avec ce type de confinement sont peu denses, mais peuvent être maintenus plus longtemps qu'avec un confinement inertiel (jusqu'à quelques minutes actuellement). Parmi toutes les configurations possibles, la plus utilisée est le TOKAMAK (TOroïdalnaïa KAmeras MAGnitnymi Katushkami, pour chambre toroïdale avec bobine magnétique), inventée par les russes dans les années 1950 (Fig. 1.4). Une variante des tokamaks, appelée Stellarator, est aussi à l'étude. Le réacteur Wendelstein 7-X dont la

construction s'est achevée en octobre 2015 en Allemagne, devrait permettre de mieux comprendre comment compenser les turbulences qui apparaissent dans le plasma lors d'essais de longue durée [47].

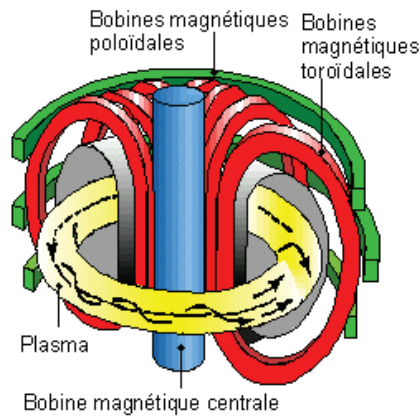


Fig. 1.4 : Schéma du principe de confinement magnétique dans un tokamak.

Actuellement certains réacteurs à fusion de type tokamak ont atteint des performances très intéressantes, comme Tore Supra (tokamak français) qui détient le record mondial de durée d'un plasma avec 6 min 18 s [48] ou le JET (pour Joint European Torus, un tokamak anglais) qui est parvenu à restituer sous forme d'énergie de fusion près de 62% de la puissance qui lui avait été apportée [49]. Un projet international nommé ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) (Fig. 1.5) [50] est actuellement en construction à Saint-Paul-lez-Durance en France proche du centre du CEA Cadarache. Le but d'ITER est de montrer la faisabilité scientifique et technologique de la production d'électricité à l'échelle industrielle par la fusion nucléaire. A la suite du projet ITER, un réacteur DEMO (DEMONstration Power Plant) d'une puissance de 2000 MWth serait envisagé [51]. Le réacteur DEMO devrait être le premier réacteur à produire de l'électricité grâce à la fusion nucléaire.

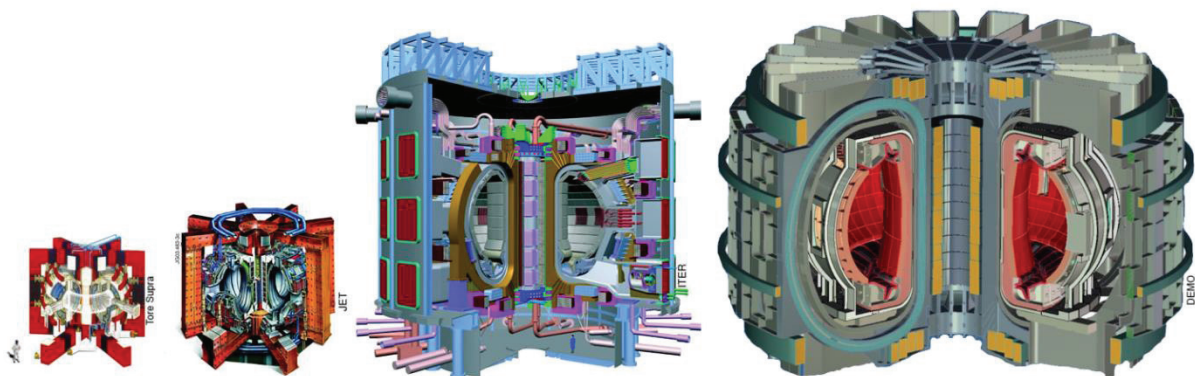


Fig. 1.5 : Schémas à l'échelle des réacteurs Tore Supra, JET, ITER et DEMO (de gauche à droite).

1.4. Les céramiques réfractaires pour les réacteurs nucléaires

Tous ces concepts de réacteurs du futur impliquent des conditions très sévères de température et d'irradiation pour les matériaux les constituant. Cependant, il existe encore un saut technologique à effectuer au niveau de ces matériaux pour passer des générations de réacteurs actuels à ceux du futur. Parmi les matériaux envisagés dans la construction de ces futurs réacteurs se trouvent les céramiques réfractaires carbures ou nitrures. En effet, leurs propriétés et leur tenue à haute température en font de bonnes candidates pour être utilisées en réacteur, notamment comme composant de l'assemblage combustible ou comme matériau de structure. Suite à l'accident de Fukushima, ces céramiques sont aussi envisagées dans les réacteurs actuels afin de garantir l'intégrité du cœur en cas d'accident majeur, par exemple sous forme de gaines ou de couches de revêtement sur les gaines métalliques actuelles.

Plusieurs céramiques ont été étudiées ces dernières années. Il s'agit principalement du nitrure et du carbure de zirconium (ZrN et ZrC), du nitrure et du carbure de titane (TiN et TiC) et du carbure de silicium (SiC) [52]. Quelques caractéristiques de ces céramiques sont données dans le tableau 1.2.

	ZrN	ZrC	TiC	TiN	SiC
Module d'Young (GPa)	397	350-440	410-510	251	441-475
Dureté Vickers (Gpa)	15.8	25,9	28-35	18-21	24,5-28,2
Masse volumique théorique (g/cm ³)	7,32	6,59	4,91	5,39	3,2
Température de fusion (°C)	2980	3420	3067	2950	2545 (décomposition)
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	20,5	20,5	21	19,2	25,5-41
Coefficient de dilatation linéaire (10 ⁻⁶ /°C)	7,24	6,7	7,4	9,35	3,8-5,12

Tableau 1.2 : Principales propriétés de quelques céramiques envisagées dans les réacteurs nucléaires [53].

Ces céramiques ont une température de fusion élevée, une très bonne conductivité thermique (de l'ordre de celle de l'acier) et une grande inertie chimique. Elles présentent une grande résistance à l'irradiation et les éléments chimiques les composant présentent une très faible absorption et activation neutronique [53-55]. Plusieurs possibilités sont envisagées pour améliorer les propriétés mécaniques de ces matériaux comme par exemple le renfort par des fibres et/ou la mise en œuvre de nanograins dans le cas de composites fibrés (SiC/SiC_f où des fibres de SiC sont noyées dans une matrice polycristalline de SiC avec une interphase en pyrocarbone (Fig. 1.6) [1]). Il a également été proposé de mettre en œuvre des composites à base de plusieurs céramiques, comme un composite SiC/TiC à nanograins [56]. Plusieurs méthodes de synthèse existent pour obtenir des composites frittés répondant aux critères imposés pour ce type d'application. Nous y reviendrons en détails dans la partie 2.5.1.

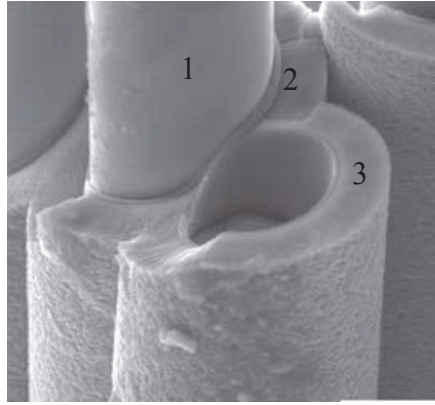


Fig. 1.6 : Image MEB d'un composite SiC/SiC_f composé de fibres de SiC (1), d'une interphase pyrocarbone (2) et d'une matrice SiC (3) [56].

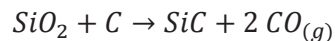
Parmi les différentes céramiques réfractaires envisagées, l'une d'elle est particulièrement étudiée, notamment par le CEA, depuis plusieurs années. Il s'agit du carbure de silicium, qui sera le matériau étudié lors de cette thèse.

2) Le carbure de silicium

2.1. Propriétés générales

Le carbure de silicium est un matériau très rare à l'état naturel sur Terre. En 1893, ce matériau a été observé dans la nature pour la première fois par Henri Moissan lors de l'analyse de la météorite de Canyon Diablo qui contenait de petite quantité de carbure de silicium. Il est nommé à cette occasion Moissanite.

Ce matériau a été découvert accidentellement en 1824 par Jöns Jacob Berzelius lors d'une expérience visant à synthétiser du diamant. Grâce à ses travaux, un procédé de fabrication industriel est mis au point en 1891 par Edward Goodrich Acheson. Le carbure de silicium est alors produit sous le nom de Carborundum[®] en tant que matériau abrasif. Le procédé d'Acheson permet d'obtenir du SiC via la carboréduction de la silice soumise à une forte décharge électrique :



L'amélioration de la qualité et de la pureté du SiC (notamment avec le procédé de purification de Lely modifié) et le développement d'autres procédés de fabrication (CVD (Chemical Vapor Deposition), pyrolyse laser...), ont permis de mieux apprécier les multiples et remarquables propriétés de ce matériau et d'étendre son utilisation dans de nombreux domaines dont un résumé sera fait dans les parties 2.5 et 2.6.

2.1.1. Propriétés structurales

Le seul composé stable de carbone et de silicium est le SiC stœchiométrique comme le montre le diagramme de phases de la figure 1.7. Les composés de carbone et de silicium dans des proportions différentes aboutiront à la formation de SiC avec des phases de carbone ou de silicium libre.

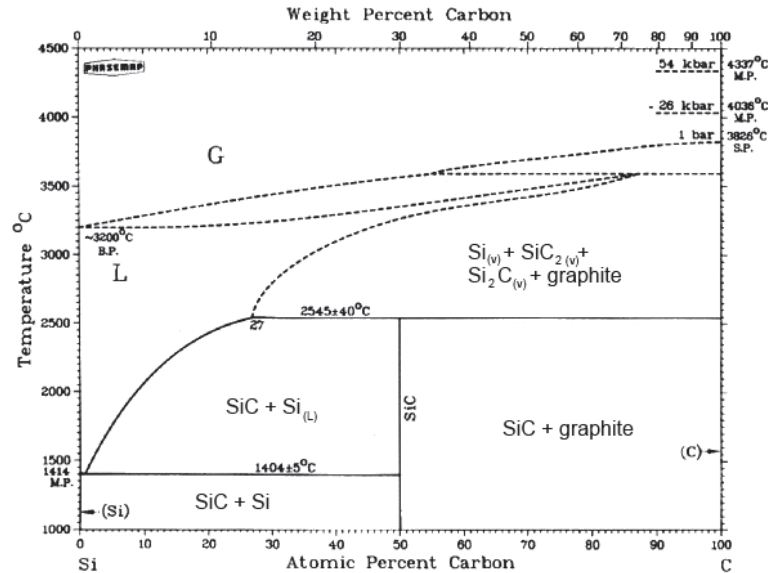


Fig. 1.7 : Diagramme de phases du SiC [57].

Le SiC fait partie de la famille des carbures covalents (tout comme le carbure de bore B₄C). En effet, la liaison formée entre le carbone et le silicium est une liaison covalente à 88%, le faible caractère ionique étant dû à la différence d'électronégativité entre ces deux atomes ($\chi_{\text{Si}} = 1,9$ et $\chi_{\text{C}} = 2,55$). D'un point de vue cristallographique, chaque atome de silicium (ou de carbone) est lié à quatre atomes de carbone (ou de silicium) suivant une configuration sp^3 . Ainsi chaque atome de silicium est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes de carbone et inversement (SiC₄ ou CSi₄) (Fig. 1.8). La succession de deux plans d'atomes de carbone (ou de silicium) est appelé bicouche.

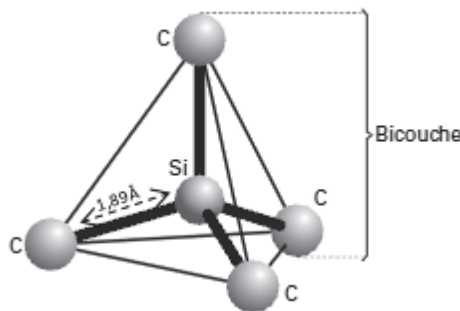


Fig. 1.8 : Structure tétraédrique du carbure de silicium [58].

Le carbure de silicium se présente sous un grand nombre de formes cristallographiques différentes, appelées polytypes. Plus de 200 polytypes ont été recensés dans la littérature [59, 60]. Il est possible de décrire la structure finale du SiC en repérant la position relative des bicouches les unes par rapport aux autres. Ces bicouches sont au nombre de trois et sont notées A, B et C dans la suite. On utilise alors la notation de Ramsdell « nX » pour décrire les polytypes, où X est le type de la maille élémentaire dans laquelle sont répartis les atomes et n le nombre de bicouches nécessaires pour définir une séquence élémentaire de positions relatives. Dans le cas du SiC, les différentes mailles élémentaires sont cubiques (notées C), hexagonales (H) et rhomboédriques (R). Ainsi lorsque l'on parle de 3C-SiC, la structure du SiC est une maille élémentaire cubique avec une séquence de bicouches ABC. Pour le 4H-SiC, il s'agit d'une maille élémentaire hexagonale de séquence ABCB. Parmi tous les polytypes, les plus communs sont les 3C, 4H, 6H et 15R. La structure cubique 3C-SiC est communément appelée β -SiC tandis que les structures non cubiques (2H, 4H, 6H, 15R...) sont référencées comme α -SiC. La figure 1.9 présente certaines des structures cristallographiques les plus communes du SiC.

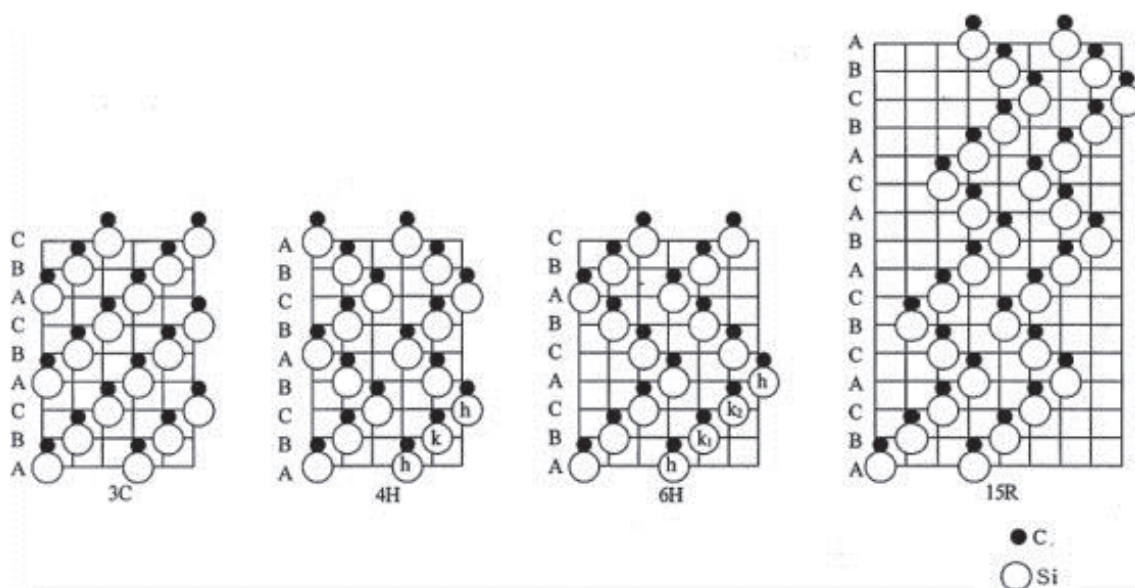


Fig. 1.9 : Structure cristallographiques des principaux polytypes de SiC (3C, 4H, 6H et 15R) [60].

Le diagramme de stabilité des différents polytypes de SiC est présenté sur la figure 1.10. La stabilité des polytypes dépend principalement de la température. Jusqu'à une température de 2100 °C, le 3C-SiC est plus stable que la structure hexagonale (6H-SiC) [61]. Cependant, certaines structures hexagonales comme le 2H-SiC sont rarement observées à haute température. Une étude de Krishna et al. [62] montre par exemple la transformation de monocristaux de 2H-SiC en 3C-SiC en les chauffant à 1400 °C sous argon. Il est aussi possible de remarquer qu'à haute température, le α -SiC est souvent un équilibre entre plusieurs polytypes différents, alors que le β -SiC se présente seul.

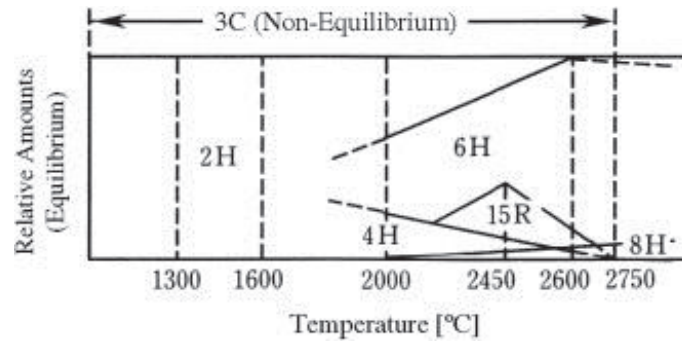


Fig. 1.10 : Diagramme de stabilité des polytypes de SiC en fonction de la température [63].

Le tableau 1.3 présente les différents paramètres de maille ainsi que les densités de quelques polytypes du SiC. La densité du SiC est de 3,21 et varie peu en fonction du polytype.

Polytype	Densité	Paramètre de maille (nm)
2H	3,219	$a = 0,3081, c = 0,5031$
3C	3,215	$a = 0,43589$
4H	3,215	$a = 0,3081, c = 1,0061$
6H	3,215	$a = 0,3081, c = 1,5092$

Tableau 1.3 : Paramètres de maille et densité de différents polytypes de SiC [53].

Les structures α -SiC et β -SiC sont toutes deux envisagées dans les différentes applications nucléaires (développées plus en détails dans la partie 2.5). Cependant, différentes études sont nécessaires afin de déterminer les variations de propriétés de ces structures en milieu nucléaire. Dans le cadre de cette thèse, le polytype étudié est le β -SiC. Ce polytype est plus stable à basse température et présente une faible anisotropie en fonction de l'orientation cristalline, ce qui est un avantage lors de son éventuelle utilisation en réacteur. Seules les propriétés de ce polytype sont développées par la suite même si des comparaisons ponctuelles avec les autres polytypes peuvent être effectuées afin de mettre en évidence un comportement particulier.

Le 3C-SiC présente une structure cubique face centrée (CFC) de type zinc-blende représentée sur la figure 1.11. Il s'agit d'une structure CFC dans laquelle 4 des 8 sites octaédriques sont occupés par des atomes de nature différente de ceux qui composent la maille (atomes de carbone pour une maille de silicium par exemple).

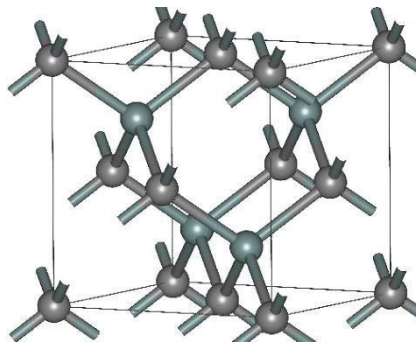


Fig. 1. 11 : Schéma de la structure cristalline du 3C-SiC.

2.1.2. Propriétés mécaniques

Le SiC est un des matériaux les plus durs sur Terre derrière le diamant ou le nitrure de bore (9,2-9,3 sur l'échelle de Mohs). Cependant, la nature covalente des liaisons dans SiC lui confère un comportement mécanique de type fragile avec une ténacité relativement faible. Les valeurs de ténacité trouvées dans la littérature sont comprises entre $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ et $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [60, 64-66]. Les différentes études montrent que cette ténacité dépend fortement de la taille de grain du matériau (Fig. 1.12). Une ténacité maximale est trouvée pour une taille de grains comprise entre $1 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$. La diminution de la ténacité du SiC pour une taille de grain inférieure à $1 \mu\text{m}$ pourrait être expliquée par la présence de micropores au niveau des joints de grains. C'est la multiplication de ces micropores qui entrainerait des faiblesses dans le matériau en facilitant la propagation des fissures.

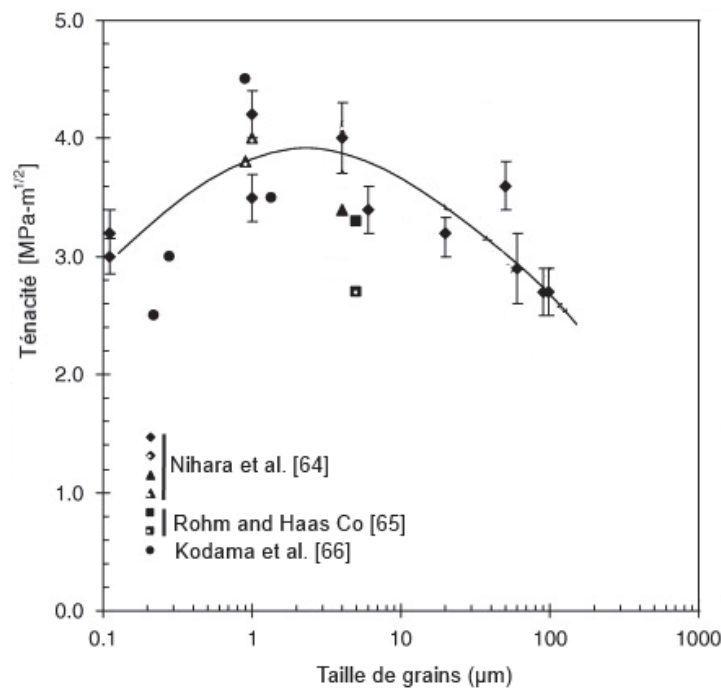


Fig. 1.12 : Variation de la ténacité du β -SiC en fonction de la taille de grains d'après [60].

La ténacité varie aussi en fonction de la température [60, 64, 67-69]. Elle est quasiment constante sur une plage comprise entre $-73 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et $230 \text{ }^{\circ}\text{C}$, puis elle augmente avec la température pour se stabiliser à une valeur proche de $5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ à une température de $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 1.13).

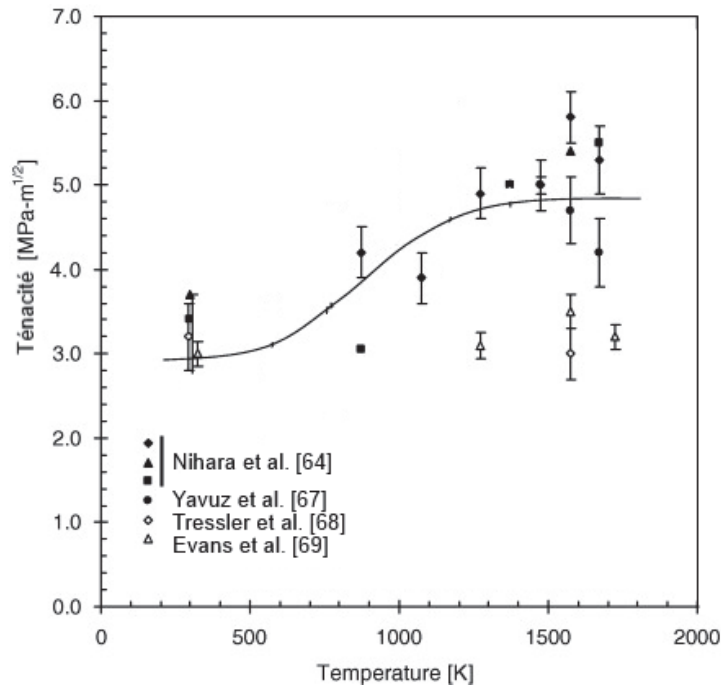


Fig. 1.13 : Variation de la ténacité du β -SiC en fonction de la température d'après [60].

Le β -SiC présente un module d'élasticité (ou module d'Young) très élevé, compris entre 410 GPa et 500 GPa, ce qui lui confère une faible capacité de déformation [65, 70-77]. Par comparaison, les modules d'Young respectifs de l'acier inoxydable et du tungstène sont de 203 GPa et 406 GPa. Ce module d'élasticité ne varie pas en fonction de la taille de grains ou du polytype considéré [70, 71] mais dépend fortement de la porosité du matériau [70] et de la quantité d'impuretés [72], comme illustré sur la figure 1.14.

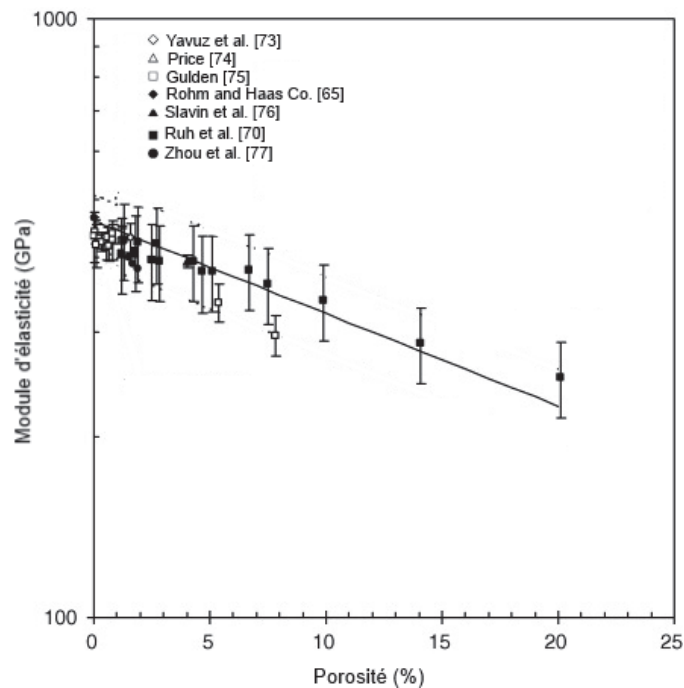


Fig. 1.14 : Variation du module d'élasticité du SiC en fonction de la porosité d'après [60].

La température n'affecte que peu la valeur du module d'élasticité du SiC, quel que soit le polytype étudié (Fig. 1.15) [65, 78-80]. Seule une légère diminution de cette ténacité est visible à très haute température ($T > 800$ °C).

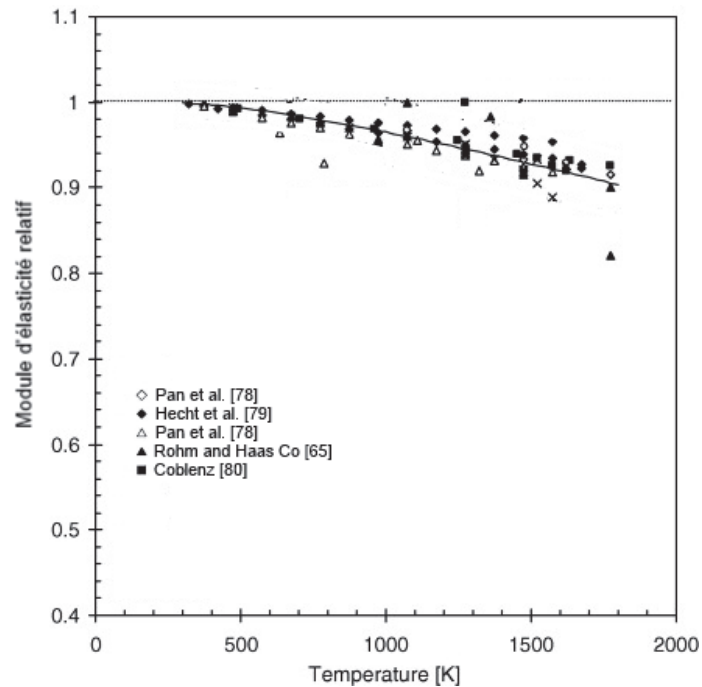


Fig. 1.15 : Variation du module d'élasticité du SiC en fonction de la température d'après [60].

Comme indiqué précédemment, le carbure de silicium, comme la plupart des matériaux covalents, fait partie des matériaux les plus durs au monde. La dureté Vickers du β -SiC est comprise entre 20 GPa et 30 GPa [60]. Les duretés Vickers respectives pour l'acier inoxydable et le diamant sont de 2 GPa et 98 GPa. La dureté Vickers varie assez nettement en fonction de la porosité et de la température comme présenté sur la figure 1.16.

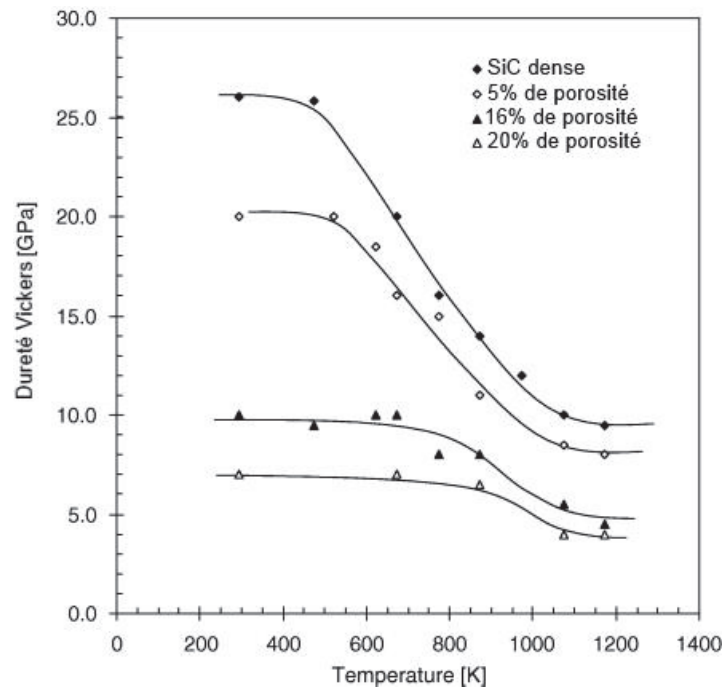


Fig. 1.16 : Variation de la dureté Vickers du SiC en fonction de la porosité et de la température.

La dureté Vickers présente deux régimes en fonction de la température. A basse température, la dureté Vickers du SiC est quasiment constante, alors qu'elle voit sa valeur fortement diminuer pour une température supérieure à 700 °C. Cette température correspond à une transition ductile/fragile [81]. Il est intéressant de remarquer que la température de transition dépend aussi assez fortement de la porosité du SiC.

2.1.3. Propriétés thermiques

Le carbure de silicium est une céramique réfractaire possédant des propriétés thermiques très intéressantes pour les applications nucléaires. La première est sa tenue à haute température puisque le SiC possède une température de décomposition très élevée ($T = 2545$ °C). Pour des températures supérieures, le SiC se transforme en graphite, en silicium gazeux ainsi qu'en Si_2C et SiC_2 gazeux [82] (Fig. 1.7). Le carbure de silicium présente de plus un faible coefficient de dilatation thermique ainsi qu'une très bonne conductivité thermique.

2.1.3.1. Dilatation thermique

La distance entre les atomes du SiC (comme pour tous les autres matériaux) est fonction de la température. A 0 K, les atomes sont dans leur état fondamental. Lorsque l'on augmente la température, l'énergie ainsi apportée va entraîner une vibration et un mouvement des atomes. L'espace moyen entre deux atomes va donc augmenter, entraînant ainsi une dilatation du matériau. Dans le cas du carbure de silicium, la dilatation thermique est très faible en raison de la force des liaisons covalentes entre atomes. Cette faible dilatation en fonction de la température permet une limitation des contraintes

appliquées sur le matériau lors de l'utilisation dans une large gamme de températures comme cela peut être le cas lors du fonctionnement d'un réacteur nucléaire.

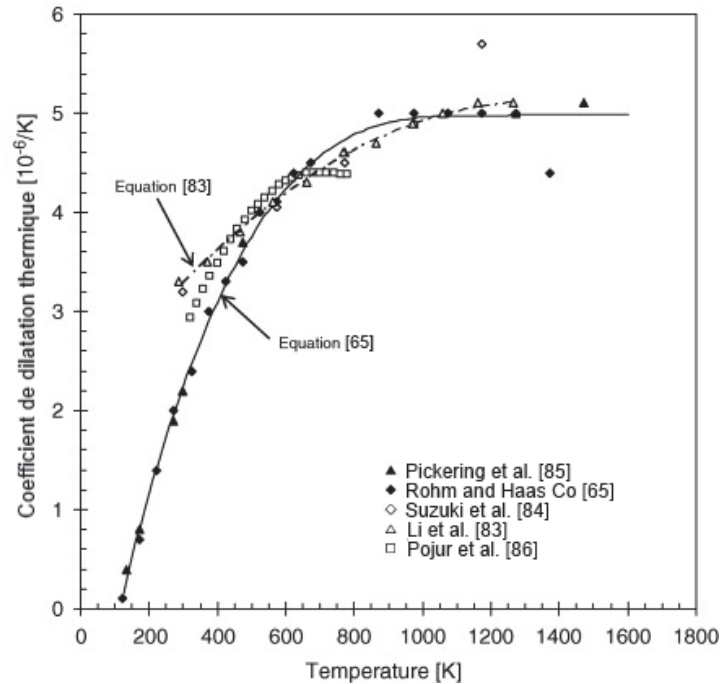


Fig. 1.17 : Evolution du coefficient de dilatation thermique du SiC en fonction de la température d'après [60].

Le coefficient de dilatation thermique du 3C-SiC a été déterminé par de nombreux auteurs sur une large gamme de températures. Ces études, résumées sur la figure 1.17, ont été réalisées par diffraction des rayons X [83, 84], dilatométrie [85] et interférométrie [86]. De plus, plusieurs études théoriques ont aussi retrouvé des coefficients proches de ceux déterminés expérimentalement [65, 83]. Le coefficient de dilatation moyen du SiC est de $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ sur une gamme de températures de (30-1000) °C. Au-delà de 1000 °C, le coefficient de dilatation du SiC est considéré comme étant constant avec une valeur de $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. A titre de comparaison les coefficients de dilatation de l'aluminium, du verre et du diamant à 30 °C sont respectivement de $23 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

2.1.3.2. Conductivité thermique

La conductivité thermique d'un carbure covalent comme le carbure de silicium peut être déterminée avec la relation suivante :

$$K = \alpha_d C_p d$$

Avec α_d la diffusivité thermique du matériau, C_p la capacité thermique et d la densité. La densité peut être considérée comme constante en raison de la très faible dilatation thermique du SiC vue

précédemment. La variation de la conductivité thermique est donc due à l'évolution de la capacité thermique et de la diffusivité thermique en fonction de la température.

La conductivité thermique du carbure de silicium a été étudiée sur une large gamme de températures [60, 65, 74, 85, 87-94]. La figure 1.18 présente la variation de la conductivité thermique du 3C-SiC pour une température comprise entre -273 °C et 1500 °C. Pour des températures inférieures à -73 °C, la conductivité thermique augmente rapidement à cause de l'augmentation de la capacité thermique du SiC. Au-delà du pic à -73 °C, la conductivité décroît fortement avec la température, principalement à cause d'un phénomène de diffusion phonon-phonon (phénomène appelé diffusion Umklapp) [60].

La taille de grains joue aussi un rôle important dans la conductivité thermique du matériau. Pour les céramiques, la transmission de la chaleur se fait majoritairement par les phonons. Dans ce cas, tous les objets limitant la propagation de ces phonons vont augmenter la résistance thermique du matériau. Dans du SiC polycristallin, ce sont les joints de grains, de par leur organisation structurale différente du reste du réseau, qui vont contribuer à limiter la propagation des phonons. Collins et al. [94], par exemple, ont étudié la conductivité thermique de SiC synthétisé par CVD avec des grains variant de 6,8 μm à 17,21 μm . Cette étude démontre que pour une température inférieure à 30 °C, la conductivité augmente avec la taille des grains. Au-dessus de 30 °C, la diffusion phonon-phonon devient prépondérante sur la diffusion par les joints de grain, ce qui nivelle les écarts de conductivité pour des matériaux avec des tailles de grain différentes. Les différentes études représentées sur la figure 1.18, tendent à confirmer ce phénomène. La nature des joints de grains influence aussi fortement la conductivité thermique, notamment avec la présence d'impuretés ou de porosités. La présence de ces phases secondaires va entraîner une forte diffusion des phonons et donc une diminution de la conductivité thermique [60].

La diminution de la conductivité thermique avec la taille de grains pose un problème lors de l'utilisation du SiC en réacteur. Un compromis sur la taille de grains doit donc être trouvé afin d'obtenir une bonne ténacité tout en conservant une conductivité thermique acceptable dans les conditions de fonctionnement en réacteur.

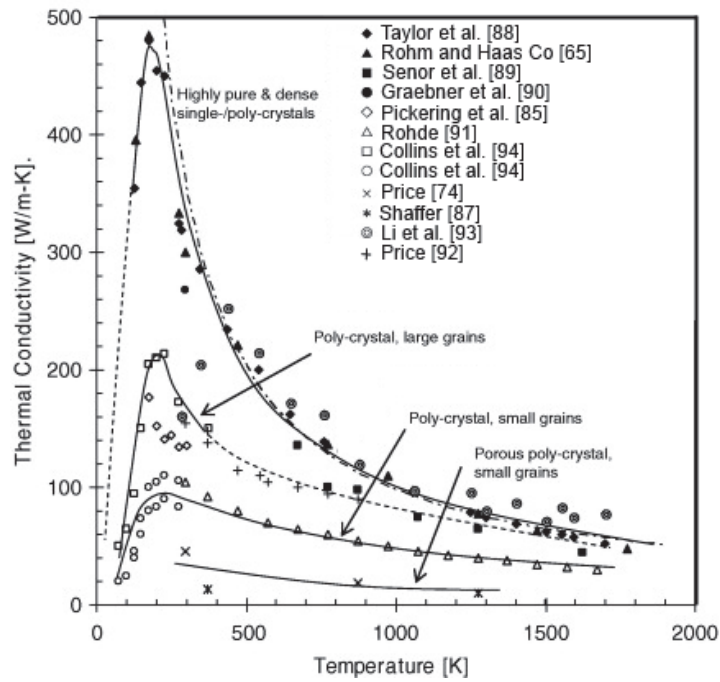


Fig. 1.18 : Variation de la conductivité thermique du SiC en fonction de la température pour différentes tailles de grains moyennes d'après [60].

2.1.4. Propriétés électriques

En comparaison avec d'autres carbures, notamment les carbures métalliques, les carbures covalents comme le carbure de silicium sont considérés comme des isolants électriques car ils ne présentent pas de liaisons de type métallique et leurs électrons sont fortement liés aux noyaux [53]. Cependant, le carbure de silicium présente des propriétés de semi-conducteurs notamment en présence de certains éléments dopants (comme l'aluminium ou l'azote) [60]. En effet, les différents polytypes de SiC possèdent une bande interdite assez importante comme indiqué dans le tableau 1.4. Cette bande interdite, associée à une haute température de décomposition ainsi qu'à une tension de claquage très élevée (tension électrique minimale qui rend conductrice une portion d'un isolant ou d'un semi-conducteur), font du 3C-SiC un semi-conducteur potentiellement meilleur que le silicium pur ou que l'arséniure de gallium notamment pour l'électronique de haute puissance.

Polytype	Bande interdite (eV)	Tension de claquage ($V.cm^{-1}$)
Si	1,12	3.10^5
GaAs	1,43	4.10^5
3C-SiC	2,35	$\approx 5.10^6$
4H-SiC	3,23	$\approx 5.10^6$
6H-SiC	3,05	$\approx 5.10^6$

Tableau 1.4 : Comparaison des propriétés électriques du SiC, du silicium et de l'arséniure de gallium [53].

Les détails sur les propriétés semi-conductrices du SiC peuvent être trouvés dans les références [78, 95].

2.2. Résistance à l'irradiation

L'utilisation du SiC en milieu nucléaire est envisagée mais il est nécessaire au préalable d'évaluer son comportement vis-à-vis de l'irradiation et des dégâts qu'elle inflige aux matériaux.

En effet, lorsqu'une particule de basse énergie pénètre dans un cristal, il transfère une partie de son énergie aux atomes de la cible. Si cette énergie est supérieure à une énergie seuil de déplacement de l'atome, celui-ci est éjecté de son site cristallin. Dans le cas du SiC, les énergies de déplacement sont respectivement de 35 eV et 20 eV pour les atomes de silicium et de carbone [96]. Si l'énergie transférée est suffisamment élevée, l'atome éjecté peut à son tour entrer en collision avec un autre atome du cristal et créer ainsi une cascade de collisions. L'endommagement final du matériau correspond alors à la somme des déplacements créés par l'ion initial et des déplacements dus aux différentes cascades de collisions.

Pendant une irradiation, les cascades de collisions générées par chaque ion incident se chevauchent et provoquent :

- la production et l'accumulation de défauts ponctuels,
- la formation de petits agrégats de défauts,
- la nucléation de petits agrégats supplémentaires due à la forte concentration locale de défauts,
- la formation de domaines amorphes par la croissance et la coalescence des agrégats.
- Enfin au-delà d'une dose seuil, une amorphisation complète du matériau est observée [97].

A haute fluence, il faut ajouter à cela les modifications de propriétés générées par la présence à concentration élevée d'impuretés liées aux particules créant les défauts.

Lorsque l'on se place à haute énergie ou pour des ions de faible masse, un autre type d'endommagement devient prépondérant. Il s'agit de l'endommagement électronique. Cet endommagement résulte du ralentissement de l'ion incident par des collisions inélastiques entre cet ion et les électrons du matériau. Ces collisions engendrent alors une excitation des électrons et une ionisation des atomes du matériau.

La température à laquelle se fait l'irradiation joue aussi un rôle important. En effet, en fonction de la température, une certaine énergie thermique est donnée aux atomes de la cible. Si cette énergie

dépasse l'énergie d'activation d'un défaut, l'atome peut alors se replacer dans son site cristallin. Ce phénomène, appelé guérison simultanée des défauts, entre en compétition avec la production de défauts lors de l'irradiation.

2.2.1. Irradiations à température ambiante

De nombreuses études ont porté sur le comportement du carbure de silicium sous irradiation externe à température ambiante et notamment sur la détermination du seuil d'amorphisation du SiC. La valeur largement admise du seuil d'amorphisation du SiC obtenue avec des faisceaux d'ions lourds à température ambiante est comprise entre 0,1 dpa et 0,6 dpa [98], une valeur de 0,3 dpa étant souvent retrouvée dans la littérature [99]. Le seuil d'amorphisation dépend de la nature de la particule utilisée, de sa masse ainsi que de l'énergie incidente. Ainsi le seuil d'amorphisation par les neutrons et les électrons est plus élevé que pour les ions. En revanche, le seuil d'amorphisation ne dépend pas du polytype étudié [100-102].

Innui et al. [103] ont ainsi déterminé un seuil d'amorphisation d'environ 3 dpa avec des électrons de 2 MeV. Lors de cette étude, les auteurs montrent aussi une différence assez importante entre les polytypes 3C et 6H du SiC, ce qui est en contradiction avec les études citées précédemment. Une étude de Matsunaga et al. [100] donne, elle, une valeur de 1 dpa pour des électrons de 1 MeV avec des comportements identiques pour les différents polytypes de SiC.

Snead et al. [98] ont été les premiers à donner une valeur pour l'amorphisation du SiC par les neutrons. Des neutrons rapides ($E_n > 0,1$ MeV) ont été utilisés lors de cette expérience et l'amorphisation a eu lieu pour une dose de 2,56 dpa. Plus récemment, une autre étude de Snead et al. [104], toujours avec des neutrons rapides, a confirmé ces résultats en trouvant un seuil d'amorphisation de 2 dpa pour les différents polytypes de SiC.

Dans le cas des irradiations avec des ions, une grande variabilité du seuil d'amorphisation est relevée dans la littérature en fonction de l'ion utilisé et de son énergie. Weber et Wang [102] ont ainsi trouvé un seuil de 0,2 dpa en utilisant du xénon de 1,5 MeV. Zinkle et Snead [101] avancent une valeur d'amorphisation de 0,6 dpa en utilisant un faisceau d'ions hélium de 1 MeV. Enfin, une valeur comprise entre 0,2 et 0,4 dpa est retrouvée par Hojou et al. [105] avec un faisceau d'ion hélium de 12 keV.

La différence de valeur pour le seuil en fonction de l'énergie et de la particule incidente n'est pas clairement explicitée dans la littérature à notre connaissance. Une hypothèse qui pourrait être formulée est la possible guérison des dégâts balistiques par des effets électroniques. Thomé et al. [106-107] ont montré que les dégâts électroniques préservent le SiC d'une amorphisation complète du fait de la compétition entre S_e et S_n . Par ailleurs, dans une étude d'O'Connell et al. [108], une

recristallisation partielle du SiC a été observée après une irradiation par des ions xénon de 167 MeV. Un effet similaire a aussi été observé par Audren et al. [109] avec du xénon de 910 MeV.

Le tableau 1.5 regroupe différentes études qui ont été réalisées sur l'amorphisation du SiC. Dans le cadre de cette thèse, des irradiations en xénon et en hélium seront effectuées à des énergies respectives de 800 keV et 30 keV. Comme indiqué précédemment, le seuil d'amorphisation semble dépendre de la particule et de l'énergie utilisée. Ainsi les valeurs de seuil d'amorphisation utilisées lors de cette étude seront de 0,3 dpa pour l'hélium et 0,2 dpa pour le xénon.

Référence	Ion/ Particule	Energie	Seuil d'amorphisation	Température critique d'amorphisation
Inui et al. [103]	Electron	2 MeV	3 dpa	67 °C
Matsunaga et al. [100]	Electron	1 MeV	1 dpa	27 °C
Snead et al. [98]	Neutron	> 0,1 MeV	2,56 dpa	--
Snead et al. [104]	Neutron	> 0,1 MeV	2 dpa	--
Snead et al. [110]	Neutron	> 0,1 MeV	2,6 dpa	125 °C
Gosset et al. [111]	Au	4 MeV	0,38 dpa	--
Zinkle et al. [101]	Fe	3,6 MeV	0,4 dpa	--
Debelle et al. [112]	Fe	100 keV	0,45 dpa	--
Zinkle et al. [101]	He	1 MeV	0,6 dpa	150 °C
Hojou et al. [105]	He	12 keV	0,2-0,4 dpa	--
Tromas et al. [113]	He	50 keV	0,4 dpa	--
Audren et al. [114]	I	700 keV	0,3 dpa	< 400 °C
Weber et al. [102]	Xe	1,5 MeV	0,2 dpa	227 °C
Föhl et al. [115]	Xe	100 keV	0,4 dpa	--
Snead et al. [98]	Si	0,56 MeV	0,5 dpa	--
Snead et al. [104]	Si	0,56 MeV	0,5 dpa	150 °C
Weber et al. [116]	Ar	0,36 MeV	0,44 dpa	--
Wendler et al. [117]	B	0,18 MeV	0,6 dpa	--
Wendler et al. [117]	Ga	0,23 MeV	0,25 dpa	--
Wendler et al. [117]	Sb	0,3 MeV	0,25 dpa	--

Tableau 1.5 : Résumé des différents seuils d'amorphisation en fonction de la particule incidente et de l'énergie. La température critique d'amorphisation est aussi indiquée.

2.2.2. Irradiations en température

Comme indiqué précédemment, il existe une compétition lors de l'irradiation entre la création de défauts par les cascades de collisions et la guérison de ces défauts par la température. La dose limite pour amorphiser le SiC va donc varier en fonction de la température. Ainsi, au-dessus d'une certaine température, appelée température critique d'amorphisation, l'amorphisation du SiC n'est plus possible.

Cette température semble varier en fonction de la particule incidente ainsi que de son énergie. Dans le cas d'irradiations avec des ions, les différentes températures critiques d'amorphisation trouvées dans la littérature se situent entre 120 °C et 270 °C [101, 102, 104, 118] (colonne 5 du tableau 1.5).

Toutes les irradiations par des ions de cette thèse ont été réalisées à température ambiante, on s'attend donc à ce que toutes les irradiations générant plus de 0,3 dpa provoquent une amorphisation du SiC.

2.2.3. Guérison du SiC à haute température

Les défauts liés à l'irradiation réalisée à température ambiante peuvent être guéris totalement ou partiellement par des traitements thermiques post irradiation. Il existe plusieurs stades de guérison dépendant du taux d'endommagement, de la nature des dégâts et de la concentration et de la nature de l'espèce implanté dans le matériau.

Lorsque le SiC n'est pas complètement amorphe, la littérature présente plusieurs stades de guérison. En particulier, pour des recuits sur des échantillons de 3C-SiC irradiés par des neutrons (0,2 dpa), trois températures de relaxation ont pu être déterminées : 300 °C, (600–750) °C et (850-1100) °C [119]. Lors de cette étude, chaque recuit a duré 345 minutes. Une autre étude sur des échantillons de 6H-SiC menée par Linez et al. [120] a déterminé des températures de relaxation de 400 °C, 850 °C (950 °C pour les échantillons les plus endommagés), 950 °C (1050 °C) et 1300°C pour des recuits de 30 minutes. L'endommagement des échantillons était alors compris entre 0,01 dpa et 0,05 dpa, généré par des ions hélium de 50 keV.

Dans le cas d'un échantillon complètement amorphe, les températures de recristallisation trouvées dans la littérature sont comprises entre 850 °C et 1500 °C, avec des durées de recuits comprises entre quelques minutes et plusieurs heures. De plus, ces études tendent à montrer qu'une guérison complète est impossible pour des échantillons fortement endommagés, même après plusieurs heures à 1500 °C [121]. Dans la plupart des cas, la recristallisation démarre à l'interface entre la zone irradiée et la zone non irradiée. Dans le cas particulier de SiC à nanograins, Gosset et al. [111] ont montré que la recristallisation était due à une nucléation hétérogène avec une croissance de nanocristallites de 3C-SiC dans les grains complètement amorphisés.

Le tableau 1.6 regroupe les températures de recristallisation et le temps de recuit pour différentes études sur la guérison du SiC post irradiation externe.

Elément	Energie (keV)	Dpa	Concentration atomique max (%)	Température de recristallisation	Temps de recuit	Matériau initial	Référence
N	62	≈ 16	≈ 15	1500 °C	10 min	6H-SiC	Bohn et al. [122]
Cr	260	≈ 10	≈ 1,0	1500 °C	10 min	6H-SiC	Bohn et al. [122]
Si	2000	≈ 6,5	≈ 0,8	1000 °C	5-500 min	6H-SiC	Höfgen et al. [123]
Kr	5300	≈ 1	≈ 0,02	≈ 1000 °C	45 min	6H-SiC	Meng et al. [124]
Ne	2300	≈ 0,9	≈ 0,17	≈ 1000 °C	45 min	6H-SiC	Meng et al. [124]
Ge	250	≈ 24	≈ 1,7	> 1000 °C	2-20 min	6H-SiC	Gorelik et al. [125]
He	15	≈ 0,6	≈ 1,8	800–900 °C	30 min	6H-SiC	Li et al. [126]
He	230	2,8	≈ 7	1000 °C	30 min	3C-SiC	Li et al. [127]
I	700	0,6	≈ 0,075	> 1000 °C	30 min	6H-SiC	Audren et al. [114]
Cs	300	0,3	≈ 0,1	1300 °C	30 min	6H-SiC	Audren et al. [128]
Cs	400	Non indiqué	Non indiqué	800 °C	0-48h	3C-SiC	Osterberg et al. [129]

Tableau 1.6 : Résumé des différentes températures de recristallisation pour le SiC amorphe.

2.3. Comportement des gaz rares dans SiC

Ces dernières années, de nombreuses études ont été menées sur l'irradiation et la production de dégâts dans le carbure de silicium. Les principaux résultats reportés à notre connaissance dans la littérature sur le comportement des gaz rares dans cette céramique sont résumés ci-après.

2.3.1. Comportement du xénon

Très peu d'études portent sur le comportement du xénon dans le SiC. Le xénon est un produit de fission très abondant dans les réacteurs nucléaires (produit dans plus de 6 % des fissions [130]). Sa rétention, en particulier pour ses isotopes radioactifs (le ^{135}Xe notamment), est un point crucial pour la sécurité des réacteurs. De plus, en raison de la faible solubilité des atomes de xénon dans le SiC, une partie des atomes piégés dans la matrice sous forme de complexe xénon-lacune peut former des bulles, ce qui entraîne une dégradation des propriétés des matériaux de structure ainsi qu'une possible fracturation [131]. Cependant, la littérature ne fait pas mention à notre connaissance d'une valeur de concentration seuil pour la formation de bulles de xénon dans le SiC.

Une étude de Friedland et al. [132] s'est intéressée à la diffusion du xénon dans du SiC mono et polycristallin. Pour cela, du xénon de 360 keV a été implanté à température ambiante, 350 °C et 600 °C dans des échantillons de 6H-SiC et de SiC déposé par CVD avec une fluence de $1.10^{16} \text{ at.cm}^{-2}$ (correspondant à une valeur de 44 dpa au maximum d'endommagement). Les implantations à température ambiante ont conduit à une amorphisation du SiC alors que le caractère cristallin du matériau est maintenu pour les implantations en température (avec cependant un assez fort

endommagement de la structure lors de l'implantation à 350 °C). Aucun relâchement n'a été mis en évidence à température ambiante. Des recuits à 1200 °C et 1300 °C ont montré un relâchement de xénon d'environ 30% atomique et 50 % atomique après 2 recuits de 5 heures. Aucune indication de la formation de bulles ni d'oxydation sous irradiation n'est cependant donnée dans cette étude. Une autre étude plus récente de Friedland [133] s'est focalisée sur le comportement du xénon lors de recuits de 40 h sous vide à 1300 °C et 1400 °C (avec la même fluence et la même énergie). Cette étude n'a pas montré de diffusion du xénon mais un déplacement du profil de xénon vers la surface dû à la sublimation du SiC, en particulier à 1400 °C.

2.3.2. Comportement de l'hélium

L'hélium est un gaz produit en grande quantité dans les réacteurs nucléaires. Dans le cas des réacteurs à fission, il est produit majoritairement par la désintégration α des actinides mineurs créés lors du cycle de fonctionnement. De plus, certaines fissions, appelées fissions ternaires (0,2 à 0,4% des fissions), forment trois produits de fission dont, dans 90% des cas, un noyau d'hélium 4. Enfin, l'hélium est l'un des produits de la fusion nucléaire, il va donc être aussi implanté à forte dose dans les matériaux entourant le plasma et produit par transmutation.

De nombreuses études ont été effectuées sur le comportement de l'hélium dans le carbure de silicium. En effet, le carbure de silicium a depuis longtemps été envisagé comme matériau pour les réacteurs à fusion. Les concentrations en hélium attendues dans ce matériau sont alors comprises entre 1% atomique et 3,6% atomique (50-180 ppm/dpa en He avec des endommagements de l'ordre de 200 dpa [99, 134]).

Le seuil de formation de bulles lors d'implantation à température ambiante a ainsi été déterminé par de nombreux auteurs. Ces concentrations varient entre 1,7% atomique et 8% atomique [99, 105, 113, 135, 136]. En particulier, une étude de Zinkle et al. [99] sur des échantillons de 3C-SiC implantés en hélium de 1 MeV indique la formation de bulles pour une concentration atomique en hélium d'environ 4%. Ce dernier auteur a également réalisé des études à plus haute fluence et a aussi pu observer la formation de cloques et un début d'exfoliation à une concentration d'environ 20% atomique. Seules des nanobulles ont été mises en évidence par microscopie électronique en transmission dans cette étude qui n'incluait pas d'analyses à plus haute concentration d'hélium ni d'analyses chimiques complètes (oxydation, évolution de composition, profils d'hélium).

Une étude de Linez et al. [137] a montré expérimentalement une position préférentielle de l'hélium dans le 6H-SiC. Dans cette étude, il est observé que l'hélium occupe préférentiellement les sites interstitiels tétraédriques après implantation à température ambiante. Après recuit à 400 °C, une migration de l'hélium vers les lacunes de silicium et les bilacunes de silicium et carbone est observée.

La littérature comprend aussi de nombreuses études sur le comportement de l'hélium après recuit à haute température. Des échantillons de 6H-SiC mono et polycristallins ont été implantés en hélium par Vincent et al. [138], puis recuit à 1300 °C pendant 30 minutes. A la suite de ce recuit, l'hélium a été complètement relâché par les échantillons monocristallins alors que les échantillons polycristallins conservent 95 % de l'hélium initial. Trocellier et al. [139] ont aussi implanté des monocristaux de 3C-SiC puis les ont recuits pendant 1 heure à des températures comprises entre 1000 °C et 1200 °C. Il apparaît que le relâchement de l'hélium est faible à 1000 °C (< 5%) mais devient important à 1200 °C (30%) ce qui est cohérent avec l'étude de Vincent et al.. L'explication donnée par les auteurs pour ces résultats est la formation de clusters hélium/défauts stables qui permettent la rétention de l'hélium. La formation de ces clusters serait favorisée par une structure polycristalline et par la présence de joints de grains qui entraînerait une rétention quasi complète de l'hélium à haute température.

2.3.3. Comportement des autres gaz rares

Le comportement des autres gaz rares (Ne, Ar et Kr) a été étudié dans SiC pour diverses applications. Parmi ceux-ci, l'étude du krypton par exemple peut être intéressante dans le contexte nucléaire car il est produit lors de la fission avec un rendement de fission de 0,28% [130]. L'étude de ces gaz est aussi importante sur le plan fondamental car elle permet de mieux comprendre le comportement du SiC et de l'espèce implantée en fonction du rayon atomique de cette dernière.

Tout comme le xénon, les études sur le néon, l'argon et le krypton dans SiC sont peu nombreuses et souvent couplées avec des études sur l'hélium ou le xénon. Ainsi, la diffusion du krypton dans du SiC mono et polycristallin a été étudiée par Friedland et al. [140]. Des échantillons de SiC-CVD et de 6H-SiC ont été implantés à une fluence de 2.10^{16} at.cm⁻² en krypton avec une énergie de 360 keV. Une forte diffusion du krypton est observée lors de recuits à 1200 °C ou plus. De plus, un relâchement de 30% est aussi noté après 20 heures à 1300 °C. Le comportement de l'argon dans des monocristaux de 6H-SiC a été étudié par Velişa et al. [141]. Les échantillons ont été implantés en argon à une énergie de 180 keV et une fluence de 5.10^{16} at.cm⁻². Aucune bulle d'argon n'a été observée dans cette étude même après un recuit d'une heure à 1000 °C. Ainsi le seuil de formation de bulles d'argon dans SiC est supérieur à 6,4% atomique. Un relâchement important d'environ 70% a aussi été observé après le recuit. Enfin, dans le cas du néon, des implantations en ²⁰Ne à une énergie de 2,3 MeV et à une fluence de $3,75.10^{15}$ at.cm⁻² n'ont pas permis de mettre en évidence la formation de bulles, ce qui permet de savoir que le seuil de formation de bulles est supérieur à 0,18% atomique pour cette espèce [124].

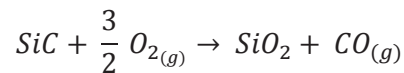
Les informations tirées des études portant sur les gaz rares tels que l'argon ou le krypton sont intéressante car la mobilité de ces espèces dans SiC est probablement très faible, tout comme celle du

xénon. Il est probable que ces trois espèces présentent un comportement très similaire dans SiC. On peut donc supposer que le seuil de formation de bulles de xénon est supérieur à 6,4% atomique comme pour l'argon.

2.4. Résistance à l'oxydation

Le carbure de silicium est une céramique de type non-oxyde et la connaissance de ses mécanismes d'oxydation à haute température est un enjeu majeur pour son utilisation en réacteur. De nombreuses études ont été menées sur l'oxydation du SiC depuis de nombreuses années [82, 142-150]. Il est globalement admis qu'il existe deux types d'oxydation du SiC : une oxydation passive et une oxydation active avec une zone de transition assez large entre les deux.

Pour une faible température et une forte pression partielle d'oxygène, le SiC réagit avec l'oxygène pour former une couche passivante de SiO₂ en surface, ralentissant la pénétration ultérieure de l'oxygène dans le bulk du matériau. La réaction qui a lieu est la suivante [147-150] :

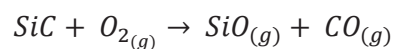


Cette réaction d'oxydation passive s'accompagne d'un gain de masse significatif suivant une loi parabolique avec le temps comme proposé par Singhal [143] :

$$W^2 = K_p t$$

où W est le gain de masse, t le temps et K_p la constante de vitesse parabolique. L'étude de Singhal montre que cette constante peut être déterminée à partir d'une loi de type Arrhenius. L'énergie d'activation pour cette relation est de 481 kJ/mol. La couche de SiO₂ formée est amorphe pour des oxydations à une température inférieure à 1400 °C. Pour des températures supérieures, le SiO₂ cristallise sous forme de cristobalite. Le ratio entre le volume d'oxyde formé et le volume de substrat consommé (ici le carbure de silicium) est proche de 1 pour cette réaction [60]. De plus, la vitesse de diffusion de l'oxygène dans la couche de SiO₂ est très faible par rapport à d'autres oxydes, confirmant le caractère protecteur de SiO₂ [60].

Cependant, pour une pression partielle d'oxygène inférieure à une valeur limite dépendant de la température, la couche de silice n'est plus stable et le carbure de silicium s'oxyde rapidement, avec une perte de poids linéaire. Il s'agit alors d'une oxydation active suivant la réaction [147-150] :



Comme indiqué précédemment, la transition entre ces deux régimes d'oxydation est très large et dépend de nombreux facteurs, comme la microstructure du SiC ou les impuretés présentes. La

pression partielle d'oxygène nécessaire pour initier une oxydation active peut être 10^4 fois supérieure pour un échantillon de SiC fritté présentant des résidus d'additifs de frittage que pour un SiC pur fabriqué par CVD [142].

Le tableau 1.7 et la figure 1.19 présentent les températures de transition entre oxydation passive et active en fonction de la pression d'oxygène trouvées dans la littérature [82, 142-150]. On remarque que la température de transition pour une pression donnée est plus élevée pour le β -SiC que pour le α -SiC, ce qui lui assure une meilleure stabilité à haute température [149-151].

T (°C)	P _{O2} de transition (Pa)						
	Balat et al. [145] calcul	Jacobson et al. [152] SiC polycristallin	Singhal [82] Calcul	Hinze et al. [144] Expérimental	Vaughn et al. [146] α -SiC fritté	Charpentier et al. [149] Monocristal α -SiC	Charpentier et al. [150] CVD β -SiC
1100	0,2	-	0,5	0,005	0,14	-	-
1200	9	-	4	0,09	0,9	-	-
1287	-	-	-	-	-	0,2	-
1300	57	-	23	1	4	-	0,2
1317	-	-	-	-	-	2	-
1337	-	-	-	-	-	10	-
1367	-	-	-	-	-	100	-
1387	-	3,5	-	-	-	-	2
1400	297	-	103	10	17	-	-
1437	-	-	-	-	-	-	10
1490		5,6					
1500	1247	-	544	75	60	-	-
1537	-	-	-	-	-	-	100
1600	4410	-	1420	440	182	-	-
1700	13628	-	5270	2163	493	-	-
1800	37558	-	15400	9116	1215	-	-

Tableau 1.7 : Tableau récapitulatif des pressions partielles d'oxygène de transition en fonction de la température pour différentes études.

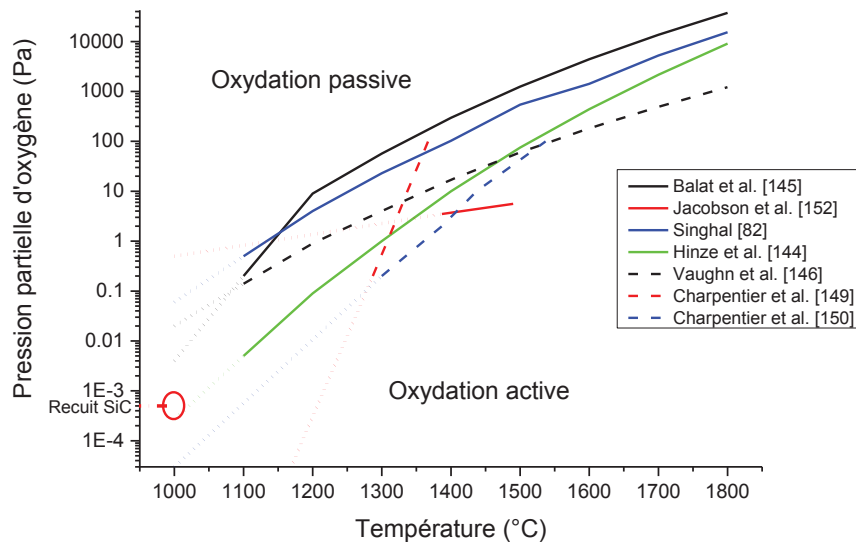


Fig. 1.19 : Transition oxydation passive-oxydation active du SiC pour différents auteurs (courbes tracées à partir des données du Tableau 1.7). L'extrapolation jusqu'à 1000 °C est tracée en pointillé pour chaque courbe.

La maîtrise de cette réaction d'oxydation va être très importante dans le cadre de l'utilisation du SiC en réacteur. En effet, la température attendue en réacteur peut atteindre 1000 °C pour certains concepts de la génération IV voire plus en situation incidentelle. Afin de maintenir l'intégrité de la gaine dans ces situations et empêcher une dégradation rapide du SiC, il faudra que la quantité d'oxygène présente dans le caloporteur en tant qu'impureté soit adaptée afin de toujours rester dans un régime d'oxydation passive. Dans le cas du GRF, le caloporteur est de l'hélium avec une pression de 7 MPa. La principale impureté dans le caloporteur est l'oxygène avec une concentration prévue entre 2 et 1000 ppm. Des études ont montré que le régime passif est atteint lorsque la concentration en oxygène dans le caloporteur atteint 10 ppm [151].

Dans le cadre de cette thèse, tous les traitements thermiques ont été réalisés sous vide secondaire ($P_{O_2} < 5.10^{-6}$ mbar, c'est à dire $< 5.10^{-4}$ Pa), avec une température maximale de 1000 °C. En extrapolant les courbes de température de la figure 1.17 (en pointillé), des études, notamment sur le β -SiC [150], montrent que toutes les expériences de recuits thermiques ont été réalisées a priori en régime passif.

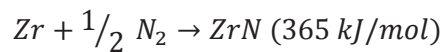
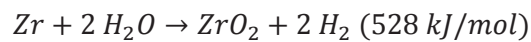
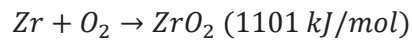
A noter que le carbure de silicium présente aussi une très bonne résistance à l'oxydation à haute température en présence de vapeur d'eau. En effet, dans le cas d'un accident comme celui de Fukushima, l'oxydation des gaines se passe dans une atmosphère riche en vapeur d'eau et en oxygène. Une étude de Teranni et Silva [153] a montré, par exemple, une très bonne tenue du SiC avec la formation d'une couche de SiO_2 d'une épaisseur maximale de 2,5 μm . Cette étude s'est portée sur des particules TRISO oxydées par de la vapeur d'eau à une pression d'un bar pendant 24 heures à une température comprise entre 1500 °C et 1700 °C. Une autre étude de Pint et al. [154] montre aussi une

bonne résistance à l'oxydation du SiC. Les échantillons avaient été soumis à des températures de 1350 °C pendant 48 heures sous une atmosphère de vapeur d'eau à une pression de plusieurs bars.

2.5. Le SiC dans les réacteurs nucléaires

2.5.1. SiC dans les réacteurs à fission de génération II et III

Les gaines des réacteurs actuels (Fig. 1.20) sont en Zircaloy 4 (alliage de zirconium avec (1,2-1,7%) en masse d'étain, (0,18-0,24%) de fer, (0,07-0,13%) de chrome et moins de 0,01% d'hafnium) [155], qui présente une température de fusion de 1852 °C. Le Zircaloy 4 présente un inconvénient majeur lors de son utilisation en réacteur, en particulier en situation accidentelle. Il s'agit d'une oxydation assez importante avec l'eau ou l'air, notamment à haute température, pour former un oxyde appelé zircone (ZrO_2) ou un nitrure de zirconium (ZrN) selon les équations suivantes [156] :



Ces réactions étant exothermiques, elles entraînent donc une élévation de la température du Zircaloy, ce qui augmente encore la vitesse de réaction, etc... Un emballement rapide de cette oxydation est donc possible, affectant la tenue mécanique des gaines et entraînant une forte augmentation de la température dans le cœur. De plus, l'oxydation de la gaine par l'eau produit de grandes quantités d'hydrogène. Cet hydrogène, en présence d'eau (ou d'oxygène) et de chaleur, forme un mélange détonant qui peut entraîner des explosions pouvant endommager le cœur du réacteur ou l'enceinte de confinement. C'est ce phénomène qui est à l'origine des explosions qui ont détruit les bâtiments des réacteurs 1, 2 et 3 de la centrale nucléaire de Fukushima au Japon en mars 2011 [157].



Fig. 1.20 : Gains de REP actuelles en Zircaloy 4.

Ainsi, la durée de vie de ces gaines est assez limitée dans les conditions normales de fonctionnement, et dans le cas de situations accidentelles, l'oxydation et la présence d'hydrogène dégradent fortement leurs propriétés, entraînant un risque pour la sécurité du réacteur et pouvant conduire à un relâchement de matière radioactive.

Une des solutions envisagées pour limiter ces phénomènes est le remplacement des gaines en Zircaloy par des gaines à base de composites en céramique réfractaire et en particulier à base de SiC.

Cependant, un des problèmes lors de la conception de composite SiC/SiC densifié par CVI (pour Chemical Vapor Infiltration) est la présence d'une forte porosité résiduelle (typiquement 15 à 20%). Cette porosité dégrade la conductivité thermique et peut conduire à un relâchement des produits de fission volatils. Le procédé NITE (Nano-Infiltration and Transient Eutectic-phase) a été développé au Japon au début des années 2000 et peut permettre la conception de composite présentant une faible porosité résiduelle. La fabrication de composite par le procédé NITE comprend une matrice frittée à base de nano-poudre de β -SiC et des fibres de SiC hautement cristallines couvertes de carbone (interface), le frittage étant aidé par des additifs (généralement sous forme d'oxydes). La porosité résultant de ce traitement est inférieure à 5% et permet une bonne rétention des produits de fission [158]. Cependant, la présence d'additifs de frittage peut modifier les propriétés du SiC dans les conditions réacteur, notamment en ce qui concerne l'oxydation. Idéalement, la matrice doit être composée de carbure de silicium stœchiométrique, pur et dense, mais la fabrication de composites fibrés avec une matrice dense est difficile [159].

A titre d'illustration, on peut citer deux concepts de gaines particulièrement avancés : le concept Sandwich en France et le concept américain Triplex. Dans les deux cas, la gaine est composée de plusieurs couches de matériaux réfractaires.

Le concept de gaines Sandwich a été développé par le CEA [56]. Ces gaines comprennent un liner en métal réfractaire de 50 à 100 μm d'épaisseur entouré de deux couches de composite SiC/SiC sur ces faces internes et externes afin d'assurer la résistance mécanique de la structure (Fig. 1.21). Le liner métallique est choisi en fonction de son affinité avec le carbure de silicium ainsi que pour sa résistance à l'irradiation aux neutrons et va permettre d'assurer l'étanchéité de la gaine notamment vis-à-vis des gaz de fissions. Le tantale ou le niobium sont les éléments les plus prometteurs à l'heure actuelle pour composer ce liner [56].

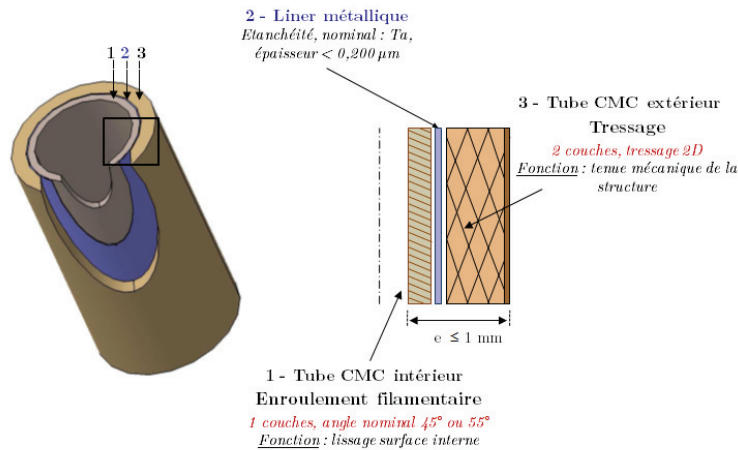


Fig. 1.21 : Schéma du concept Sandwich, le SiC est présent dans les couches 1 et 3 [56].

Les deux tubes CMC (pour Composite à Matrice Céramique) qui entourent ce liner sont élaborés avec des fibres de carbure de silicium de dernière génération d'une grande pureté, comme les fibres Hi-Nicalon S ou Tyranno SA3 [160-161]. Il existe cependant une différence dans la texturation des deux couches de composite. S'ils sont tous les deux densifiés par CVI, le renfort du tube interne est réalisé par enroulement filamentaire permettant d'avoir une surface interne de gaine relativement lisse. La partie externe est réalisée par un tressage 2D ou 3D interlock qui va lui conférer des propriétés mécaniques élevées. Le lissage de la surface externe est assurée par des opérations d'usinage suivies d'un dépôt supplémentaire de SiC par CVD qui ne modifie pas les propriétés mécaniques de l'assemblage [162].

Le concept Triplex a lui été suggéré en 2002, avec le début de l'élaboration d'un composite double couche en carbure de silicium. Cependant, ce concept a rencontré de nombreux problèmes, notamment un problème de délamination de la couche interne du composite. La forme évoluée de ce concept de gaine a finalement été brevetée en 2006 sous le nom de « Multi-Layered Ceramic Tube for Fuel Containment Barrier And Other Application In Nuclear And Fossil Power Plants », communément appelé Triplex [163].

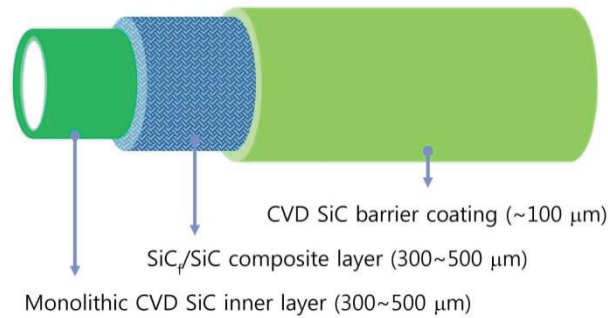


Fig. 1.22 : Schéma du concept de gaine Triplex [164].

Une gaine Triplex est une gaine multicouche, avec une couche interne en SiC monolithique, une couche centrale en composite fibré SiC/SiC_f et une couche externe en SiC déposé par CVD (Fig. 1.22). Le monolithe interne est réalisé par un dépôt CVD. Le composite fibré est obtenu par CVI d'une matrice SiC dans un tressage de SiC commercial. Cette tresse est constituée de 500 à 1600 fibres de type Hi-Nicalon S ou Tyranno SA3 de 8 à 14 μm de diamètre. La couche externe est elle aussi déposée par CVD et l'état de surface peut éventuellement être ajusté. La couche interne doit assurer l'étanchéité de la gaine, le composite la résistance mécanique et la couche externe permet de protéger le composite vis-à-vis de l'environnement en réacteur.

Comme exposé précédemment, le SiC présente une grande résistance à l'oxydation par la vapeur d'eau [153-154] et une bonne tenue en température, l'utilisation de ce type de matériaux permettrait ainsi de conserver l'intégrité du cœur ainsi qu'un confinement des matières radioactives même à haute température (≈ 1600 °C), augmentant ainsi fortement la sûreté dans le cas d'accident grave de type « perte de refroidissement » [165].

2.5.2. SiC dans les réacteurs à fission de génération IV

Dans les réacteurs à fission de génération IV, les sévères conditions de fonctionnement obligent l'utilisation de matériaux réfractaires ayant une bonne tenue à haute température ainsi qu'une faible réactivité chimique. C'est pour cela que les céramiques réfractaires sont fortement envisagées dans la conception de ces réacteurs et plus particulièrement dans les concepts GFR et VHTR. De nouvelles études envisagent également l'emploi du SiC dans les SFR et les MSR.

Dans les réacteurs GFR, deux configurations pour l'assemblage combustible sont possibles. Les cœurs seraient composés soit d'aiguilles cylindriques, en composite céramique de type Sandwich ou Triplex, ressemblant aux crayons REP (Fig. 1.23), soit d'assemblages hexagonaux dans lesquels seraient insérés des plaques de combustible macro-structurées. Ces dernières seraient elles aussi composées d'une matrice céramique de structure alvéolaire (Fig. 1.24) [166]. Ce design serait utilisé pour obtenir une bonne densité de puissance ainsi qu'une meilleure évacuation de la chaleur.

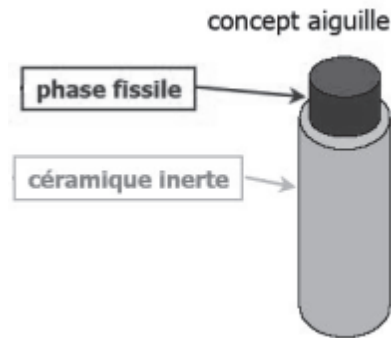


Fig. 1.23 : Concept aiguille possible pour un GFR [167].

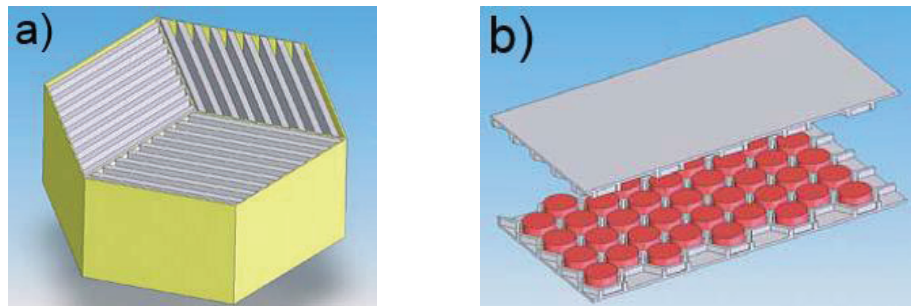


Fig. 1.24 : a) Assemblage hexagonal possible pour un GFR. On remarque que les plaques sont arrangées en losange. b) Eclaté d'une plaque macro-structurée pour un GFR. Les pastilles combustibles sont en rouges [166].

Avant le développement à l'échelle commerciale d'un GFR, le prototype européen ALLEGRO est actuellement à l'étude. Le cœur du réacteur ALLEGRO sera modulable afin de pouvoir tester les deux configurations d'assemblage, en commençant par les aiguilles [166]. Les résultats obtenus pour ce prototype permettront de définir le design définitif des GFR pour l'exploitation commerciale.

Cependant, les dernières études sur les cœurs des GFR, notamment pour le réacteur GFR-2400, tendent à s'orienter sur un cœur avec des assemblages hexagonaux contenant des aiguilles combustibles (Fig. 1.25). Ces assemblages répondent à différentes fonctions : il y a notamment des assemblages réflecteurs de neutrons en Zr_3Si_2 au sommet et sur les bords du cœur, des assemblages permettant de faire passer les grappes de contrôle en carbure de bore et bien sûr les assemblages combustibles.

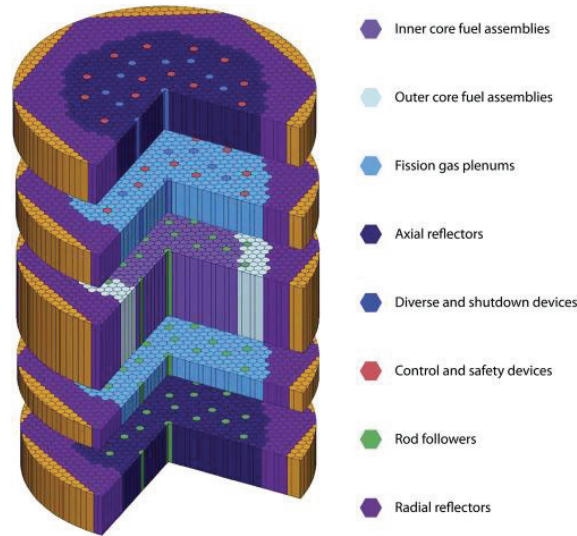


Fig. 1.25 : Cœur envisagé pour le GFR-2400 composés d'assemblages hexagonaux. Le SiC serait un des composants des assemblages combustibles [4].

Les assemblages combustibles sont constitués d'une grille en SiC qui contient 217 crayons (Fig. 1.26 a)) [4]. Ces crayons se composent d'un cœur combustible de carbure d'uranium et plutonium, avec une gaine en SiC autour (Fig. 1.26 b)). Cette gaine est en composite SiC/SiC_f avec un dépôt en SiC déposé par CVD à l'extérieur et un liner métallique en alliage de tungstène et de rhénium (W14Re avec 14% en masse de rhénium) face au combustible pour assurer l'étanchéité au gaz de fission. Afin de limiter les contraintes sur la gaine lors du gonflement de la pastille combustible, il existe un espace de 145 μm rempli avec de l'hélium à 1 MPa entre la pastille et la gaine.

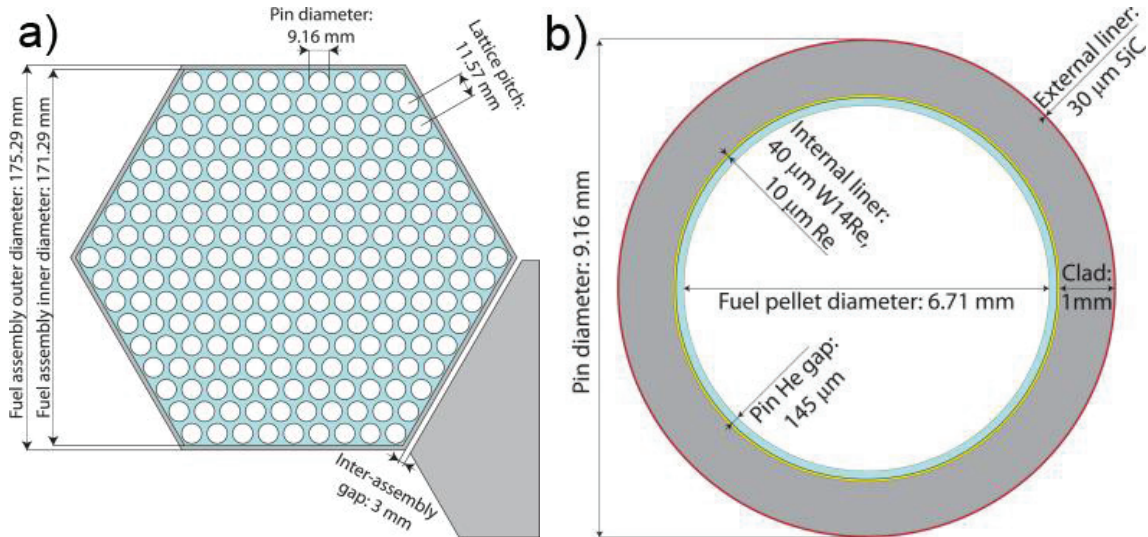


Fig. 1. 26 : a) Assemblage hexagonal envisagé pour le GFR-2400, b) schéma d'un crayon combustible [4].

Dans le cas du VHTR, les céramiques entrent dans la composition du combustible TRISO (pour TRistructural ISOtropic). Ce combustible se présente sous la forme de billes millimétriques ($\varnothing = 0,96 \text{ mm}$). Une particule TRISO typique est composée de cinq couches concentriques (Fig. 1.27)

[168]. Un noyau combustible en dioxyde d'uranium se trouve au centre de la bille. Certaines études proposent aussi de remplacer le dioxyde d'uranium par un oxyde, un carbure ou un mélange oxyde/carbure d'uranium, de plutonium, de thorium ou d'éléments transuraniens [169]. Ce noyau combustible est entouré par une couche tampon en carbone pyrolytique à basse densité permettant de récupérer les produits de fission et de compenser le gonflement du combustible. Il y a ensuite une couche de carbone pyrolytique à haute densité (Inner Pyrolytic Carbon) imperméable à certains produits de fission. Une couche de CVD-SiC entoure ce carbone pyrolytique afin de bloquer le relâchement des produits de fission gazeux et métalliques. Le SiC résiste aussi à la pression due au gonflement du combustible et aux gaz qui s'accumulent dans la particule, l'empêchant ainsi de se déformer ou de se fendre. Enfin, il y a une dernière couche de carbone pyrolytique (Outer Pyrolytic Carbon) afin de protéger le SiC durant la fabrication de la particule et sa mise en forme [170]. Cette architecture permet une bonne tenue mécanique ainsi qu'une rétention des produits de fission même dans les conditions de températures très sévères présentes dans les VHTR ($T_{\text{Cœur}} > 1000^{\circ}\text{C}$) [170, 171].

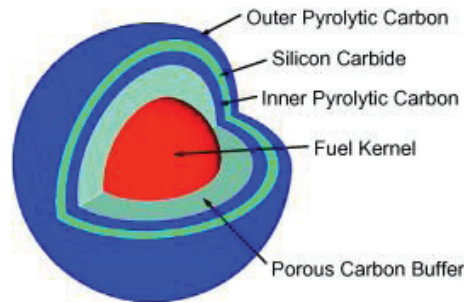


Fig. 1.27 : Schéma d'une particule TRISO [168].

Ces billes sont ensuite dispersées dans une matrice de graphite. Cette matrice est, soit cylindrique, dans le cas du concept américain à « blocs prismatiques et compacts », soit sphérique, dans le cas du concept allemand à « boulets » (Fig. 1.28). La hauteur d'un compact cylindrique est de 50 mm environ pour un diamètre de l'ordre de 10 mm. Un compact contient environ 7000 particules TRISO. Ces compacts sont ensuite insérés dans des blocs de graphite hexagonaux. Le réacteur japonais HTTR de 30 MWth fonctionne avec ce concept de compacts [168]. Dans le concept à boulets, le diamètre de ces derniers est de l'ordre de 60 mm. Il est formé d'une zone externe d'environ 5 mm d'épaisseur de graphite pur et d'une partie interne qui contient environ 12000 particules TRISO. Ces boulets sont ensuite déposés dans le cœur du réacteur. Actuellement, un des réacteurs qui utilise un cœur à lit de boulets est le réacteur chinois HTR-10 de 10 MWth [168].

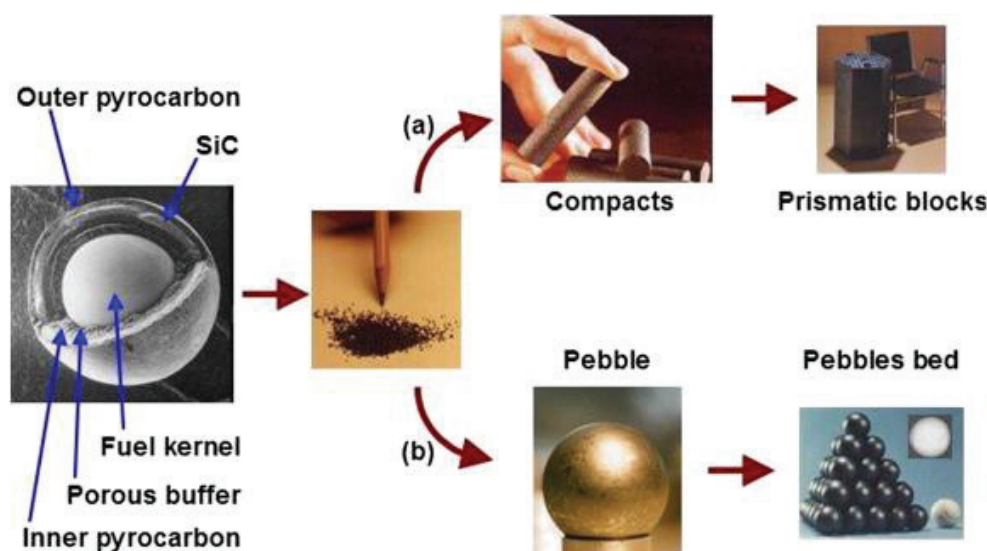


Fig. 1.28 : Images des différents assemblages combustibles composés de particules TRISO : a) concept à blocs prismatiques et compacts et b) concept à boulets [166].

D'autres concepts ont aussi envisagés plus récemment l'utilisation du carbure de silicium : les SFR et les MSR.

Dans le cas du SFR, les assemblages combustibles hexagonaux en acier inoxydable actuels seraient remplacés par des tubes hexagonaux mixtes avec tronçons en composite SiC/SiC_f et armure métallique. Ces tubes contiendraient le faisceau d'aiguilles combustibles [172-173]. Cette combinaison permettrait une utilisation à plus haute température tout en gardant un comportement acceptable sous irradiation et une bonne transparence aux neutrons. Le SiC est aussi envisagé dans les réacteurs avec un cycle de fonctionnement très long comme le prototype coréen de réacteur iSFR (innovative Sodium-cooled Fast Reactor) de 392,6 MWth avec un cycle de fonctionnement de 20 ans [174] ou les prototypes d'UCFR (Ultra-long cycle Fast Reactor), d'une puissance comprise entre 100 MWth et 1000 MWth [175]. Dans le premier cas, des composites en SiC/SiC_f seraient utilisés dans le système de protection passif nommé FAST, en tant que gaine et protection pour les barres d'arrêt d'urgence en B₄C. Dans les prototypes d'UCFR, le SiC serait le matériau de gainage du combustible.

Enfin pour les MSR, un des problèmes majeurs de la conception de ces réacteurs est la perméabilité du graphite du cœur vis-à-vis des sels fondus. Cette perméabilité entraîne notamment l'apparition de points chauds (1000-1200 °C) qui augmentent l'endommagement du graphite d'un facteur deux [176]. Une des solutions proposées est l'application d'un dépôt mince par CVD de SiC en surface du graphite nucléaire. Ce dépôt permettrait de réduire de façon significative l'infiltration des sels fondus dans la matrice du cœur [177]. Cependant, de nombreuses recherches sont toujours en cours dans ce domaine, notamment pour évaluer la corrosion du SiC par les sels fondus [178-179].

2.5.3. Les réacteurs à fusion

Dans le cadre des réacteurs à fusion, les céramiques réfractaires, notamment le SiC, apparaissent dans différents concepts envisagés pour le réacteur DEMO, le prototype commercial qui fera suite au projet ITER. A l'heure actuelle, les composites SiC/SiC seraient utilisés dans la fabrication des couvertures tritigènes et pour la réalisation du divertor. Les couvertures tritigènes (en jaune sur la figure 1.29) sont les parties de la chambre situées immédiatement après la première paroi. Leur but est double : évacuer la chaleur produite par le plasma et régénérer le tritium consommé lors de la fusion par la réaction ${}^6\text{Li} + n \rightarrow {}^4\text{He} + {}^3\text{H}$. Le divertor est une partie située généralement sur le sol du tokamak (en marron sur la figure 1.29). Il permet de dévier et extraire du plasma les déchets de la réaction de fusion (majoritairement de l'hélium) parfois appelés cendres de fusion. Il est possible de répartir l'utilisation du SiC en trois différentes catégories [180] : uniquement comme composant faisant face au plasma, comme inserts dans les couvertures tritigènes présentant une circulation de métal liquide et enfin dans une couverture où il serait à la fois le matériau de structure et le matériau faisant face au plasma.



Fig. 1.29: Schéma d'un Tokamak. Les couvertures tritigènes sont en jaunes et le divertor apparaît en marron.

Peu de recherches ont pour l'instant abouti concernant l'utilisation du SiC comme composant face au plasma. En effet, la plupart des concepts ont préféré l'utilisation de tungstène pur malgré une bonne compatibilité entre le carbure de silicium et le tungstène (notamment en ce qui concerne l'expansion thermique et la gamme de température de fonctionnement [180, 181]). Cependant, les isotopes de l'hydrogène présentent une grande mobilité dans le tungstène. Le confinement du tritium uniquement par le tungstène pose donc un problème. Certaines études envisagent donc le retour du SiC dans des composites W-SiC-W (Fig. 1.30) afin de confiner efficacement le tritium [182]. Ces concepts comprennent un substrat de tungstène, recouvert d'une couche de 0,5 μm à 2 μm de carbure de silicium et d'une dernière couche de tungstène de 1,5 μm à 2,5 μm d'épaisseur déposée en surface.

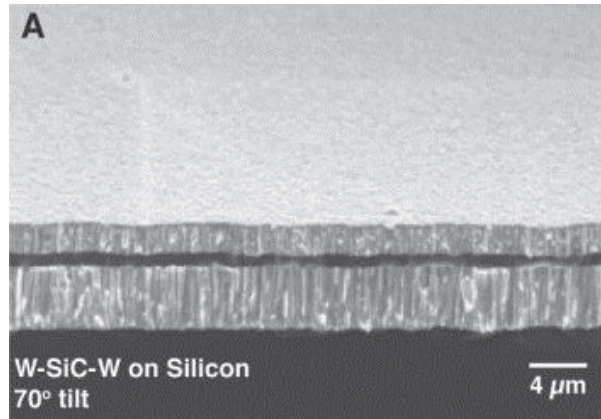


Fig. 1.30 : Image MEB d'un composite W/SiC/W [182].

Concernant l'utilisation du SiC comme élément de structure de la couverture, le concept le plus avancé est le SCLL (pour Self-Cooled Lithium Lead blanket) [183] et en particulier le concept des couvertures du réacteur ARIES-AT (Fig. 1.31). Dans cette configuration, la structure est en SiC/SiC_f. La couverture est parcourue par une circulation de Pb-17Li (mélange eutectique liquide de plomb contenant 17% de lithium) [184, 185]. Ce mélange de plomb et de lithium va servir à la fois de réfrigérant, de source de tritium grâce au lithium faisant une réaction nucléaire avec les neutrons de fusion et de réflecteur/multiplicateur de neutrons grâce au plomb.

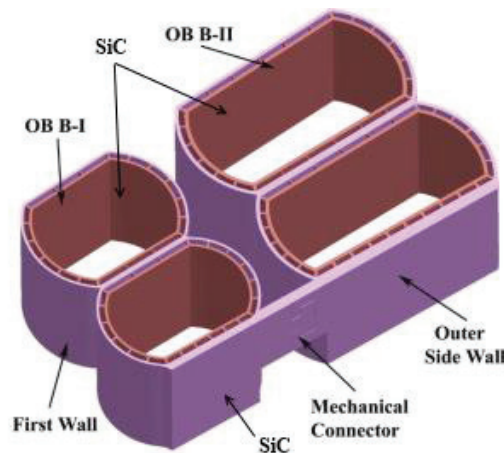


Fig. 1.31 : Schéma d'un élément d'une couverture tritigène de type « Self Cooled Lithium Lead ». Les parties SiC sont en violet et en rouge. Le mélange de lithium et de plomb circule dans la partie rouge et entre les parties rouges et violettes.

Enfin, le SiC est envisagé dans les couvertures de type DCLL (Dual Coolant Lithium Lead blanket) (Fig. 1.32), dans laquelle le SiC apparaîtrait sous forme d'insert. Ce type de couverture permet un fonctionnement à plus haute température par rapport à des couvertures de type SCLL. En effet, en plus d'un circuit Pb-17Li, le refroidissement est aussi assuré par une circulation d'hélium passant par un circuit différent. Les inserts de SiC permettent la circulation du Pb-17Li. Ils jouent aussi le rôle d'isolant électrique entre le Pb-17Li et les matériaux de surface, car le mélange lithium-plomb à haute température et sous un fort champ magnétique devient extrêmement

conducteur. La présence d'un isolant est nécessaire car la conduction entre le Pb-17Li et la paroi du tokamak pourrait entraîner des problèmes de magnétohydrodynamique, déstabilisant le plasma et empêchant ainsi le maintien de la réaction de fusion [134, 186, 187].

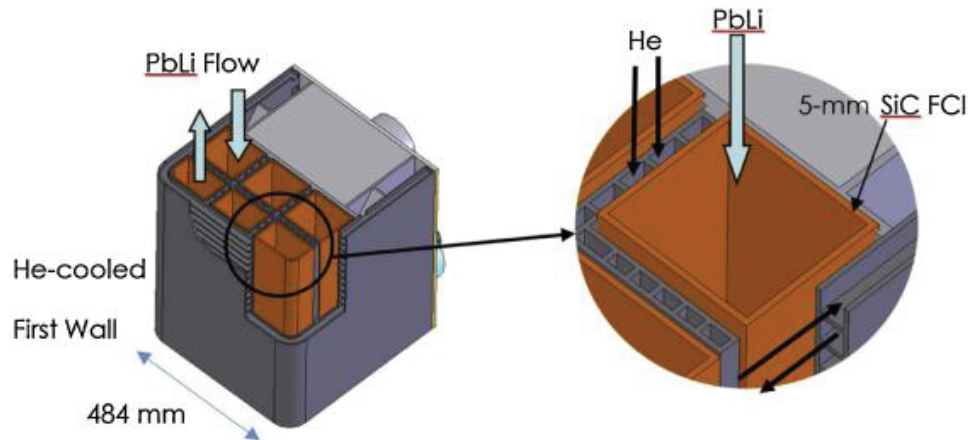


Fig. 1.32 : Schéma d'un élément d'une couverture tritigène de type « Dual Coolant Lithium Lead » [134].

Dans ces différentes applications, le SiC devra pouvoir résister à des températures de fonctionnement de 500 °C à 1200 °C et supporter un endommagement compris entre 100 dpa et 200 dpa et des concentrations en hélium et hydrogène pouvant atteindre respectivement 3,6% atomique et 1,4% atomique (50-180 ppm/dpa en hélium et 20-70 ppm/dpa en hydrogène), tout en gardant une conductivité thermique et une résistance mécanique acceptable [99, 134, 180].

2.6. Autres applications du SiC

Depuis la découverte d'un procédé de fabrication industriel rentable, le carbure de silicium a connu des utilisations dans de nombreux domaines. La première fut en tant qu'abrasif commercialisé sous le nom de Carborundum®. En effet, la très grande dureté du carbure de silicium lui permet d'abriter la plupart des matériaux. Il a aussi été utilisé dans la fabrication de parafoudre, mais a depuis été remplacé par l'oxyde de zinc ZnO.

Les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale se sont fortement intéressés au carbure de silicium, notamment en raison de sa grande résistance même à haute température ainsi que pour son point de fusion élevé. Le secteur de l'automobile l'utilise notamment pour la fabrication de freins à haute efficacité pour les voitures de course ou de luxe (Fig. 1.33), majoritairement sous forme de fibres de carbone renforcées par un composite carbone/carbure de silicium (C/C-SiC) [188].



Fig. 1.33 : Disque de frein en composite C/C-SiC d'une Porsche Carrera GT.

L'aéronautique mène, encore à l'heure actuelle, de nombreuses études sur le carbure de silicium pour le développement de nouveaux réacteurs d'avions fonctionnant à plus haute température, ce qui permettrait une économie de carburant et une réduction des rejets. De plus, l'utilisation de SiC permettrait une réduction globale du poids des turbines. En effet, les pièces des turbines actuelles sont fabriquées avec des superalliages de cobalt et de nickel ($\rho \approx 8-9 \text{ g.cm}^{-3}$) [189], qui fonctionnent à des températures proches de leur point de fusion ($\approx 1100 \text{ °C}$). Les tests menés sur des composites en SiC/SiC sont très encourageants, avec une très bonne tenue même après des dizaines de milliers d'heures de fonctionnement à 1250 °C dans une atmosphère riche en vapeur d'eau [189]. De plus, avec une densité de 3,21, l'utilisation de SiC permet une réduction de la masse des pièces d'un facteur trois. Ainsi, General Electrics et SAFRAN ont lancé la production à grande échelle des turbines LEAP (Fig. 1.34) pour équiper progressivement les Airbus A320 à partir de fin 2016 et les Boeing 737 max en 2017 [190].



Fig. 1.34 : Maquette de la turbine LEAP.

L'aérospatiale utilise le SiC depuis de nombreuses années comme bouclier thermique pour les rentrées atmosphériques de différents véhicules spatiaux, notamment sur la navette spatiale. Si les parties les plus exposées (nez, bords d'attaques des ailes, dérive,...) sont en composites carbone-carbone (Reinforced Carbon–Carbon (RCC)), une grande partie de la protection thermique se compose de composites C/SiC [191]. De plus, afin de protéger le RCC de l'oxydation à haute température, un dépôt de SiC est réalisé sur ces pièces [192]. Plus récemment, l'agence spatiale européenne a utilisé le SiC comme bouclier thermique sur le prototype de navette IXV (Intermediate eXperimental Vehicle) (Fig. 1.35 a)) qui a effectué avec succès une rentrée atmosphérique le

11 février 2015 [193]. Une autre utilisation du SiC dans le domaine spatial est la fabrication de miroir pour les télescopes spatiaux permettant de réduire significativement le poids de ces satellites. Ainsi, les miroirs des télescopes Herschel et Gaïa ont entièrement été réalisés en SiC. Dans le cas du télescope Herschel (Fig. 1.35 b)), il a ainsi été possible d'obtenir un miroir principal de 3,5 mètres de diamètre pesant seulement 300 kg au lieu de 1500 kg pour un miroir classique en Zérodur (verre céramique de très grande stabilité thermique) [194].

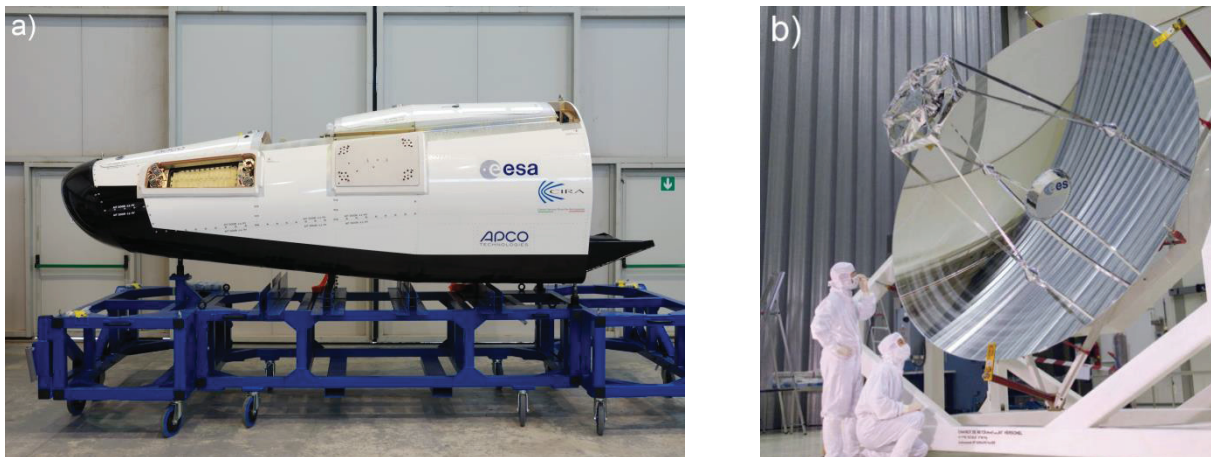


Fig. 1.35 : a) Prototype de véhicule spatial IXV, le bouclier thermique étant la partie noire sur le prototype. b) Miroir principal du télescope Herschel.

Enfin, le carbure de silicium est très étudié en micro-électronique, notamment pour la fabrication de semi-conducteurs. En effet, les différentes propriétés du SiC, combinées avec une énergie de bande interdite d'environ 3 eV en font un excellent candidat pour des dispositifs électroniques fonctionnant à haute température, à haute puissance et avec une haute tension de claquage. De plus, le SiC est le seul semi-conducteur à pouvoir être oxydé thermiquement pour former une couche uniforme de SiO_2 . Cela autorise ainsi la fabrication de transistors à effet de champ à structure métal-oxyde-semi-conducteur (Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistors ou MOSFET), de transistors bipolaires à grille isolée (IGBT pour Insulated Gate Bipolar Transistors) ou de thyristor MCT (MOS-controlled thyristors) [195].

2.7. Comparaison avec les propriétés d'une autre céramique : le carbure de titane (TiC)

Lors de cette thèse, différentes comparaisons ponctuelles seront effectuées avec une autre céramique, le carbure de titane, déjà étudié par le groupe Aval du Cycle Electronucléaire de l'IPN de Lyon (thèse de M. Gherrab 2010-2013 [196]). Les comparaisons se feront avec des échantillons frittés de TiC ayant une taille de grains d'environ 300 nm [196-197]. Ces comparaisons auront pour but de mettre en évidence des comportements typiques du SiC ou des mécanismes propres à cette céramique.

Elles n'ont pas vocation à être faites systématiquement mais plutôt ponctuellement. Une brève description de la céramique TiC est faite ici, le lecteur pouvant se référer à la thèse associée pour de plus amples informations [196].

Le carbure de titane est un carbure interstitiel du groupe IV (le carbure de silicium est lui un carbure covalent); le carbone occupe préférentiellement les sites interstitiels octaédriques d'un cristal métallique (ici, le titane). Sa structure cristalline, de type cubique face centrée, est présentée sur la figure 1.36.

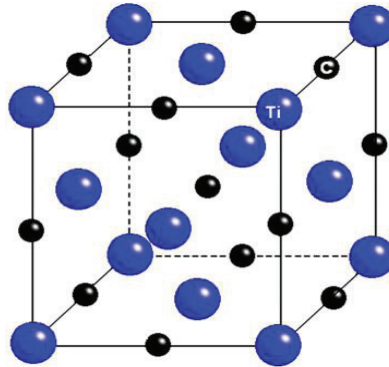


Fig. 1.36 : Schéma de la structure cristalline du TiC [198].

Il est stable pour une stœchiométrie comprise entre $\text{TiC}_{0,47}$ et $\text{TiC}_{0,99}$ (Fig. 1.37) [53]. Cette stabilité pour une large stœchiométrie est très intéressante du point de vue de la résistance à l'irradiation. En effet, cette dernière entraînant des déplacements d'atomes, les changements locaux de stœchiométrie n'entraînent pas de modification de la structure qui reste du type CFC. Un autre effet de cette stabilité est une grande résistance à l'amorphisation. En effet, Gavarini et al. [197] ont démontré qu'il n'y avait pas d'amorphisation du TiC jusqu'à 423 dpa à température ambiante. Cette résistance contraste fortement avec SiC qui s'amorphise très rapidement ($\sim 0,2/0,3$ dpa). La masse volumique théorique de TiC est de $4,91 \text{ g.cm}^{-3}$. Sa ténacité est proche de celle du SiC, avec un module d'Young de 410 MPa pour le TiC (410-500 MPa pour le SiC).

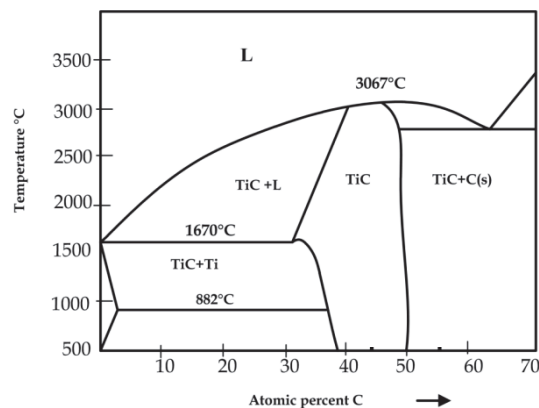


Fig. 1.37 : Diagramme de phase de TiC.

Sa bonne conductivité thermique (de l'ordre de celle de l'acier inoxydable) permet un transfert efficace de la chaleur issue du combustible vers le gaz caloporteur. De plus, TiC présente la particularité de voir sa conductivité thermique augmenter à haute température (Fig. 1.38), ce qui n'est pas le cas de SiC comme nous l'avons vu précédemment (partie 2.1.3.2) [147]. Aussi le CEA a envisagé l'utilisation d'un matériau du type TiC/SiC_f dans lequel TiC jouerait le rôle de la matrice englobant des fibres de SiC [199]. Un autre avantage du TiC est sa température de fusion très élevée de 3067 °C.

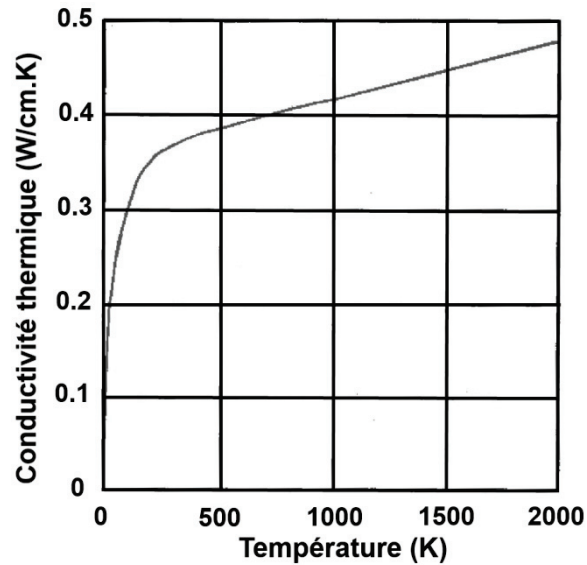


Fig. 1.38 : Variation de la conductivité thermique du TiC en fonction de la température [53].

Le TiC présente une bonne résistance à l'oxydation. L'oxydation du TiC ne présente pas de transition entre oxydation passive et active. Lors de l'oxydation du TiC, plusieurs oxydes de titane se forment à la suite : des îlots en surface d'oxycarbure de titane (TiC_xO_y) se forment en premier. Les îlots couvrent ensuite progressivement la surface avec un changement de composition de l'oxyde (successivement TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ avec $4 \leq n \leq 9$ et enfin TiO_2). Enfin l'épaisseur de la couche d'oxyde augmente. La composition finale de l'oxyde dépend de la microstructure ainsi que des conditions d'oxydation (atmosphère oxydante, pression partielle d'oxygène, température, durée de l'oxydation,...). Ainsi dans les différentes études présentes dans la bibliographie, TiO_2 , Ti_4O_7 et Ti_3O_5 sont les principaux oxydes formés par l'oxydation de TiC [200].

Parmi les autres propriétés de TiC, il est possible de citer sa faible réactivité chimique notamment vis-à-vis de certains produits de fission corrosifs (palladium et rhodium [201]) et sa grande dureté qui en font un matériau d'intérêt comme revêtement des gaines. TiC, TiO et TiN étant isomorphes, les atomes d'oxygène et d'azote sont les principales impuretés de TiC.

3) Démarche expérimentale

Cette thèse a pour but d'étudier des échantillons frittés par Spark Plasma Sintering (SPS) de β -SiC présentant une taille de grain inférieure à 100 nm. L'avantage de ce mode de synthèse est qu'il permet de contrôler la microstructure des échantillons. Le protocole de frittage conduisant à l'obtention des frittés à nanograins a fait l'objet d'une ANR (Silicarbitube) sur laquelle nous nous appuierons pour la partie synthèse (chapitre 2, partie 2). L'étude porte sur le comportement de deux gaz rares, l'hélium et le xénon, qui seront introduits dans le matériau par implantation ionique à température ambiante. Différentes fluences seront appliquées, notamment de très hautes fluences.

Nous allons nous intéresser d'une part au comportement de l'espèce implantée elle-même en fonction des différents traitements (relâchement, agrégation, mobilité, bulles, ...). D'autre part, au comportement du matériau SiC sous l'effet de l'irradiation (amorphisation, oxydation, changement de composition, ...).

Les concentrations atomiques résultant des irradiations sont comprises entre 0,5% et 50% atomique. Les plus faibles concentrations sont représentatives de l'implantation de ces espèces pouvant intervenir en réacteurs, alors que les implantations à hautes fluences ont un caractère plus fondamental et permettent d'accentuer les comportements spécifiques de ces espèces. Les fluences choisies pour cette étude permettent de créer un endommagement du matériau sur une gamme allant de 0,20 dpa à près de 400 dpa. Ainsi, il est possible d'évaluer l'effet des dommages rencontrés dans chaque type de réacteurs, aussi bien pour les réacteurs du futur (génération III, IV et réacteurs à fusion) que pour les réacteurs actuels (le taux de dpa rencontré dans un REP après 40 ans de fonctionnement est d'environ 100 dpa [202]).

Afin d'étudier l'impact de la température sur le comportement du matériau préalablement implanté en xénon, des recuits ont été appliqués qui correspondent aux différents stades de guérison du SiC.

La démarche expérimentale suivie au cours de cette thèse est résumée sur la figure 1.39.

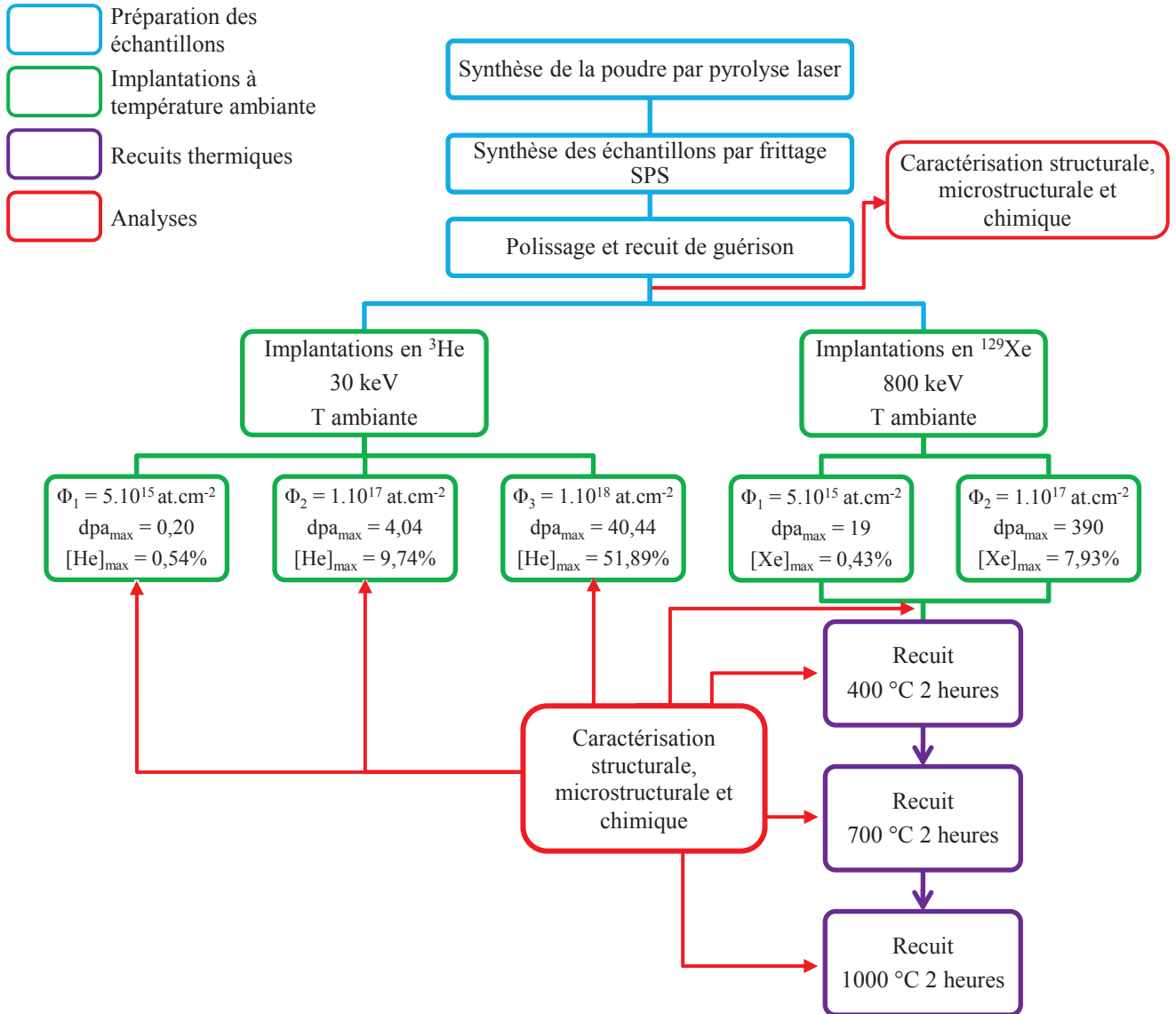


Fig. 1.39 : Schéma de la démarche expérimentale suivie lors de cette thèse

Elle se décompose en trois grandes parties. La première (en bleu) est la préparation des échantillons frittés de SiC. La deuxième partie (en vert) concerne les implantations ioniques en hélium et en xénon, permettant d'étudier le comportement du SiC et des gaz rares à température ambiante. Enfin la dernière partie (en violet) est consacrée à l'effet de la température sur le comportement du xénon et du matériau lui-même avec les différents recuits successifs des échantillons. Différentes analyses (en rouge) sont effectuées après chaque traitement subi par les échantillons. Ces analyses permettent de caractériser les modifications structurales et microstructurale du SiC, ainsi que de suivre l'évolution de la concentration en espèce implantée dans le matériau. Les différentes étapes ainsi que les techniques d'analyses seront détaillées dans le chapitre 2.

Bibliographie chapitre 1

- [1]: *CLEFS CEA N°55* (2007).
- [2]: Annual Report GIF (2013):
{https://www.gen-4.org/gif/upload/docs/application/pdf/2014-06/gif_2013_annual_report-final.pdf}.
- [3]: G. Mayer, F. Bentivoglio, *Nuclear Engineering and Design*, 286 (2015) 67.
- [4]: Z. Perkó, S. Pelloni, K. Mikityuk, J. Křepel, M. Szieberth, G. Gaëtan, B. Vrbán, J. Lüleý, Š. Čerba, M. Halász, S. Fehér, T. Reiss, J. L. Kloosterman, R. Stainsby, C. Poette, *Progress in Nuclear Energy*, 83 (2015) 460.
- [5]: C. Bassi, M. Marques, *Science and Technology of Nuclear Installations, Volume 2008* (2008), Article ID 287376.
- [6]: K. Aoto, P. Dufour, Y. Hongyi, J. P. Glatz, Y. Kim, Y. Ashurko, R. Hill, N. Uto , *Progress in Nuclear Energy*, 77 (2014) 247.
- [7]: M. Cui, Y. Guo, Z. Zhang, *Annals of Nuclear Energy*, 53 (2013) 158.
- [8]: F. Bertrand, N. Marie, G. Prulhière, J. Lecerf, J. M. Seiler, *Nuclear Engineering and Design*, 297 (2016) 327.
- [9]: V. I. Rachkov, V. M. Poplavskii, A. M. Tsibulya, Y. E. Bagdasarov, B. A. Vasiliev, Y. L. Kamanin, S. L. Osipov, N. G. Kuzavkov, V. N. Ershov, M. R. Ashirmetov, *Atomic Energy*, 108 (2010) 254.
- [10]: J. Boyer, Critical studies for the french fast reactor "rapsodie" (zpr-3 assembly 44), (1966) 73.
- [11]: K. V. Kasiviswanathan, V. Karthik, C. N. Venkiteswaran, T. Johny, N. G. Muralidharan, J. Joseph, *Energy Procedia*, 7 (2011) 129.
- [12]: M. Sabih, S. Sureshkumar, S. Patri, N. S. Shivakumar, N. Ravichandran, C. L. Thakur, V. D. Paunekar, R. Vijayashree, V. A. Sureshkumar, C. Meikandamurthy, I. B. Noushad, G. Padmakumar, V. Prakash, K. K. Rajan, *Annals of Nuclear Energy*, 94 (2016) 732.
- [13]: Forum GenIV. GenIV Technology Roadmap, 2002. {<http://www.gen-4.org>}.
- [14]: A. Alemberti, V. Smirnov, C. F. Smith, M. Takahashi, *Progress in Nuclear Energy*, 77 (2014) 300.

- [15]: V. V. Orlov, A. I. Filin, A. V. Lopatkin, A. G. Glazov, L. P. Sukhanov, V. I. Volk, P. P. Poluektov, O. A. Ustinov, M. T. Vorontsov, V. F. Leontiev, R. S. Karimov, *Progress in Nuclear Energy*, 47 (2005) 171.
- [16]: A. V. Zrodnikov, G. I. Toshinsky, O. G. Komlev, V. S. Stepanov, N. N. Klimov, *Journal of Nuclear Materials*, 415 (2011) 237.
- [17]: V. F. Kasilov, A. A. Dudolin, I. V. Gospodchenkov, *Thermal Engineering*, 62 (2015) 322.
- [18]: K. Kingrey, 'Fuel Summary for Peach Bottom Unit 1 High-Temperature Gas-Cooled Reactor Cores 1 and 2, SciTech Connect, 2003.
- [19]: T. Hertzler, Technical and regulatory review of the Rover nuclear fuel process for use on Fort St. Vrain fuel, 1993.
- [20]: M. J. Kania, H. Nabielek, K. Verfondern, H. J. Allelein, *Journal of Nuclear Materials*, 441 (2013) 545.
- [21]: Z. Sui, J. Sun, C. Wei, Y. Ma, *Nuclear Engineering and Design*, 271 (2014) 479.
- [22]: Y. Zhou, P. Hao, F. Li, L. Shi, F. He, Y. Dong, Z. Zhang, *Nuclear Engineering and Design*, 306 (2016) 186.
- [23]: M. J. Wang, J. J. Peir, R. J. Sheu, J. H. Liang, *Nuclear Engineering and Design*, 271 (2014) 356.
- [24]: D. Zhu, W. Tian, H. Zhao, Y. Su, S. Qiu, G. Su, *Annals of Nuclear Energy*, 51 (2013) 135.
- [25]: Y. Oka, S. I. Koshizuka, *Journal of Nuclear Science and Technology*, 38 (2001) 1081.
- [26]: T. Schulenberg, J. Starflinger, J. Heinecke, *Progress in Nuclear Energy*, 50 (2008) 526.
- [27]: P. Wu, J. Shan, J. Gou, L. K. H. Leung, B. Zhang, B. Zhang, *Annals of Nuclear Energy*, 81 (2015) 306.
- [28]: C. K. Chow, H. F. Khartabil, *Nuclear engineering and technology*, 40 (2008), 139.
- [29]: P. MacDonald, Feasibility Study of Supercritical Light Water Cooled Reactors for Electric Power Production, Progress Report for Work Through September 2003, 2nd Annual/8th Quarterly Report', 2003.
- [30]: X. Cheng, X. J. Liu, Y. H. Yang, *Nuclear engineering and technology*, 40 (2008) 117.
- [31]: X. Wu, C. Yan, Z. Meng, K. Chen, S. Song, Z. Yang, J. Yu, *Applied Thermal Engineering*, 102 (2016) 1337.

- [32]: R. C. Robertson, MSRE Design and Operation Report I, US Atomic Energy Commission, 1965.
- [33]: R. H. Guymon, MSRE Systems and Components Performance, Oak Ridge National Laboratory, 1973.
- [34]: V. M. Novikov, The results of the investigations of Russian Research Center “Kurchatov Institute” on molten salt applications to problems of nuclear energy systems, AIP Conf. Proc., 346 (1995), 138.
- [35]: J. Serp, M. Allibert, O. Beneš, S. Delpéch, O. Feynberg, V. Ghetta, D. Heuer, D. Holcomb, V. Ignatiev, J. L. Kloosterman, L. Luzzi, E. Merle-Lucotte, J. Uhlíř, R. Yoshioka, D. Zhimin, *Progress in Nuclear Energy*, 77 (2014), 308.
- [36]: Direction de l’Energie Nucléaire (CEA). *Les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz*. 2006. *Monographie de la Direction de l’Energie Nucléaire*.
- [37]: CEA-DEN. *Rapport sur la gestion durable des matières nucléaires. Tome 4 : les réacteurs à neutrons rapides de 4e génération à caloporteur gaz & le réacteur expérimental Allegro. Les autres filières à neutrons rapides de 4e génération*. CEA, 2012.
- [38]: D. Heuer, E. Merle-Lucotte, M. Allibert, M. Brovchenko, V. Ghetta, P. Rubiolo, *Annals of Nuclear Energy* 64 (2014) 421.
- [39]: J. Freidberg, Plasma Physics and Fusion Energy, Cambridge University Press (2007).
- [40]: J. Dietz, *Vacuum*, 47 (1996) 911.
- [41]: O. Gaballa, B. A. Cook, A. M. Russell, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41 (2013) 293.
- [42]: A. G. R. Thomas, M. Tzoufras, A. P. L. Robinson, R. J. Kingham, C. P. Ridgers, M. Sherlock, A. R. Bell, *Journal of Computational Physics*, 231 (2012) 1051.
- [43]: M. L. André, *Fusion Engineering and Design*, 44 (1999) 43.
- [44]: N. Fleurot, C. Cavailler, J. L. Bourgade, *Fusion Engineering and Design*, 74 (2005) 147.
- [45]: U. von Möllendorff, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 415 (1998) 200.
- [46]: E. I. Moses, *Fusion Engineering and Design*, 85 (2010) 983.
- [47]: M. Endler, B. Brucker, V. Bykov, A. Cardella, A. Carls, F. Dobmeier, A. Dudek, J. Fellingner, J. Geiger, K. Grosser, O. Grulke, D. Hartmann, D. Hathiramani, K. Höchel, M. Köppen, R. Laube, U.

- Neuner, X. Peng, K. Rahbarnia, K. Rummel, T. Sieber, S. Thiel, A. Vorköper, A. Werner, T. Windisch, M. Y. Ye, *Fusion Engineering and Design*, 100 (2015) 468.
- [48]: D. van Houtte, G. Martin, A. Bécoulet, J. Bucalossi, G. Giruzzi, G. T. Hoang, Th. Loarer, B. Saoutic au nom de l'équipe Tore Supra, *Nuclear Fusion*, 44 (2004) L11.
- [49]: M. Keilhacker, *Fusion Engineering and Design*, 46 (1999) 273.
- [50]: S. Matsuda, *Fusion engineering and Design*, 82 (2007) 435.
- [51]: D. Maisonnier, I. Cook, S. Pierre, B. Lorenzo, D. P. Luigi, G. Luciano, N. Prachai, P. Aldo, *Fusion Engineering and Design*, 81 (2006) 1123.
- [52]: René Bes. Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté, matrice inerte d'intérêt des RNR-G. Physics. Université Claude Bernard – Lyon I, 2010.
- [53]: H. O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, processing and applications, édité par Noyes Publications (1996).
- [54]: M. K. Meyer, R. Fielding, J. Gan, *Journal of Nuclear Materials*, 371 (2007) 281.
- [55]: A. Nosek, J. Conzen, H. Doescher, C. Martin, J. Blanchard, *Journal of Nuclear Materials*, 371 (2007) 288.
- [56]: M. Zabiego, C. Sauder, C. Lorette, P. Guedeney, Tube multicouche amélioré en matériau composite à matrice céramique, gaine de combustible nucléaire en résultant et procédé de fabrication associés. Brevet déposé auprès de l'INPI le 01/08/2011.
- [57]: R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5 (1984), 486.
- [58]: J. Camassel, S. Contreras, *Matériaux semi-conducteurs à grand gap : le carbure de silicium (SiC)* (2012).
- [59]: G. R. Fisher, P. Barnes, *Philosophical Magazine B*, 61 (1990) 217.
- [60]: L. L. Snead, T. Nozawa, Y. Katoh, T.-S. Byun, S. Kondo, D. A. Petti, *Journal of Nuclear Materials*, 371 (2007) 329.
- [61]: W. F. Knippenberg, *Philips Research Reports*, 18 (1963) 161.
- [62]: P. Krishna, R. C. Marshall, C. E. Ryan, *Journal of Crystal Growth*, 8 (1971) 129.
- [63]: N. W. Jepps, T. F. Page, *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 7 (1983) 259.
- [64]: K. Niihara, *Bulletin of the Journal of the American Ceramic Society*, 63 (1984) 1160.

- [65]: Product sheet from Rohm and Haas Co., <http://www.cvdmaterials.com/sicprop2.htm>.
- [66]: H. Kodama, T. Miyoshi, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (1990) 3081.
- [67]: B. O. Yavuz, R. E. Tressler, *Journal of the American Ceramic Society*, 76 (1993) 1017.
- [68]: R. E. Tressler, *Projects Within the Center for Advanced Materials*, 1987, 124.
- [69]: A. G. Evans, F. F. Lange, *Journal of Materials Science*, 10 (1975) 1659.
- [70]: R. Ruh, A. Zagvil, J. Barlowe, *Bulletin of the Journal of the American Ceramic Society*, 64 (1985), 1368.
- [71]: T. D. Gulden, H. Nickel, *Nuclear Technology*, 35 (1977), 206.
- [72]: J. M. Grow, R. A. Levy, *Journal of Materials Research*, 9 (1994), 2072.
- [73]: B. O. Yavuz, R. E. Tressler, *Ceramics International*, 18 (1992), 19.
- [74]: R. J. Price, *Bulletin of the Journal of the American Ceramic Society*, 48 (1969) 859.
- [75]: T. D. Gulden, *Journal of the American Ceramic Society*, 52 (1969), 585.
- [76]: M. J. Slavin, G. D. Quinn, *International Journal of High Technology Ceramics*, 2 (1986), 47.
- [77]: Y. Zhou, K. Hirao, M. Toriyama, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, *Journal of the American Ceramic Society*, 84 (2001), 1642.
- [78]: M.-J. Pan, P. A. Hoffman, D. J. Green, J. R. Hellmann, *Journal of the American Ceramic Society*, 80 (1997) 692.
- [79]: N. L. Hecht, S. M. Goodrich, L. Chuck, D. E. McCullum, V. J. Tennery, *Bulletin of the Journal of the American Ceramic Society*, 71 (1992) 653.
- [80]: W. S. Coblenz, *Journal of the American Ceramic Society*, 58 (1975) 530.
- [81]: Yu. V. Milman, S. I. Chugunova, I. V. Goncharova, T. Chudoba, W. Lojkowski, W. Gooch, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 17 (1999) 361.
- [82]: S. C. Singhal, *Ceramurgia International*, 2 (1976) 123.
- [83]: Z. Li, R. C. Bradt, *Journal of Materials Science*, 21 (1986) 4366.
- [84]: H. Suzuki, T. Iseki, M. Ito, *Journal of Nuclear Materials*, 48 (1973) 247.

- [85]: M. A. Pickering, R. L. Taylor, J. T. Keeley, G. A. Graves, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 291 (1990) 95.
- [86]: A. F. Pojur, B. Yates, B. T. Kelly, *Journal of Physics: D Applied Physics*, 5 (1972) 1321.
- [87]: P. T. B. Shaffer, *Engineered Materials Handbook*, vol. 4, Ceramics and Glasses, Materials Information Society, 1991, 804.
- [88]: R. E. Taylor, H. Groot, J. Ferrier, Thermophysical Properties of CVD SiC, TRPL 1336, Thermophysical Properties Research Laboratory Report, School of Mechanical Engineering, Purdue University, 1993.
- [89]: D. J. Senor, G. E. Youngblood, C. E. Moore, D. J. Trimble, G. A. Newsome, J. J. Woods, *Fusion Technology*, 30 (1996) 943.
- [90]: J. E. Graebner, H. Altmann, N. M. Balzaretti, R. Campbell, H.-B. Chae, A. Degiovanni, R. Enck, A. Feldman, D. Fournier, J. Fricke, J. S. Goela, K. J. Gray, Y. Q. Gu, I. Hatta, T. M. Hartnett, R. E. Imhof, R. Kato, P. Koidl, P. K. Kuo, T.-K. Lee, D. Mailliet, B. Remy, J. P. Roger, D.-J. Seong, R. P. Tye, H. Verhoeven, E. Worner, J. E. Yehoda, R. Zachai, B. Zhang, *Diamond and Related Materials*, 7 (1998) 1589.
- [91]: M. Rohde, *Journal of Nuclear Materials*, 182 (1991) 87.
- [92]: R. J. Price, *Journal of Nuclear Materials*, 46 (1972) 268.
- [93]: J. Li, L. Porter, S. Yip, *Journal of Nuclear Materials*, 255 (1998) 139.
- [94]: A. K. Collins, M. A. Pickering, R. L. Taylor, *Journal of Applied Physics*, 68 (1990) 6510.
- [95]: G. L. Harris, Properties of Silicon Carbide, EMIS Datareviews Series No. 13, INSPEC, London, 1995.
- [96]: Y. Zhang, W. J. Weber, W. Jiang, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, M. Janson, A. Hallén, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 219-220 (2004) 647.
- [97]: F. Gao, W. J. Weber, *Physical review B*, 66 (2002) 024106.
- [98]: L. L. Snead, S. J. Zinkle, J. C. Hay, M. C. Osborne, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141 (1998) 123.

- [99]: S. J. Zinkle, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 286 (2012) 4.
- [100]: A. Matsunaga, C. Kinoshita, K. Nakai, Y. Tomokiyo, *Journal of Nuclear Materials*, 179–181 (1991) 457.
- [101]: S. J. Zinkle, L. L. Snead, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 116 (1996) 92.
- [102]: W. J. Weber, L. M. Wang, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 106 (1995) 298.
- [103]: H. Inui, H. Mori, A. Suzuki, H. Fujita, *Philosophical Magazine B*, 65 (1992) 1.
- [104]: L. L. Snead, Y. Katoh, T. Koyanagi, K. Terrani, E. D. Specht, *Journal of Nuclear Materials*, 471 (2016) 92.
- [105]: K. Hojou, S. Furuno, K. N. Kushita, N. Sasajima, K. Izui, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141 (1998) 148.
- [106]: L. Thomé, G. Veliša, S. Miro, A. Debelle, F. Garrido, G. Sattonnay, S. Mylonas, P. Trocellier, Y. Serruys, *Journal of Applied Physics*, 117 (2015) 105901.
- [107]: L. Thomé, G. Veliša, A. Debelle, S. Miro, F. Garrido, P. Trocellier, Y. Serruys, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 326 (2014) 219.
- [108]: J. H. O'Connell, V. A. Skuratov, A. S. Sohatsky, J. H. Neethling, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 326 (2014) 337.
- [109]: A. Audren, I. Monnet, D. Gosset, Y. Leconte, X. Portier, L. Thomé, F. Garrido, A. Benyagoub, M. Levalois, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267 (2009) 976.
- [110]: L. L. Snead, J. C. Hay, *Journal of Nuclear Materials*, 273 (1999) 213.
- [111]: D. Gosset, A. Audren, Y. Leconte, L. Thomé, I. Monnet, N. Herlin-Boime, *Progress in Nuclear Energy*, 57 (2012) 52.
- [112]: A. Debelle, M. Backman, L. Thomé, K. Nordlund, F. Djurabekova, W.J. Weber, I. Monnet, O.H. Pakarinen, F. Garrido, F. Paumier, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 326 (2014) 326.

- [113]: C. Tromas, V. Audurier, S. Leclerc, M. F. Beaufort, A. Declémy, J. F. Barbot, *Journal of Nuclear Materials*, 373 (2008) 142.
- [114]: A. Audren, A. Benyagoub, L. Thome, F. Garrido, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266 (2008) 2810.
- [115]: A. Föhl, R. M. Emrick, H. D. Carstanjen, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 65 (1992) 335.
- [116]: W. J. Weber, N. Yu, L. M. Wang, *Journal of Nuclear Materials*, 253 (1998) 53.
- [117]: E. Wendler, A. Heft, W. Wesch, G. Peiter, H. H. Dunken, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 127–128 (1997) 341.
- [118]: E. Wendler, A. Heft, and W. Wesch, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141 (1998) 105.
- [119]: T. Yano, Y. You, K. Kanazawa, T. Kobayashi, M. Imai, K. Yoshida, S. Yamazaki, *Journal of Nuclear Materials*, 455 (2014) 445.
- [120]: F. Linez, E. Gilabert, A. Debelle, P. Desgardin, M.-F. Barthe, *Journal of Nuclear Materials*, 436 (2013) 150.
- [121]: S. Miro, J.-M. Costantini, S. Sorieul, L. Gosmain, L. Thomé, *Philosophical Magazine Letters*, 92 (2012) 633.
- [122]: H. G. Bohn, J. M. Williams, C. J. Mchargue, G. M. Begun, *Journal of Materials Research*, 2 (1987) 107.
- [123]: A. Höfgen, V. Heera, F. Eichhorn, W. Skorupa, W. Möller, *Materials Science and Engineering: B*, 61–62 (1999) 353.
- [124]: Y. Meng, J. Li, C. Xu, Y. Song, X. Fu, T. Ma, C. Zhang, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 307 (2013) 552.
- [125]: T. Gorelik, U. Kaiser, C. Schubert, W. Wesch, U. Glatzel, *Journal of Materials Research*, 17 (2002) 479.
- [126]: B. S. Li, Y. Y. Du, Z. G. Wang, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 345 (2015) 53.

- [127]: B. S. Li, Y. Y. Du, Z. G. Wang, K. F. Wei, H. P. Zhang, C. F. Yao, H. L. Chang, J. R. Sun, M. H. Cui, Y. B. Sheng, L. L. Pang, Y. B. Zhu, X. Gao, P. Luo, H. P. Zhu, J. Wang, D. Wang, *Vacuum*, 113 (2015) 75.
- [128]: A. Audren, A. Benyagoub, L. Thomé, F. Garrido, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 257 (2007) 227.
- [129]: D. D. Osterberg, J. Youngsman, R. Uvic, I. E. Reimanis, D. P. Butt, *Journal of the American Ceramic Society*, 96 (2013) 3290.
- [130]: A. L. Nichols, D. L. Aldama, M. Verpelli, Handbook of Nuclear Data for Safeguards. IAEA INDC (NDS)-0534 (2008).
- [131]: C. Jiang, J. Nicolăi, A. Declémy, E. Gilabert, M.-F. Beaufort, J.-F. Barbot, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 374 (2016) 71.
- [132]: E. Friedland, K. Gärtner, T. T. Hlatshwayo, N. G. van der Berg, T. T. Thabethe, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 332 (2014) 415.
- [133]: E. Friedland, N. G. van der Berg, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 371 (2016) 240.
- [134]: M. Abdou, N. B. Morley, S. Smolentsev, A. Ying, S. Malang, A. Rowcliffe, M. Ulrickson, *Fusion Engineering and Design*, 100 (2015) 2.
- [135]: M. Sasase, Y. Ito, K. Yasuda, R. Ishigami, S. Hatori, A. Yamamoto, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 209 (2003) 179.
- [136]: S. Leclerc, M. F. Beaufort, A. Declémy, J. F. Barbot, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 242 (2006) 399.
- [137]: F. Linez, F. Garrido, H. Erramli, T. Sauvage, B. Courtois, P. Desgardin, M.-F. Barthe, *Journal of Nuclear Materials*, 459 (2015) 62.
- [138]: L. Vincent, T. Sauvage, G. Carlot, P. Garcia, G. Martin, M. F. Barthe, P. Desgardin, *Vacuum*, 83 (2009) S36.

- [139]: P. Trocellier, S. Miro, Y. Serruys, S. Vaubaillon, S. Pellegrino, S. Agarwal, S. Moll, L. Beck, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 331 (2014) 55.
- [140]: E. Friedland, T. T. Hlatshwayo, N. G. van der Berg, M. C. Mabena, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 354 (2015) 42.
- [141]: G. Veliša, A. Debelles, L. Thomé, S. Mylonas, L. Vincent, A. Boule, J. Jagielski, D. Pantelica, *Journal of Nuclear Materials*, 451 (2014) 14.
- [142]: M. J. H. Balat, *Journal of the European Ceramic Society*, 16 (1996) 55.
- [143]: S. C. Singhal, *Journal of Materials Science*, 11 (1976) 1246.
- [144]: J. W. Hinze, H. C. Graham, *Journal of the Electrochemical Society*, 123 (1976) 1066.
- [145]: M. Balat, G. Flamant, G. Male, G. Pichelin, *Journal of Materials Science*, 27 (1992) 697.
- [146]: W. L. Vaughn, H. G. Maahs, *Journal of the American Ceramic Society*, 73 (1990) 1540.
- [147]: J. Cabrero, Amélioration de la conductivité thermique des composites à matrice céramique pour les réacteurs de 4^{ème} génération, Thèse de doctorat, Laboratoire des composites thermostrostructuraux, Université Bordeaux-1, 2009.
- [148]: B. Schneider, A. Guette, R. Naslain, M. Cataldi, A. Costecalde, *Journal of Materials Science*, 33 (1998) 535.
- [149]: L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, F. Audubert, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 2653.
- [150]: L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, H. Glénat, E. Bêche, E. Laborde, F. Audubert, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 2661.
- [151]: J. Eck, M. Balat-Pichelin, L. Charpentier, E. Bêche, F. Audubert, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 2995.
- [152]: N. S. Jacobson, D. L. Myers, B. J. Harder, *Materials at High Temperatures*, 29 (2012) 193.
- [153]: K. A. Terrani, C. M. Silva, *Journal of Nuclear Materials*, 460 (2015) 160.
- [154]: B. A. Pint, K. A. Terrani, M. P. Brady, T. Cheng, J. R. Keiser, *Journal of nuclear materials*, 440 (2013) 420.

- [155]: M. V. Glazoff, A. Tokuhiro, S. N. Rashkeev, P. Sabharwall, *Journal of Nuclear Materials*, 444 (2014) 65.
- [156]: M. M. Stempniewicz, *Nuclear Engineering and Design*, 301 (2016) 412.
- [157]: J. Yanez, M. Kuznetsov, A. Souto-Iglesias, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 8261.
- [158]: T. Koyanagi, K. Ozawa, T. Hinoki, K. Shimoda, Y. Katoh, *Journal of Nuclear Materials*, 448 (2014) 478.
- [159]: A. Ivekovic, S. Novak, G. Drazic, D. Blagoeva, S. Gonzalez de Vicente, *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (2013) 1577.
- [160]: H. Ichikawa, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 25 (2000) 523.
- [161]: T. Hinoki, Y. Katoh, A. Kohyama, *Materials Transaction* 43 (2002) 617.
- [162]: C. Lorette, C. Sauder, L. Chaffron, Progress in developing SiC/SiC composite materials for advanced nuclear reactors, *ICCM 18*, 2011.
- [163]: H. Feinroth, B. R. Hao, Multi-Layered Ceramic Tube for Fuel Containment Barrier And Other Application In Nuclear And Fossil Power Plants, Brevet WO 2006/076039, 2006.
- [164]: W. Kim, D. Kim, J. Park, *Nuclear Engineering and Technology*, 45 (2013) 565.
- [165]: Y. Katoh, *Advances in Ceramic Matrix Composites*, (2014) 496.
- [166]: D. Chersola, G. Lomonaco, R. Marotta, *Progress in Nuclear Energy*, 83 (2015) 443.
- [167]: Patxi Drieux. Elaboration de tubes épais de SiC par CVD pour applications thermostructurales. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013.
- [168]: J. D. Hales, R. L. Williamson, S. R. Novascone, D. M. Perez, B. W. Spencer, G. Pastore, *Journal of Nuclear Materials*, 443 (2013) 531.
- [169]: J. Powers, B. Wirth, *Journal of Nuclear Materials*, 405 (2010) 74.
- [170]: P. Hosemann, J. N. Martos, D. Frazer, G. Vasudevamurthy, T. S. Byun, J. D. Hunn, B. C. Jolly, K. Terrani, M. Okuniewski, *Journal of Nuclear Materials*, 442 (2013) 133.
- [171]: R. Kirchhofer, J. D. Hunn, P. A. Demkowicz, J. I. Cole, B. P. Gorman, *Journal of Nuclear Materials*, 432 (2013) 127.

- [172]: A. Ravenet, «Corps d'assemblage de combustible nucléaire et un assemblage de combustible nucléaire comportant un tel corps». Brevet CEA - FR 2951312 (A1) déposé le 15 Avril 2011.
- [173]: N. Chaâbane, M. Le Flem, M. Tanguy, S. Urvoy, C. Sandt, P. Dumas, Y. Serruys, *Journal of Nuclear Materials*, 439 (2013) 123.
- [174]: D. Hartanto, I. Kim, C. Kim, Y. Kim, *Annals of Nuclear Energy*, 94 (2016) 62.
- [175]: J. A. Jung, S. H. Kim, S. H. Shin, I. C. Bang, J. H. Kim, *Journal of Nuclear Materials*, 440 (2013) 596.
- [176]: M. W. Rosenthal, P. N. Haubenreich, R. B. Briggs, The development status of molten-salt breeder reactors, Oak Ridge National Laboratory, ORNL-4812, 1972.
- [177]: X. He, J. Song, J. Tan, B. Zhang, H. Xia, Z. He, X. Zhou, M. Zhao, X. Liu, L. Xu, S. Bai, *Journal of Nuclear Materials*, 448 (2014) 1.
- [178]: X. Yang, D. Zhang, M. Liu, S. Feng, W. Xue, H. Liu, G. Yu, X. Zhou, H. Xia, P. Huai, Z. Li, Y. Lu, H. Zhou, S. Dong, *Corrosion Science* 109 (2016) 62.
- [179]: X. Yang, M. Liu, Y. Gao, D. Zhang, S. Feng, H. Liu, G. Yu, G. Wu, M. Wang, X. Zhou, H. Xia, P. Huai, T. K. Sham, J. Wang, J. Guo, *Corrosion Science* 103 (2016) 165.
- [180]: Y. Katoh, L. L. Snead, C. H. Henager Jr., T. Nozawa, T. Hinoki, A. Ivekovic, S. Novak, S. M. Gonzalez de Vicente, *Journal of Nuclear Materials*, 455 (2014) 387.
- [181]: S. J. Zinkle, N. M. Ghoniem, *Fusion Engineering and Design*, 51–52 (2000), 55.
- [182]: G. M. Wright, M. G. Durrett, K. W. Hoover, L. A. Kesler, D. G. Whyte, *Journal of Nuclear Materials*, 458 (2015) 272.
- [183]: C. P. C. Wong, M. Abdou, M. Dagher, Y. Katoh, R. J. Kurtz, S. Malang, E. P. Marriott, B. J. Merrill, K. Messadek, N. B. Morley, M. E. Sawan, S. Sharafat, S. Smolentsev, D. K. Sze, S. Willms, A. Ying, M. Z. Youssef, *Fusion engineering and design*, 85 (2010) 1129.
- [184]: A. R. Raffray, L. El-Guebaly, S. Gordeev, S. Malang, E. Mogahed, F. Najmabadi, I. Sviatoslavsky, D. K. Sze, M. S. Tillack, X. Wang, ARIES Team, *Fusion Engineering and Design*, 58 – 59 (2001) 549.
- [185]: F. Najmabadi, The ARIES Team, A. Abdou, L. Bromberg, T. Brown, V. C. Chan, M. C. Chu, F. Dahlgren, L. El-Guebaly, P. Heitzenroeder, D. Henderson, H. E. St. John, C. E. Kessel, L. L. Lao, G. R. Longhurst, S. Malang, T. K. Mau, B. J. Merrill, R. L. Miller, E. Mogahed, R. L. Moore, T. Petrie, D. A. Petti, P. Politzer, A. R. Raffray, D. Steiner, I. Sviatoslavsky, P. Synder, G. M. Syaebler,

A. D. Turnbull, M. S. Tillack, L. M. Waganer, X. Wang, P. West, P. Wilson, *Fusion Engineering and Design*, 80 (2006) 3.

[186]: P. Norajitra, L. Bühler, U. Fischer, S. Gordeev, S. Malang, G. Reimann, *Fusion engineering and design*, 69 (2003) 669.

[187]: B. Riccardi, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, R. Jones, L. Snead, *Journal of Nuclear Materials*, 329 (2004) 56.

[188]: Z. Li, Y. Liu, B. Zhang, Y. Lu, Y. Li, P. Xiao, *Tribology International*, 93 (2016) 220.

[189]: R. Naslain, *Composites Science and Technology*, 64 (2004) 155.

[190]: L. Longbiao, *Composite Structures*, 150 (2016) 41.

[191]: S. Biamino, V. Liedtke, C. Badini, G. Euchberger, I. Huertas Olivares, M. Pavese, P. Fino, *Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 2791.

[192]: K. H. Lyle, E. L. Fasanella, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40 (2009) 702.

[193]: F. Buffenoir, C. Zeppa, T. Pichon, F. Girard, *Acta Astronautica*, 124 (2016) 85.

[194]: J.-M. Reix, T. Passvogel, G. Crone, B. Collaudin, P. Rideau, Y. Roche, C. Vogel, *Acta Astronautica*, 66 (2010) 130.

[195]: A. Barcz, M. Kozubal, R. Jakiela, J. Ratajczak, J. Dyczewski, K. Gołaszewska, T. Wojciechowski, G. K. Celler, *Journal of Applied Physics*, 115 (2014) 223710.

[196]: Mehdi Gherrab. Study of nano- and micro-structured titanium carbide: elaboration and behavior under $^{40}\text{Ar}^+$ irradiation at high fluence. Chemical Physics. Université Claude Bernard – Lyon I, 2013.

[197]: S. Gavarini, N. Millard-Pinard, V. Garnier, M. Gherrab, J. Baillet, L. DERNONCOURT, C. Peaucelle, X. Jaurand, T. Douillard, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 356-357 (2015) 114.

[198]: S. Li, W. Xiang, H. Zhai, Y. Zhou, *Powder Technology*, 185 (2008) 49.

[199]: P. David, F. Audubert, V. Chaumat, C. Sauder, L. Gélébart, *CLEFS CEA N°59* (2010) 26.

[200] : J. Baillet, S. Gavarini, N. Millard-Pinard, V. Garnier, C. Peaucelle, X. Jaurand, S. Cardinal, A. Duranti, C. Bernard, R. Rapegno, L. DERNONCOURT, T. De Echave, *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (2016) 3099.

[201]: P. A Demkowicz, K. Wright, J. Gan, D. A. Petti, T. Allen, J. Blanchard, *Evaluation of Alternate Materials for Coated Particle Fuels for the Gas cooled Fast Reactor*, 2006.

[202]: P. Berge, *Endommagement des matériaux dans les centrales nucléaires à eau pressurisées*, Editions Eyrolles, 1997.

Chapitre 2 : Protocole expérimental et méthodes d'analyses

Ce deuxième chapitre a pour objectif de détailler le protocole expérimental appliqué au cours de cette thèse ainsi que les différentes techniques utilisées. La méthode de synthèse des échantillons de SiC frittés à partir de poudres nanométriques sera exposée brièvement. Les conditions des implantations ioniques seront présentées pour les deux espèces étudiées durant ce travail (hélium 3 et xénon 129). Enfin, les différentes techniques de caractérisation (structurales, microstructurales ou par faisceau d'ions) mises en œuvre seront détaillées ici, en précisant les informations recherchées pour chacune d'elle.

Table des matières chapitre 2

1) Synthèse de nano-poudre de SiC par pyrolyse laser	91
2) Préparation des échantillons	93
2.1. Frittage par Spark Plasma Sintering	93
2.2. Préparation de la surface	95
2.3. Traitement thermique de guérison.....	95
3) Implantations ioniques	96
4) Traitements thermiques	99
5) Techniques d'analyses	100
5.1. Mesures de densité	100
5.2. Microscopie électronique	101
5.2.1. Microscopie Electronique à Balayage	101
5.2.2. Microscopie Electronique en Transmission	105
5.2.2.1. Généralités	105
5.2.2.2. Préparation des lames minces.....	106
5.2.2.3. MET champ clair et MET haute résolution	107
5.2.2.4. Diffraction	108
5.2.2.5. Scanning Transmission Electron Microscopy	111

5.3. Analyses par faisceau d'ions	112
5.3.1. Rutherford Backscattering Spectrometry	113
5.3.2. Nuclear Reaction Analysis (NRA)	115
5.3.2.1. Réaction $^3\text{He} (d, p) \alpha$	116
5.3.2.2. Nuclear Backscattering Spectrometry	118
5.4. Diffraction des rayons X	119
6) Protocole expérimental et techniques d'analyses appliqués à TiC	121
6.1. Nano-poudre de TiC initiale	121
6.2. Synthèse des échantillons par SPS	121
6.3. Implantations ioniques	122
6.4. Analyses NRA des échantillons de TiC implantés en hélium	124
Bibliographie chapitre 2	126

1) Synthèse de nano-poudre de SiC par pyrolyse laser

Le développement et l'optimisation du protocole de synthèse de la nano-poudre de SiC, utilisée pour la fabrication des frittés, ont été réalisés dans le cadre de la thèse de Briac LANFANT (CEA Saclay) [1] qui avait pour cadre plus général l'ANR Silicarbitube (2009-2014).

La pyrolyse laser est une des techniques physiques de synthèse de nanoparticules à partir d'une phase gazeuse. Elle a été développée aux États-Unis en 1981 [2] puis introduite en France, notamment au CEA, deux ans plus tard [3]. Le principe de la pyrolyse laser repose sur l'interaction en jets croisés d'un faisceau laser infrarouge au CO_2 et d'un flux de réactifs dans un réacteur sous atmosphère contrôlée (argon). Le transfert d'énergie provoque une élévation de température dans la zone de réaction. Les précurseurs sont alors dissociés et une flamme (due à la réaction entre ces précurseurs) apparaît dans laquelle les nanoparticules sont formées sans interaction avec les parois du réacteur. Ces particules subissent ensuite un effet de trempe en sortie de flamme. Elles sont enfin collectées sur des barrières filtrantes en sortant du réacteur. Un réacteur typique est schématisé dans la figure 2.1. Les précurseurs peuvent être gazeux ou liquides. Dans le cas d'un liquide, le précurseur est injecté dans le réacteur sous forme d'aérosol.

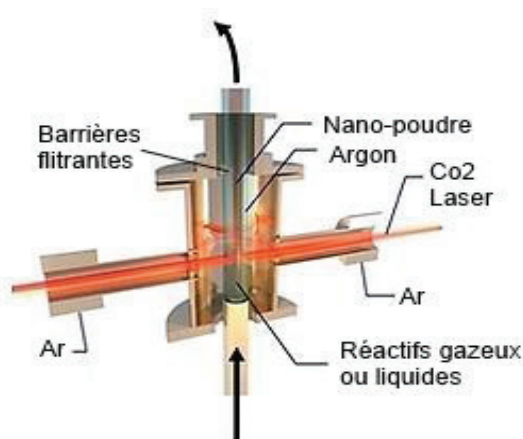


Fig. 2.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un réacteur de pyrolyse laser

Parmi les différentes méthodes de synthèse de nano-objets, la pyrolyse laser se distingue par sa souplesse et la variété des composés qu'elle peut produire tant en termes de composition chimique que de morphologie et de cristallinité.

Pour la synthèse d'une poudre de SiC nanométrique, un mélange gazeux de silane (SiH_4) et d'acétylène (C_2H_2) est soumis à un faisceau laser de 600 W, le système étant maintenu à une pression de 0,98 bar. Les flux de silane et d'éthylène sont ajustés de façon à avoir un rapport Si/C légèrement supérieur à 1, afin de favoriser la dispersion de la poudre par la formation de liaison Si(OH) dans l'eau. En effet, la poudre synthétisée ici présente de nombreux agglomérats (Fig. 2.2) et doit donc être

dispersée afin d'obtenir une poudre la plus homogène possible et ainsi limiter le grossissement des grains lors du frittage.

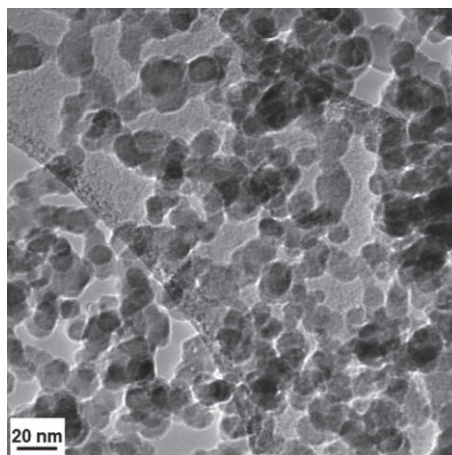


Fig. 2.2 : Image MET de la poudre initiale. Les grains de poudre initiaux ont une taille de 16,6 nm [4].

La dispersion a été réalisée par agitation magnétique pendant trois semaines. Pour cela, la poudre a été mise dans de l'eau permutée avec l'ajout de DOLAPIX (2-amino-2-méthylpropanol) comme agent dispersant. L'ajout de poudre dans la barbotine s'est fait progressivement pendant les trois semaines jusqu'à l'obtention d'un taux de matière sèche d'environ 30% massique. Une fois ce taux maximal atteint, la barbotine a été coulée dans des moules poreux avec une masse de poudre totale de 3 grammes par pastille. Ces pastilles ont été placées dans une enceinte avec une humidité relative de 100% pendant 3 jours, puis ont été démoulées. Elles ont alors fini d'être séchées le plus lentement possible afin d'avoir un faible gradient d'humidité pour ne pas induire de fissures. Pour cela, les pastilles démoulées ont été placées dans des enceintes avec des humidités relatives contrôlées décroissantes pendant plusieurs jours. Le contrôle de l'humidité de l'air autour des pastilles a été fait grâce à des solutions aqueuses saturées avec différents sels au contact de l'air de l'enceinte. Elles ont ensuite été mises dans une étuve à 65 °C puis dans une étuve à 110 °C pendant deux jours pour chaque température. Après séchage, les pastilles ont été placées dans un dessiccateur à température ambiante. Le tableau 2.1 résume les paramètres et les temps de séchage choisis.

Humidité relative	Solution aqueuse utilisée	Temps de séchage	Température
100 % (pastille dans le moule)	Eau	3 jours	20 °C
85%	Eau saturée en chlorure de potassium (KCl)	2 jours	20 °C
43%	Eau saturée en carbonate de potassium (K ₂ CO ₃)	2 jours	20 °C
Air ambiant	Aucune (Etuve ventilée)	2 jours	65 °C
Air ambiant	Aucune (Etuve ventilée)	2 jours	110 °C

Tableau 2.1 : Protocole de séchage des pastilles de SiC après dispersion.

Une réduction significative de la taille des agglomérats est visible sur la figure 2.3. Cette figure présente la fraction du volume total occupée par les particules en fonction de leur taille. Il est possible de voir une taille de grain moyenne de 16,6 nm après dispersion. Le pic pour une taille de 150 nm représente en fait un très faible nombre d'agglomérats mais occupant un volume important. La courbe en pointillée représentant le nombre de particules en fonction de leur taille confirme la dispersion en ne présentant plus qu'un pic à environ 15 nm.

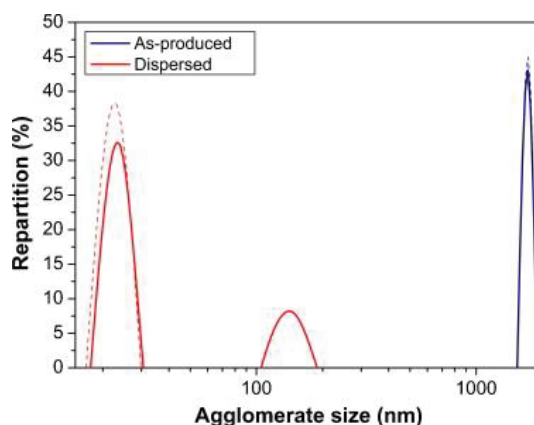


Fig. 2.3 : Fraction du volume total occupée par les particules en fonction de leur taille (trait plein) et nombre de particules en fonction de leur taille (en pointillé) [4].

La composition de cette poudre est de 46,2% atomique de silicium ; 47,7% atomique de carbone et 6,1% atomique d'oxygène [4]. Ces concentrations ont été obtenues par spectrométrie d'émission optique par torche plasma (ICP-AES) pour le silicium et par combustion complète de l'échantillon pour le carbone et l'oxygène. La masse volumique de cette poudre, déterminée par pycnométrie hélium, est de $3,15 \text{ g.cm}^{-3}$. La synthèse de la poudre est décrite plus en détail dans les références [4, 5].

2) Préparation des échantillons

2.1. Frittage par Spark Plasma Sintering

Les échantillons ont été frittés par Spark Plasma Sintering (SPS) au laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon à partir de la poudre dispersée et mise en forme. Cette méthode (Fig. 2.4) est une technique de frittage assez récente en France (1^{er} SPS en 2004 à Toulouse, 2^{ème} SPS en 2007 à Lyon) dont les mécanismes font l'objet de nombreuses études [6, 7]. Comme d'autres techniques de frittage (le Hot Pressing (HP) par exemple), la SPS utilise une pression uniaxiale importante et une température élevée afin de réaliser le frittage des grains de poudre. La différence majeure par rapport au frittage HP est que la chaleur ne provient pas d'éléments chauffants externes mais d'un courant électrique pulsé appliqué via des électrodes. Ce courant électrique passe à travers les pistons, l'échantillon et le moule conducteur en graphite, qui devient lui aussi source de chaleur. En faisant

varier l'intensité des pulses, leur durée ainsi que l'intervalle entre 2 pulses, la vitesse de chauffage atteinte par cette méthode peut atteindre $600\text{ }^{\circ}\text{C.min}^{-1}$. Cette montée rapide en température, le courant et le champ électrique associé permettent d'accélérer la cinétique de frittage et donc de réduire le grossissement des grains. Il est aussi possible, avec cette méthode, de synthétiser des matériaux nanostructurés. Toute la procédure de frittage se fait dans une chambre sous vide et refroidie par une circulation d'eau au niveau des électrodes.

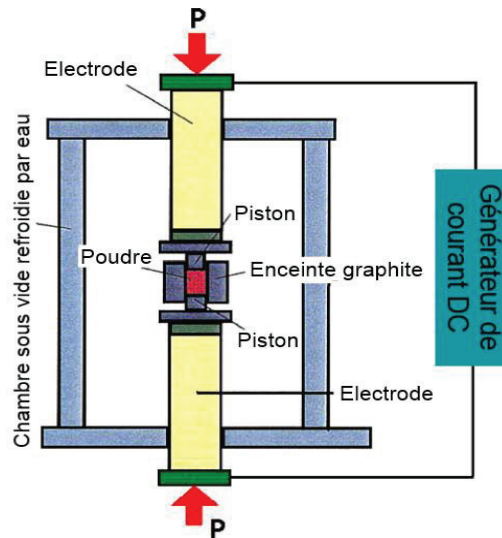


Fig. 2.4 : Schéma de la technique de frittage SPS [8].

Afin d'obtenir une microstructure particulière, plusieurs paramètres doivent être ajustés : l'intensité du courant, le temps et la température de frittage, la pression, la rampe de montée en température ou encore la taille des grains de la poudre initiale.

Dans le cadre de cette thèse, la microstructure recherchée doit présenter des grains les plus petits possible, tout en gardant un taux de densification élevé ($> 90\%$). Le travail d'optimisation des conditions de frittage afin d'obtenir les caractéristiques précédentes a été effectué dans le cadre de la thèse de Briac LANFANT [1].

Le protocole de frittage appliqué est le suivant :

- La pastille obtenue par coulage est « précompactée » par pressage uniaxial à 160 MPa.
- La pastille est ensuite compactée par compression isostatique à froid (CIP) à 360 MPa.
- Introduction de la pastille aux dimensions ajustées pour entrer parfaitement dans le moule SPS
- Application de la contrainte initiale à 80 MPa à froid dans la matrice du SPS.
- Montée en température à $150\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ sous 30 MPa jusqu'à $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- Montée en pression jusqu'à 100 MPa.
- Montée en température jusqu'à 1850 °C.
- Palier de 6 minutes à 1850 °C sous 100 MPa.
- Descente en température.
- La pression dans la chambre de réaction est maintenue à 0,15 mbar sous argon durant tout le cycle de frittage.

2.2. Préparation de la surface

Le résultat de ce protocole de frittage est une pastille de 20 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur qui a ensuite été découpée avec une scie diamantée en 8 échantillons. Chaque échantillon a ensuite été poli avec des solutions diamantées de granulométrie décroissante allant de 15 μm à 3 μm . Une dernière étape avec de la silice colloïdale de granulométrie 0,025 μm a été ajoutée afin d'obtenir le meilleur état de surface possible pour nos analyses (les analyses par faisceau d'ions, notamment, sont très sensibles à l'état de surface). Afin de retirer toute trace des solutions diamantées ou de silice, les échantillons ont été nettoyés par deux bains à ultrasons successifs de 15 minutes, d'abord dans l'acétone, puis dans l'éthanol absolu.

Les étapes de polissage sont décrites dans le tableau 2.2.

Tapis	Suspension	Durée	Vitesse de rotation tête-plateau	Force appliquée	Sens de rotation tête-plateau	Type de polissage
RAM II Presi®	Diamantée polycristalline 15 μm	15 min	150 – 90	2,5 daN	Identique	Mécanique
RAM Presi®	Diamantée polycristalline 9 μm	3 min 30	150 – 90	2,5 daN	Identique	Mécanique
RAM Presi®	Diamantée polycristalline 3 μm	3 min 30	150 - 90	2,5 daN	Identique	Mécanique
SUPRA Presi®	Silice Colloïdale 0,025 μm	2 min 30	120 - 80	2 daN	Opposé	Chimique

Tableau 2.2 : Protocole de polissage des échantillons de SiC.

2.3. Traitement thermique de guérison

De nombreuses contraintes mécaniques sont engendrées sur la surface des échantillons par le polissage. Les échantillons ont donc subi un recuit de guérison à 1000 °C pendant 10 heures sous vide secondaire afin de relâcher ces contraintes. En effet, d'après A. Föhl et al. [9], il apparaît que le

carbure de silicium présente une guérison complète à 900 °C lorsque le réseau cristallin présente peu de défauts, ce qui est le cas ici. Ce recuit a été réalisé dans un four tubulaire (Fig. 2.5) sous un vide secondaire avec une pression partielle d'oxygène inférieure à 1.10^{-6} mbar durant tout le recuit. La faible pression d'oxygène présente durant le recuit doit permettre de limiter l'oxydation du SiC. Ces conditions peuvent être même considérées comme réductrices. En effet, il sera montré dans la partie caractérisation du matériau initial (chapitre 3, partie 1) que le taux d'oxygène dans les échantillons recuits est inférieur à celui de la poudre après dispersion. De même, les résultats obtenus avec ce protocole de frittage, notamment en termes de microstructure initiale, seront présentés dans cette même partie.

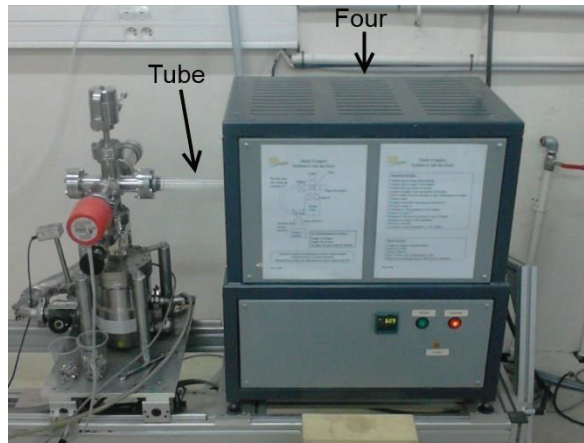


Fig. 2.5 : Four tubulaire de l'IPNL utilisé pour les différents recuits.

3) Implantations ioniques

Les échantillons ont été implantés en hélium 3 à des fluences de 5.10^{15} at.cm⁻², 1.10^{17} at.cm⁻² et 1.10^{18} at.cm⁻² (respectivement appelée par la suite Φ_1^{He} , Φ_2^{He} et Φ_3^{He}) et en xénon 129 à des fluences de 5.10^{15} at.cm⁻² et 1.10^{17} at.cm⁻² (Φ_1^{Xe} et Φ_2^{Xe}). Ces implantations ont été réalisées avec l'implanteur ionique de 400 kV IMIO 400 de l'IPNL. Les énergies d'implantation sont respectivement de 30 keV et 800 keV pour l'hélium et le xénon. Toutes les implantations ont eu lieu à température ambiante (le porte échantillon de l'implanteur est refroidi par une circulation d'eau) et sous vide secondaire ($P < 5.10^{-6}$ mbar). Une vérification de la température d'implantation a aussi été effectuée. Un échantillon de SiC témoin muni d'un thermocouple a été implanté en xénon. La température maximale atteinte lors de cette implantation était alors inférieure à 50 °C.

L'énergie d'implantation de 800 keV pour le xénon a été choisie au maximum des capacités de l'implanteur IMIO 400. De plus, plusieurs études sur le comportement du xénon dans des céramiques réfractaires (comme TiC ou TiN [10, 11]) ont déjà été menées à l'IPNL avec une énergie d'implantation de 800 keV. Le choix d'une énergie identique pour cette étude permet une comparaison directe avec les résultats obtenus sur le TiC notamment. Le choix d'une énergie de 30 keV pour

l'hélium a été motivé par deux aspects. Tout d'abord, cette énergie conduit à une implantation de l'hélium en proche surface, ce qui autorise un dosage de l'hélium par une technique appelée Mi-ERDA (voir annexe B). Une énergie de 30 keV permet aussi d'implanter l'hélium à une profondeur proche de celle du xénon, autorisant ainsi une comparaison du comportement de ces deux espèces dans le SiC et dans les mêmes conditions.

Les profils d'implantation et de dpa (déplacements par atome) théoriques ont été simulés par le logiciel SRIM [12] et sont donnés respectivement par les figures 2.6, 2.7 et 2.8. Le parcours projeté moyen (R_p) est de 163 nm pour l'hélium et de 207 nm pour le xénon. L'épaisseur totale irradiée est d'environ 300 nm pour l'hélium et 350 nm pour le xénon. Les concentrations en gaz sont inférieures à 1% atomique à 5.10^{15} at.cm⁻², de l'ordre de 8 à 10% atomique à 1.10^{17} at.cm⁻² et d'environ 52% atomique pour une fluence de 1.10^{18} at.cm⁻². Les fluences en xénon vont permettre notamment de déterminer un seuil de formation de bulles, non indiqué dans la littérature à l'heure actuelle. Dans le cas de l'hélium, les quantités attendues dans les matériaux des réacteurs à fusion sont très importantes (chapitre 1, partie 2.3.2). Les implantations à 5.10^{15} at.cm⁻² et 1.10^{17} at.cm⁻² se placent donc plutôt dans le cadre du développement des réacteurs à fusion. L'implantation à 1.10^{18} at.cm⁻² revêt un caractère plus fondamental. En effet, avec un taux d'hélium de plus de 50% atomique, le matériau ne peut plus être considéré comme du SiC pur. La présence de bulles d'hélium est fortement attendue avec une forte dénaturation de la matrice. Un important relâchement de l'hélium est aussi probable. Enfin, avec un seuil théorique de formation de bulles de 4% atomique (cf. chapitre 1), la présence de bulles est attendue pour des fluences d'hélium de 1.10^{17} at.cm⁻² et 1.10^{18} at.cm⁻² [13-17].

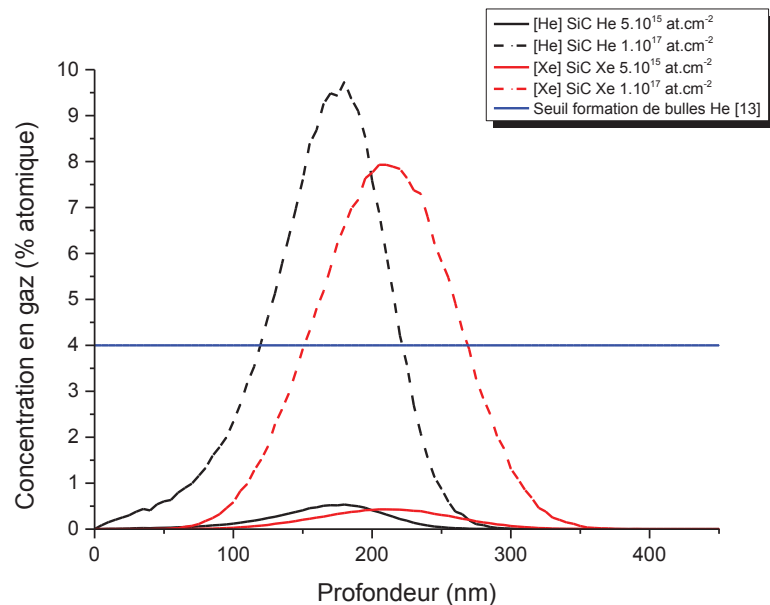


Fig. 2.6 : Profils théoriques d'implantation en hélium et en xénon dans SiC pour les fluences de 5.10^{15} at.cm⁻² et 1.10^{17} at.cm⁻².

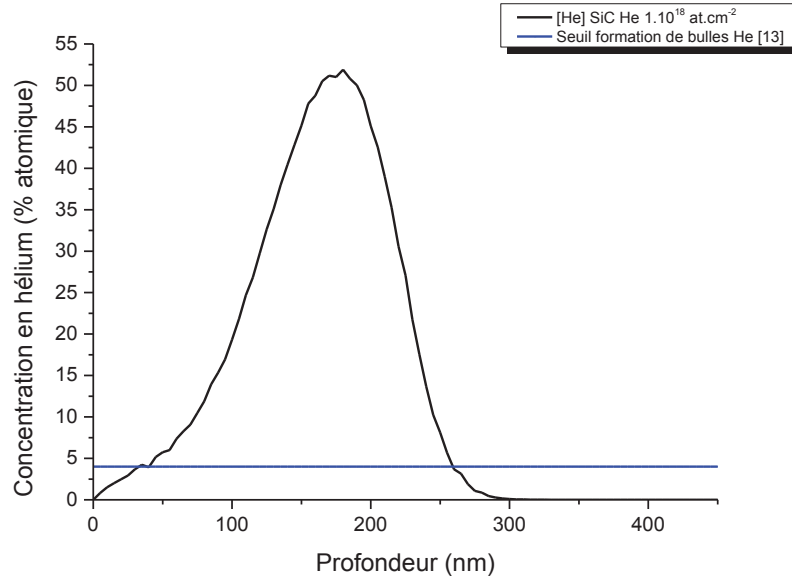


Fig. 2.7 : Profil théorique d'implantation en hélium dans SiC à une fluence de $1.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$.

Si on se focalise sur le nombre de dpa (Fig. 2.8), on remarque qu'il est bien plus important dans le cas du xénon en raison de sa masse et de son énergie d'implantation plus élevée. On obtient ainsi 390 dpa au maximum pour une fluence de $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$, contre 4 dpa pour une implantation d'hélium à la même fluence. Pour les implantations à $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, le maximum de dpa est de l'ordre de 20 dpa pour le xénon et 0,2 dpa pour l'hélium. Dans le cas de l'implantation en hélium 3 à $1.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$, le maximum de dpa atteint une valeur de 40 dpa. Ces valeurs ont été obtenues avec l'option quick calculation du logiciel SRIM 2013 [18]. Le seuil d'amorphisation largement accepté dans la littérature est de 0,3 dpa ([13]). Cependant, comme indiqué dans le chapitre 1, le seuil semble dépendre de la particule incidente. Ainsi, les valeurs utilisées dans cette thèse sont de 0,3 dpa pour l'hélium et 0,2 dpa pour le xénon, les énergies de déplacement étant respectivement de e_v et e_v pour le silicium et le carbone. Toutes les implantations devraient donc conduire à une amorphisation complète du matériau, hormis l'implantation en hélium à $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Cette large gamme de dpa doit aussi permettre de simuler les dégâts subis par le SiC dans tous les concepts de réacteurs nucléaires dans lesquels il est envisagé. Seuls les dégâts de l'implantation en xénon à $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ ne sont pas représentatifs d'un fonctionnement en réacteur. Elle doit alors permettre de connaître les limites du SiC et son comportement pour un très grand nombre de défauts.

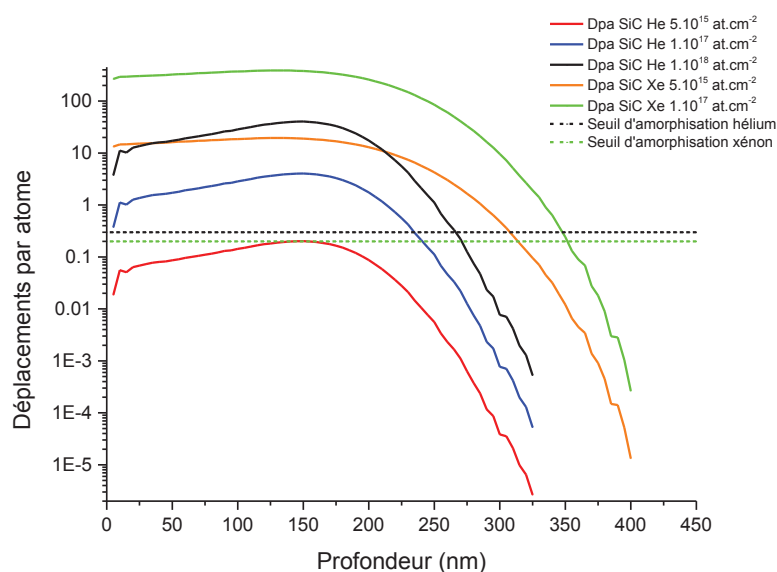


Fig. 2.8 : Profils théoriques de dpa en hélium et en xénon.

Le tableau 2.3 résume les différents paramètres théoriques d'implantation du xénon et de l'hélium dans les échantillons de SiC. Il est aussi possible de remarquer que l'hélium transfère majoritairement son énergie dans le matériau par ionisation, contrairement au xénon qui lui transfère son énergie par collision avec les atomes du matériau.

Espèce/Fluence	^3He $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	^3He $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	^3He $1.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$	^{129}Xe $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	^{129}Xe $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$
Rp (nm)/ Straggling (nm)	(163 / 43)	(163 / 43)	(163 / 43)	(207 / 47)	(207 / 47)
Max concentration (% at.)	0,54%	9,74%	51,9%	0,43%	7,93 %
Profondeur max Dpa (nm)	150	150	150	155	155
Max Dpa	0,20	4,04	40,44	19	390
S_e / S_n	44			0,75	
$S_{e \text{ max}} - S_{n \text{ max}}$ (eV.nm $^{-1}$)	199 – 66,8			1304 - 2511	
Intensité ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	0,25	2,5	5	0,27	2,54

Tableau 2.3 : Paramètres d'implantation en hélium et xénon, simulés par SRIM, pour les différentes fluences étudiées.

L'intensité du faisceau lors de l'implantation est aussi indiquée.

4) Traitements thermiques

L'effet de la température sur le comportement du xénon et sur l'évolution du matériau lui-même a été étudié au travers de plusieurs recuits successifs effectués d'une durée de 2 heures chacun. Les températures mises en œuvre sont résumées dans le tableau 2.4. Elles correspondent à différents stades de guérison du SiC comme indiqué dans le chapitre 1, partie 2.2.3. Pour des températures de 400 °C et 700 °C, une relaxation du SiC est attendue, alors qu'une recristallisation partielle ou

complète de la zone implantée est possible lors des recuits à 1000 °C (en fonction de l'endommagement du SiC initial). Les recuits ont été effectués avec le même four tubulaire que pour le recuit de guérison post-polissage. La pression a été contrôlée afin de rester en permanence en dessous de 5.10^{-6} mbar ($P_{O_2} < 1.10^{-6}$ mbar). La rampe de montée en température a été ajustée tout au long du traitement thermique afin de réduire le temps nécessaire pour atteindre la température de recuit sans dépasser la pression limite de 5.10^{-6} mbar. En effet, plusieurs étapes de dégazages ont pu être observées pour des températures d'environ 80 °C, 100 °C et 150 °C.

Température	Temps de recuit	Rampe de montée en température	Rampe de descente en température
400 °C	2 heures	1,5 °C/min entre 20 °C et 100 °C 2 °C/min entre 100 °C et 200 °C 5 °C/min entre 200 °C et 300 °C 4 °C/min entre 300 °C et 400 °C	2,5 °C/min entre 400 °C et 20 °C
700 °C	2 heures	1,5 °C/min entre 20 °C et 100 °C 2 °C/min entre 100 °C et 200 °C 3 °C/min entre 200 °C et 400 °C 4 °C/min entre 300 °C et 400 °C 6 °C/min entre 400 °C et 700 °C	2,5 °C/min entre 400 °C et 20 °C 7,8 °C/min entre 700 °C et 400 °C
1000 °C	2 heures	2,5 °C/min entre 20 °C et 100 °C 1,2 °C/min entre 100 °C et 200 °C 2 °C/min entre 200 °C et 300 °C 2 °C/min entre 300 °C et 400 °C 5 °C/min entre 400 °C et 700 °C 7,3 °C/min entre 700 °C et 1000 °C	2,5 °C/min entre 400 °C et 20 °C 7,8 °C/min entre 700 °C et 400 °C 19,8 °C/min entre 1000 °C et 700 °C

Tableau 2.4 : Paramètres appliqués pour les recuits thermiques post implantation.

5) Techniques d'analyses

Après chaque étape (frittage, implantation ionique et recuit thermique), les échantillons sont caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques suivant le traitement appliqué. Cette partie présente une brève description de ces méthodes et des protocoles appliqués.

5.1. Mesures de densité

La densité des échantillons a été déterminée par deux méthodes différentes: une par mesure géométrique et une par la méthode d'Archimède. La mesure géométrique est réalisée en mesurant le volume de la pastille à l'aide d'un pied à coulisse (diamètre et épaisseur). Le poids de la pastille est alors divisé par le volume mesuré. Cette méthode permet d'obtenir une masse volumique expérimentale (ρ_{exp}) pour tous les matériaux mais avec une incertitude de mesure assez importante due à la mesure du volume de la pastille. Cette méthode est particulièrement utile pour les matériaux présentant une porosité ouverte importante. En effet, dans ce cas de figure, le solvant utilisé dans la méthode d'Archimède pénètre dans l'échantillon et fausse la mesure de densité.

La méthode d'Archimède (aussi appelé pesée hydrostatique) consiste en une série de pesées à l'aide d'une balance de précision. La masse de l'échantillon est mesurée dans l'air (m_{air}) puis dans

l'eau distillée (m_{eau}) de masse volumique connue en fonction de la température (ρ_{eau}). La masse volumique expérimentale (ρ_{exp}) est alors obtenue par la formule suivante:

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{air}}\rho_{\text{eau}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{eau}}}$$

Pour chacune des deux méthodes, la densité relative (d_{rel}) est finalement déduite par le rapport entre la masse volumique expérimentale (ρ_{exp}) et la masse volumique théorique (ρ_{theo}):

$$d_{\text{rel}} = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{theo}}} \times 100$$

5.2. Microscopie électronique

Les microscopies électroniques à balayage et en transmission ont été des techniques très utiles à cette thèse de même que les analyses par faisceau d'ions. Ces deux types de techniques ont été mises en œuvre respectivement au Centre Technologique des Microstructures de Lyon (CTμ) et à l'IPNL. J'ai moi-même réalisé les expériences de microscopie après avoir suivi deux formations (microscopie électronique à balayage et en transmission) qui m'ont rendu autonome sur ces deux appareils.

5.2.1. Microscopie Electronique à Balayage

La morphologie de la surface des échantillons a tout d'abord été caractérisée par des observations en Microscopie Electronique à Balayage ou MEB.

Le MEB a été imaginé pour la première fois en Allemagne dans les années 1930 par Max Knoll et Manfred Von Ardenne. Cependant, le véritable essor de cette technologie a eu lieu entre 1948 et 1965 avec notamment les travaux menés dans les années 60 dans le laboratoire de Charles Oatley à Cambridge. Le développement du MEB répond à la volonté d'une caractérisation toujours plus poussée des matériaux. Cette caractérisation peut être visuelle (état de surface, taille de grains, observation de fissures...), chimique (analyse de phases, d'impuretés...), ou encore cristallographique.

Compte tenu de la nature ondulatoire de la lumière, le pouvoir séparateur δ d'un microscope optique est donné par la formule d'Abbe [19]:

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha}$$

Avec λ la longueur d'onde de la lumière entre l'objet et la lentille objectif, α le demi-angle d'illumination et n l'indice de réfraction du milieu objet.

Si on suppose les lentilles parfaites (dépourvues d'aberrations), δ est le pouvoir séparateur ultime. En microscopie optique, l'ouverture angulaire est très grande ($\alpha = 70^\circ$). Si l'objet est immergé

dans un liquide avec un indice proche de celui de la face d'entrée de la lentille objectif ($n = 1,5$), la résolution maximum, avec $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$, est de 200 nm. En utilisant des ultraviolets, il est possible d'améliorer la résolution jusqu'à 100 nm, ce qui constitue la limite ultime en microscopie optique.

Afin de pouvoir observer des éléments encore plus petits, il faut utiliser des longueurs d'onde beaucoup plus petites. Les scientifiques ont donc eu l'idée d'utiliser des faisceaux d'électron. En effet, l'électron est une particule chargée légère et pouvant facilement être accélérée. De plus, l'interaction d'un faisceau d'électron avec la matière autorise un grand nombre d'interactions différentes permettant des analyses morphologiques, chimiques ou cristallographiques. La longueur d'onde associée à un électron accéléré par un potentiel V_0 est donnée par une relation dérivée de celle de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Avec h la constante de Planck, m la masse de l'électron et v sa vitesse. Or la vitesse peut s'écrire:

$$\frac{1}{2}mv^2 = eV_0$$

La longueur d'onde de l'électron devient donc:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emV_0}} \approx \sqrt{\frac{150}{V_0}}$$

Avec λ en angström et V_0 en volt.

Ainsi un faisceau d'électrons accélérés avec une tension de 20 kV a une longueur d'onde de 0,008 nm. Cette longueur d'onde est bien plus petite que la distance moyenne entre les atomes (de l'ordre de 0,2 à 0,5 nm). De la même manière qu'en microscopie optique on utilise des lentilles en verre, la microscopie électronique utilise des lentilles électromagnétiques. Ces lentilles ne sont jamais parfaites et afin de limiter les aberrations, il est nécessaire d'utiliser de très petits angles d'ouverture (de l'ordre de $0,6^\circ$). Ainsi les microscopes actuels peuvent atteindre une résolution de l'ordre de 0,5 nm pour des tensions d'accélération de 30 kV.

Le principe du MEB (Fig. 2.9) est de faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons primaires d'énergie E_0 sur un échantillon de façon synchrone avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un écran cathodique ou avec un système numérique d'acquisition [20].

Les électrons du faisceau vont interagir avec la matière de l'échantillon. Les particules issues de ces interactions vont alors être détectées. L'image va être reconstruite en mesurant l'intensité

donnée par le détecteur pour chaque point balayé par le faisceau, cette intensité dépendant directement du nombre de particules détectées.

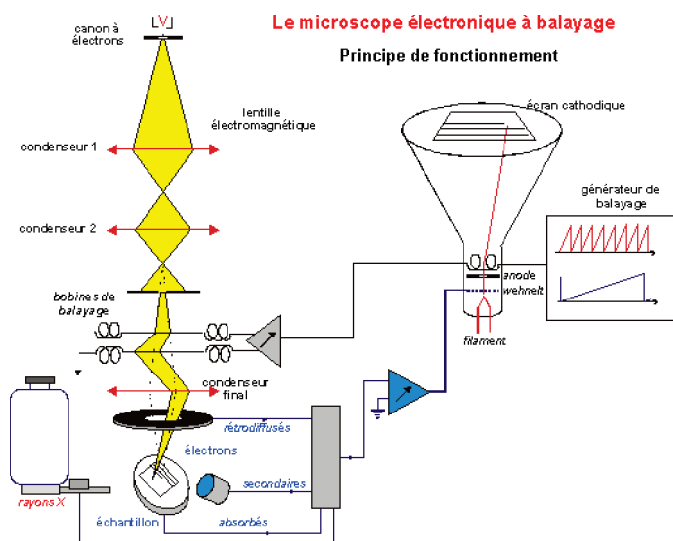


Fig. 2.9 : Schéma du principe de fonctionnement d'un MEB.

Les différentes particules pouvant être détectées sont présentées sur la figure 2.10, chaque type de particules apportant une information différente [21]:

- Les électrons secondaires sont issus des interactions inélastiques entre les électrons primaires et les électrons de la matière. Ils ont typiquement une énergie de quelques électronvolts.
- Les électrons rétrodiffusés proviennent du faisceau primaire. Ils ont une énergie comprise entre 0 et E_0 . La plupart de ces électrons n'ont subis qu'un nombre limité de chocs élastiques ou quasi-élastiques dans la matière et ont donc une énergie proche de E_0 .
- Dans le cas d'un échantillon avec une épaisseur de quelques centaines de nanomètres, il est possible de détecter les électrons transmis à travers la matière. Cette technique s'appelle la Microscopie Electronique en Transmission et sera développée plus en détails par la suite.
- Des rayons X. Ces photons sont émis suite à l'ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau incident. Ces atomes retrouvent leur état fondamental en émettant des rayons X d'énergie égale à la différence d'énergie entre deux couches électroniques. Cette énergie étant unique pour chaque atome, il est ainsi possible de différencier les espèces présentes dans le matériau étudié.
- Electrons Auger, photons UV,...

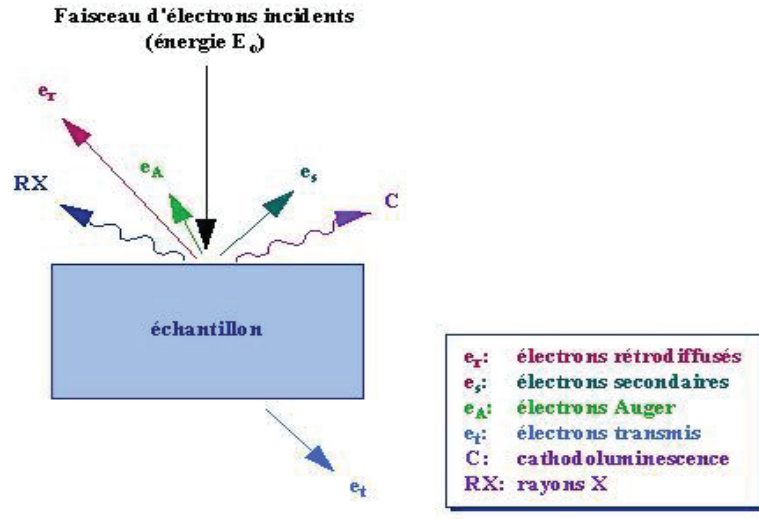


Fig. 2.10 : Schéma montrant les différentes particules pouvant être détectées avec un MEB.

Du fait de leurs énergies d'émissions respectives, chaque type de particule donne une information sur la matière à des profondeurs différentes. En effet, la diffusion des électrons incidents dans l'échantillon induit une zone d'analyse plus grande que la taille du faisceau. Cette zone appelée « poire d'interaction » est représentée sur la figure 2.11 a). En faisant varier la tension d'accélération, il est possible de moduler la taille de la poire d'interaction dans l'échantillon (Fig. 2.11 b)). Ainsi, le gain de résolution que l'on peut obtenir en augmentant la tension d'accélération est compensé par l'augmentation de la zone sondée par les électrons. Dans le cas de cette étude, la tension d'accélération a été fixée à 10 kV. Cette tension permet d'obtenir une résolution maximale d'environ 1 nm et une profondeur sondée d'environ 1 μm .

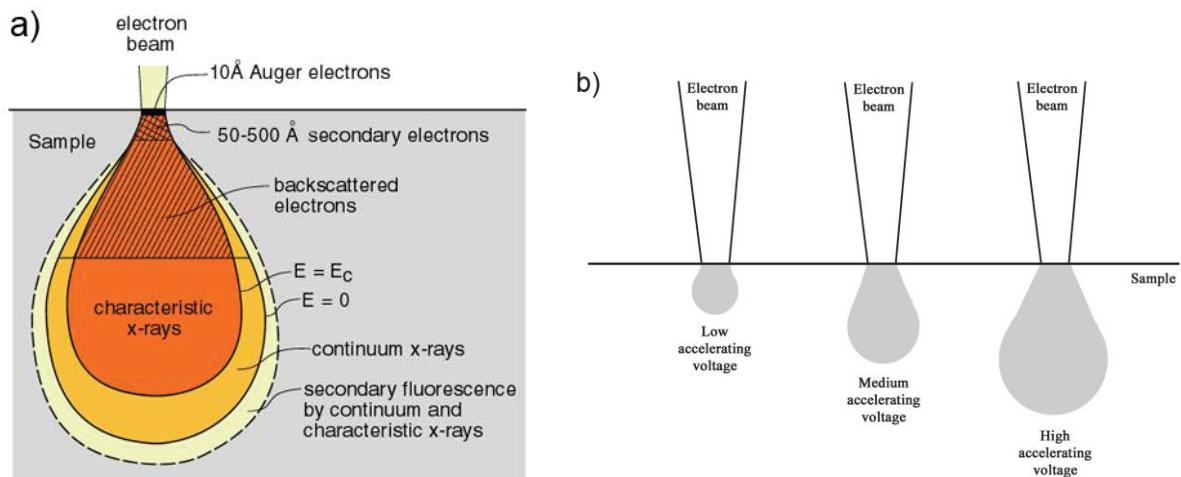


Fig. 2.11 : a) Profondeur d'émission des différentes particules pouvant être détectées avec un MEB. b) Variation de la profondeur sondée en fonction de la tension d'accélération du faisceau incident.

Trois modes d'analyses seront utilisés dans cette étude. Le mode électrons secondaires (SEM-SE) a été utilisé pour visualiser la topographie de l'échantillon, le mode électrons rétrodiffusés

(SEM-BSE) pour favoriser un contraste en fonction du numéro atomique Z et mettre en évidence les variations de densité atomique selon l'orientation cristalline. Enfin, le mode micro-analyse (SEM-EDX), basé sur un couplage avec un détecteur de rayons X, a permis de déterminer qualitativement les espèces présentes en extrême surface (EDX pour Energy Dispersive X-ray spectrometry).



Fig. 2.12 : Photographies des MEB utilisés lors de cette thèse. a) MEB FEI QUANTA 250 FEG. b) MEB Zeiss Merlin compact.

Les observations MEB ont été effectuées au sein du CT μ sur deux microscopes: un FEI QUANTA 250 FEG et un MEB Zeiss Merlin compact (Fig. 2.12).

5.2.2. Microscopie Electronique en Transmission

5.2.2.1. Généralités

Les échantillons ont été analysés par Microscopie Electronique en Transmission (MET) afin d'étudier les modifications structurales, microstructurales et de composition induites par l'irradiation sur la profondeur implantée (amorphisation, présence de bulles, oxydation...).

En MET, la formation d'images est semblable à celle rencontrée en microscopie optique. L'image est formée par les électrons qui ont traversé l'échantillon; un jeu de lentilles et de diaphragmes permettant de mettre en forme cette image (Fig. 2.13 a)). Donc, pour être observable en MET, l'échantillon doit être transparent aux électrons et va donc devoir être aminci jusqu'à avoir une épaisseur de l'ordre de 100 nm. L'interaction entre les électrons et la matière va conduire à un faisceau transmis dans la direction du faisceau incident et des faisceaux diffractés dans des directions déterminées par la loi de Bragg.

Comme dans un MEB, les électrons sont fortement accélérés afin d'obtenir la meilleur résolution possible. Cependant, dans le cas du MET, la zone d'interaction est seulement limitée par la taille du faisceau d'électrons incident (il y a très peu de dispersion dans l'échantillon). Il est donc

possible d'utiliser des tensions d'accélération beaucoup plus élevées que dans un MEB et obtenir ainsi une résolution bien plus élevée. Dans le cadre de notre étude, la tension d'accélération est de 200 kV, permettant d'atteindre une résolution de quelques angströms (le microscope utilisé permet une résolution ligne de 1 Å et une résolution en STEM de 2 Å).

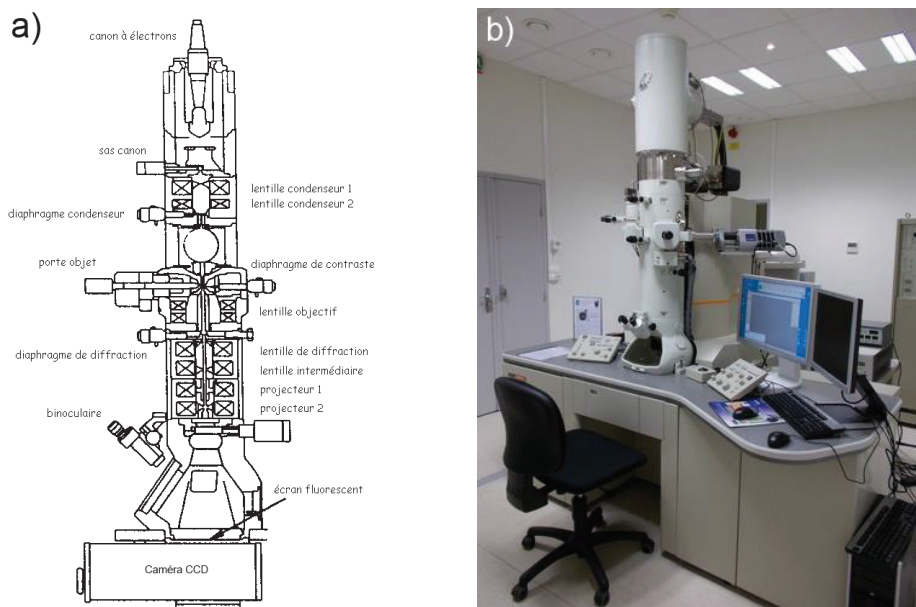


Fig. 2.13 : a) Coupe transverse d'un MET. b) MET JEOL® 2100F utilisé lors de cette thèse

5.2.2.2. Préparation des lames minces

Pour réaliser les observations en MET, des lames minces ont été préparées avec un microscope à Faisceau d'Ions focalisés (FIB) à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie de Lille (IEMN). La fabrication de lames minces est réalisée grâce à un faisceau d'ions gallium accélérés avec une tension comprise entre 2 et 50 kV. Après avoir sélectionné une zone d'intérêt sur l'échantillon, un film métallique (platine, tungstène, ...) ou un film de carbone d'environ un micromètre d'épaisseur est déposé sur la surface afin de la protéger pendant le prélèvement et l'amincissement. A l'aide du faisceau de gallium, une section très mince du matériau est découpée (Fig. 2.14 a)). Cette section est ensuite collée sur un micromanipulateur à l'aide d'un injecteur de gaz et est ensuite déposée sur une grille de microscopie (Fig. 2.14 b)) [22].

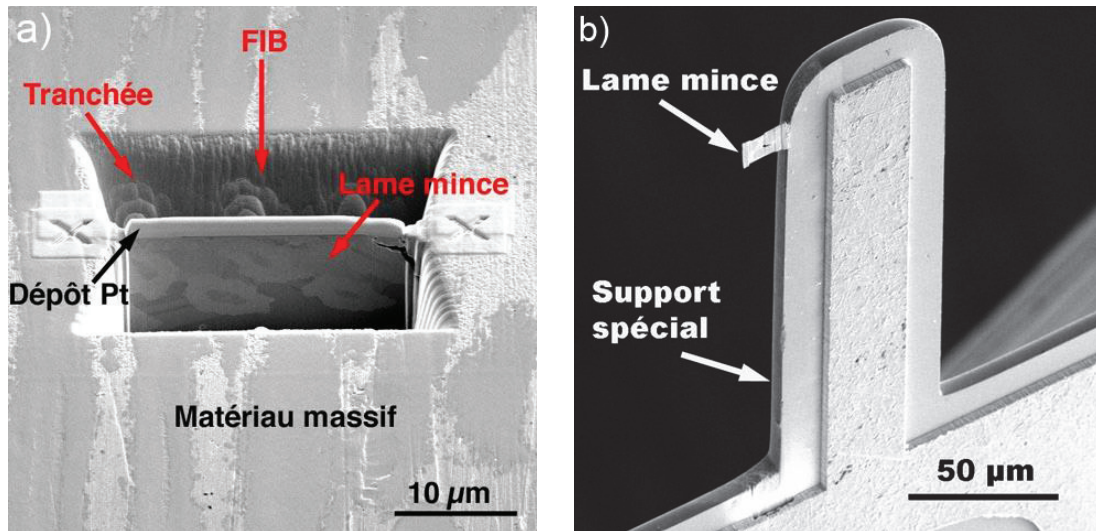


Fig. 2.14 : a) Image MEB de la fabrication d'une lame mince. b) Image MEB d'une lame mince déposée sur une grille de microscopie [22].

On obtient ainsi une section transverse de dimension $10\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ nm}$ (Fig. 2.15). L'analyse est donc réalisée sur environ $10\text{ }\mu\text{m}$ parallèlement à la surface et environ $2\text{ }\mu\text{m}$ dans la direction de la profondeur.

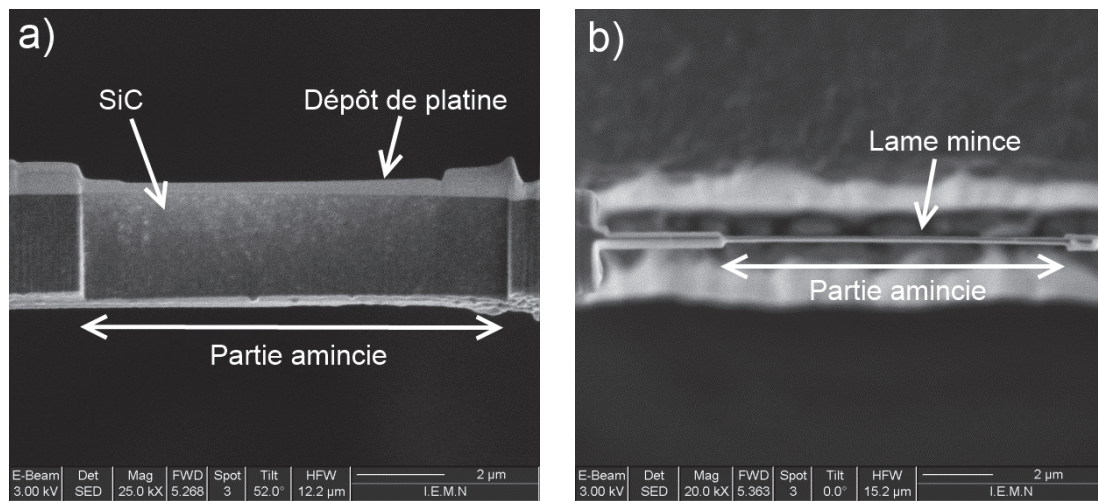


Fig. 2.15 : Images MEB d'une lame mince de SiC vue de côté (a) et du haut (b)). La partie grise en surface sur l'image a) est le dépôt de platine utilisé pour protéger la surface.

5.2.2.3. MET champ clair et MET haute résolution

Le mode CTEM (pour MET en champ clair) est le mode d'imagerie MET classique, permettant de réaliser des images pouvant capter des détails de quelques nanomètres. Le terme champ clair correspond au fait que l'image est réalisée avec le faisceau transmis qui a peu interagi avec l'échantillon. Ainsi les zones possédant peu de défauts ou de Z moyen peu élevé apparaissent en clair, alors que les zones diffusant le faisceau apparaissent en sombre. Lorsque l'on augmente le grossissement, le mode HR-TEM (haute résolution) peut être utilisé. Il est alors possible de distinguer

les plans atomiques du matériau, selon l'orientation de ces plans, car la résolution de ce mode est de l'ordre de 0,1 nm. Dans notre cas, l'étude porte sur un polycristal. Il est donc toujours possible d'observer les plans cristallins associés à certains grains sans avoir besoin d'orienter l'échantillon dans un axe particulier. Lors des analyses en MET-HR, les images peuvent être traitées avec la méthode de la FFT (Fast Fourier Transform) afin de pouvoir isoler une orientation particulière des plans cristallins dans une image comme présenté sur la figure 2.16.

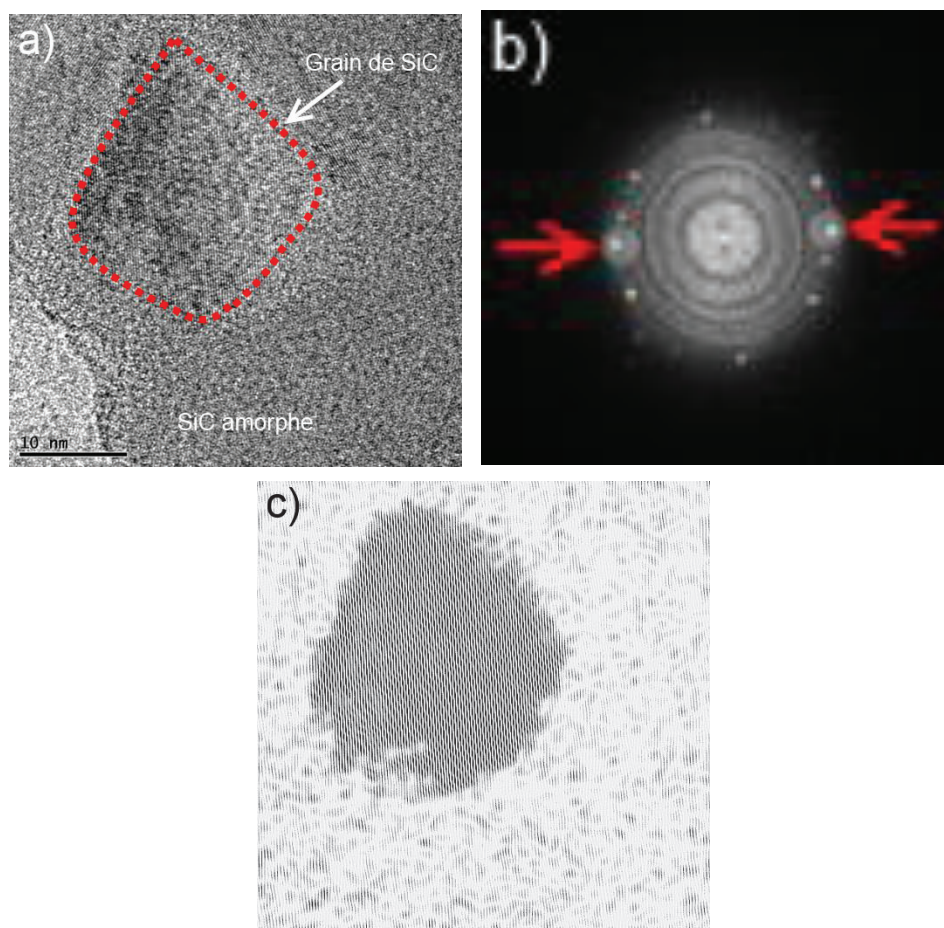


Fig. 2. 16 : a) Image en MET-HR d'un échantillon de SiC implanté en hélium 1.10^{17} at.cm^{-2} . b) FFT de l'image précédente. Les flèches rouges indiquent une orientation cristalline choisie pour une FFT inverse. c) FFT inverse suivant l'orientation cristalline choisie.

Il est ainsi possible de mettre en évidence un grain en particulier ou la présence de dislocations ou de défauts d'empilement dans le réseau cristallin. La figure 2.16 c) est un exemple de mise en évidence d'un grain de SiC avec une FFT (Fig. 2.16 b)) de l'image initiale (Fig. 2.16 a)) suivi de la sélection d'une orientation cristalline particulière (flèches rouges sur la figure 2.16 b)).

5.2.2.4. Diffraction

Le mode diffraction (SAED pour Selected Area Electron Diffraction) permet d'observer les taches de diffraction des électrons sur le réseau cristallin du matériau. Nous pouvons ainsi déterminer

si le matériau est amorphe ou cristallin et dans le cas d'un matériau cristallin, de retrouver son paramètre de maille. La figure 2.17 présente plusieurs exemples de figures de diffraction pouvant être obtenues. Les figures a), b) et c) sont les diffractogrammes respectifs d'un échantillon de SiC polycristallin, d'un grain de TiC (polycristal avec des grains de plusieurs microns) et d'un échantillon de SiC amorphe.

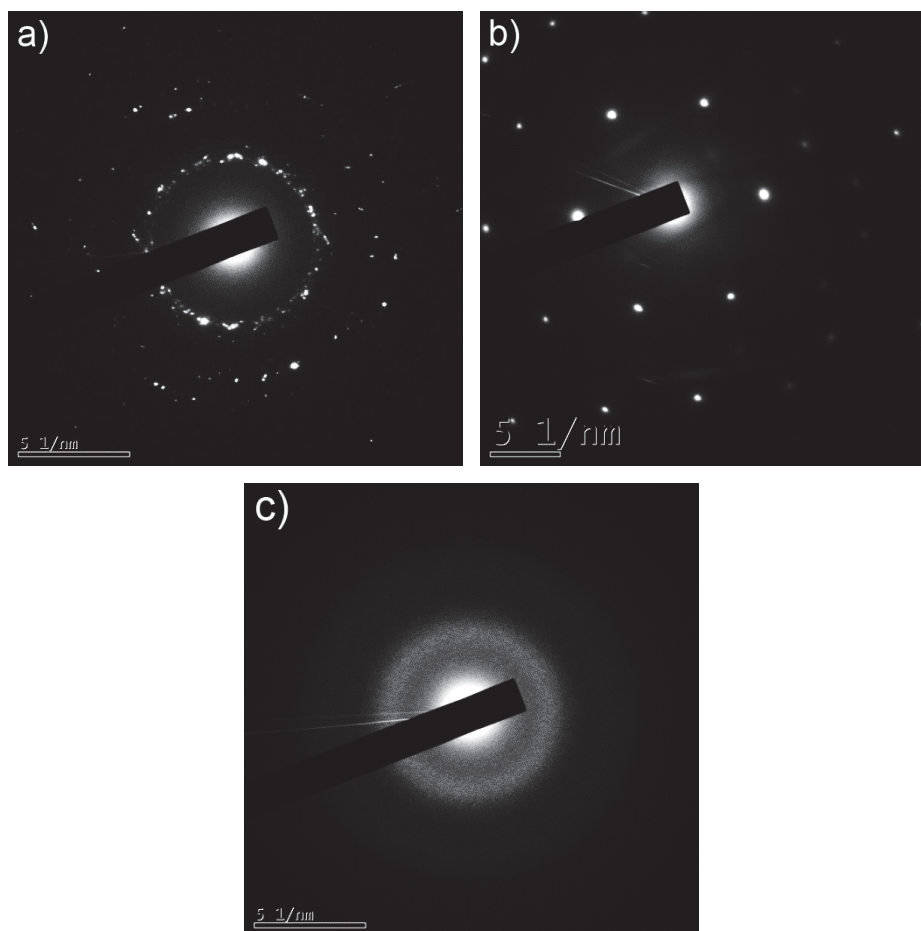


Fig. 2.17 : Figures de diffraction: a) d'un échantillon de SiC polycristallin, b) d'un grain unique de TiC et c) d'un échantillon de SiC amorphe.

Les échantillons cristallins sont caractérisés par la présence de taches de diffraction situées le long de cercles concentriques. La distance de ces cercles par rapport au spot central est caractéristique du paramètre de maille du réseau cristallin du matériau. L'orientation cristalline de chaque grain du matériau est donnée par une série de taches de diffraction. C'est pour cela que dans le cas d'un échantillon polycristallin à nanograins, de nombreuses taches sont présentes sur chaque cercle concentrique, correspondant à l'orientation cristalline propre de chaque grain. Dans le cas d'un grain unique, une seule série de taches est présente. Enfin dans le cas d'un échantillon amorphe, aucune tache de diffraction n'est présente. Les taches sont remplacées par des cercles concentriques diffus. Dans le cadre de cette thèse, seuls des cas comme dans les figures 2.17 a) et c) sont observés.

Ces figures de diffraction ont été analysées avec le logiciel Processdiffraction [23]. Ce logiciel permet de remonter à la structure cristalline ainsi qu'au paramètre de maille des différents échantillons. Pour cela, le profil radial d'intensité lumineuse du cliché de diffraction est analysé (Fig. 2.18). Les pics de ce profil (en vert sur la figure 2.18 b)) permettent de retrouver les différentes distances interréticulaires correspondant aux différentes familles de plan du réseau cristallin. Une fois ces familles de plan déterminées, il est possible de remonter à la structure cristalline du matériau. Le tableau 2.5 présente un exemple de mesures réalisées sur le platine polycristallin recouvrant la surface d'une lame mince de SiC vierge. Les distances interréticulaires calculées par le logiciel sont en bon accord avec les distances théoriques des différents plans cristallins.

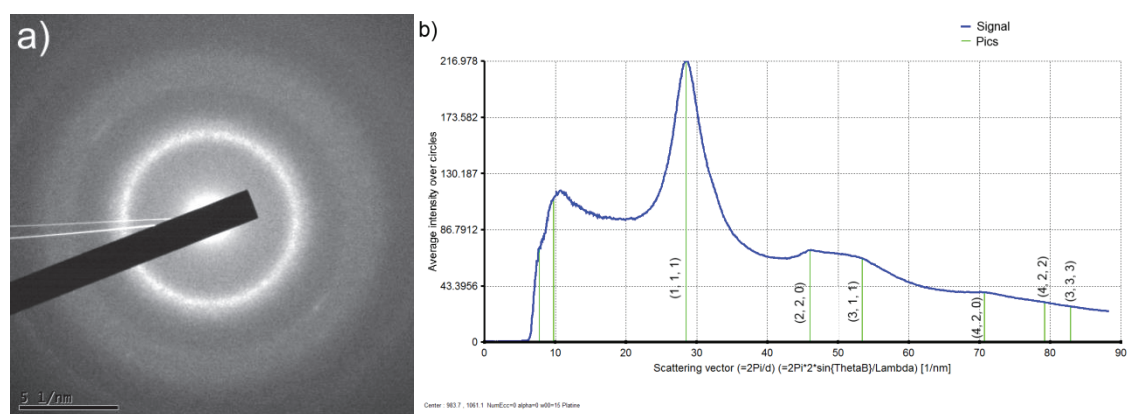


Fig. 2.18 : Figure de diffraction d'un échantillon de platine (a)) et profil d'intensité associé (b)). Les pics détectés par le logiciel sont indiqués en vert. Les plans atomiques associés sont aussi indiqués

Plan cristallin	Distance interréticulaire mesurée (en Å)	Distance interréticulaire valeur théorique (en Å)	Différence mesure théorie
(1, 1, 1)	2,206	2,266	2,7%
(2, 2, 0)	1,364	1,387	1,8%
(3, 1, 1)	1,176	1,183	0,7%
(4, 2, 0)	0,888	0,877	1,2%
(4, 2, 2)	0,792	0,801	0,4%
(3, 3, 3)	0,758	0,755	0,4%

Tableau 2.5 : Tableau comparant les distances interréticulaires du platine données par le logiciel et les distances théoriques.

Dans le cadre de cette étude, la diffraction a permis de caractériser le caractère cristallin des échantillons. Pour cela, plusieurs clichés de diffraction ont été réalisés à différentes profondeurs. La taille de la zone d'analyse de chaque cliché a été fixée par la taille du diaphragme de sélection d'aire du microscope, ce qui correspond à un disque d'environ 130 nm de diamètre. Le premier cliché correspond à la zone proche de la surface, puis l'échantillon est déplacé afin d'analyser une zone plus profonde. De plus, un point de contrôle dans le platine déposé en surface a été systématiquement réalisé. Un schéma des mesures effectuées en diffraction est donné sur la figure 2.19.

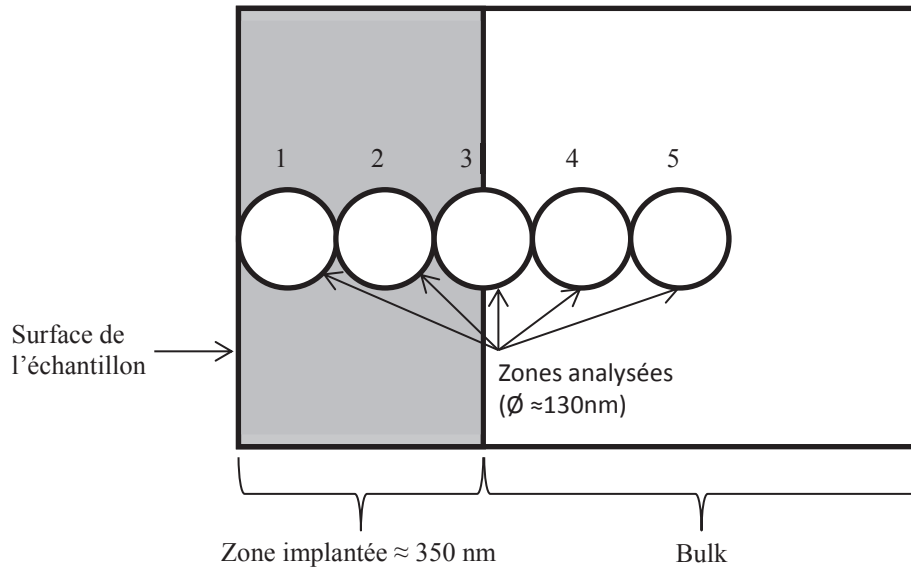


Fig. 2.19 : Schéma des analyses en diffraction réalisées. La taille de chaque zone analysée correspond à la taille du diaphragme de sélection d'aire.

5.2.2.5. Scanning Transmission Electron Microscopy

Dans le mode STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy), le faisceau d'électrons ne se présente plus sous forme d'un faisceau large et parallèle. Le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon (faisceau légèrement convergent) et balaye la surface comme en MEB. Pour les observations en mode STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscope - High-Angle Annular Dark-Field imaging), seuls les électrons diffusés aux grands angles sont détectés. Ainsi, le mode HAADF va permettre d'obtenir des images avec un contraste dépendant du numéro atomique. Les éléments lourds vont fortement diffuser les électrons et vont ainsi apparaître en clair sur les images. Ce mode d'imagerie présente un contraste opposé à celui du mode CTEM. Enfin, le mode STEM-EDX (Scanning Transmission Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray spectrometry) est utilisé pour déterminer les espèces présentes grâce aux rayons X émis par le matériau soumis à un bombardement d'électrons. Dans ce mode, des cartographies peuvent aussi être réalisées afin d'observer qualitativement la composition de certaines zones de l'échantillon. Une comparaison entre le mode C-TEM et le mode STEM-HAADF est présentée sur la figure 2.20. La différence de contraste entre ces deux modes est clairement visible. Une cartographie en silicium est aussi présentée sur la figure 2.20 c).

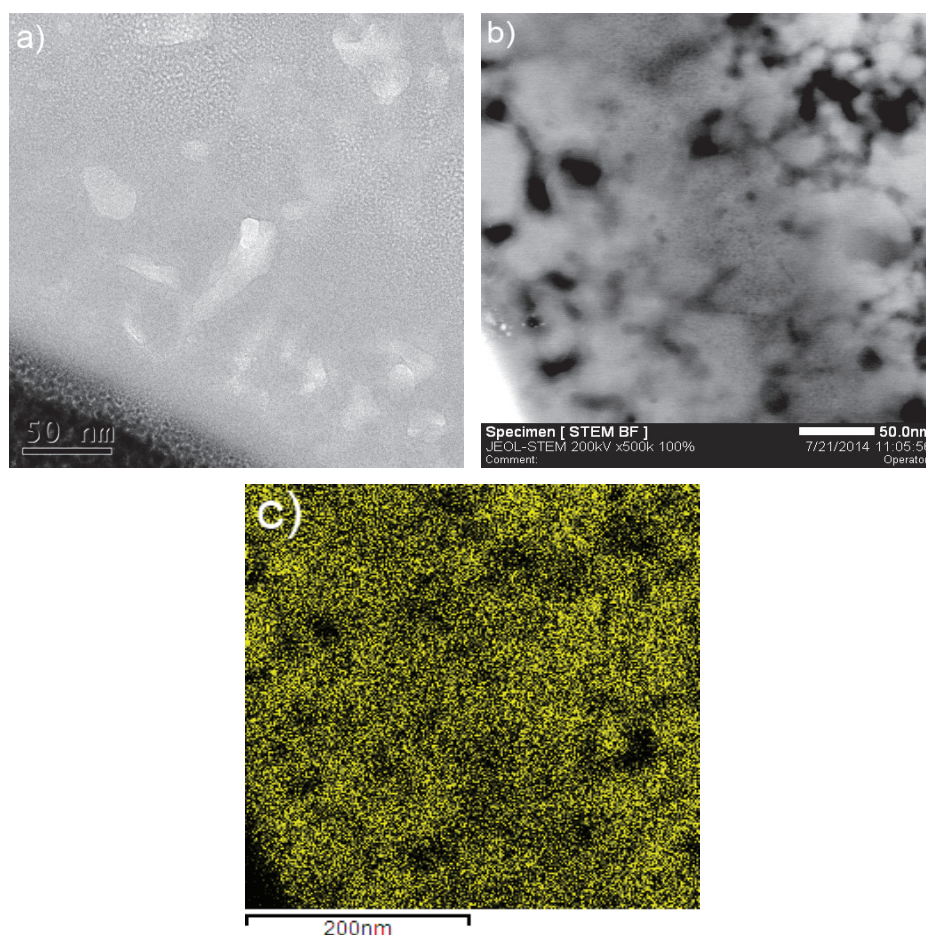


Fig. 2.20 : a) Image C-TEM d'un échantillon de SiC implanté en hélium à $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-3}$. b) Image STEM-HAADF du même échantillon et c) cartographie X en silicium associée.

Les analyses MET ont aussi été effectuées au sein du CT μ sur un microscope TEM JEOL[®] 2100F (Fig. 1.13 b)).

5.3. Analyses par faisceau d'ions

Les faisceaux d'ions sont des outils puissants pour la caractérisation chimique des matériaux. Dans le cadre de cette étude, différents types d'analyses par faisceau d'ions ont été utilisées. Une brève description de chacune de ces analyses est donnée ici avec un résumé des paramètres choisis pour chacune. J'ai réalisé toutes les analyses par faisceau d'ions avec l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL (Fig. 2.21 a)) sur la voie multi-analyses développée par le laboratoire (Fig. 2.21 b)). L'ensemble des spectres expérimentaux sont présentés dans l'annexe A.

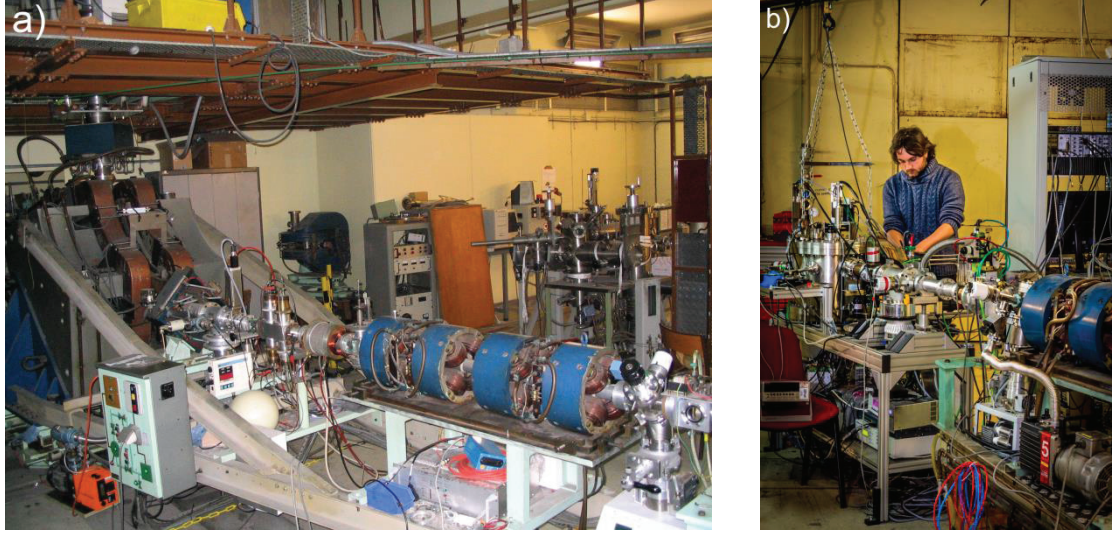


Fig. 2.21 : Photographies de la voie de faisceau de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL (a)) et de la chambre multi-analyses utilisée pour les analyses par faisceau d'ions (b)).

5.3.1. Rutherford Backscattering Spectrometry

La Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford ou RBS est une méthode nucléaire d'analyse qui sonde la matière sur quelques micromètres de profondeur. Cette technique permet d'accéder au profil de concentration en profondeur des espèces contenues dans le matériau. La RBS est particulièrement adaptée à la caractérisation d'éléments lourds dans des matrices légères. Dans le cadre de cette étude, les profils en xénon et la composition en silicium des échantillons ont été déterminés par RBS.

Cette méthode se base sur l'interaction coulombienne entre les particules α d'un faisceau incident et les noyaux de la cible. Elle est d'autant plus sensible que la différence de numéro atomique entre la particule incidente et le noyau cible est grande. La section efficace de rétrodiffusion Rutherford est donnée par la formule suivante:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{(\sin \theta)^4} \frac{\left(\cos \theta + \sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 (\sin \theta)^2} \right)^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 (\sin \theta)^2}}$$

Où $d\Omega$ représente l'angle solide de détection, Z_1 et Z_2 les numéros atomiques respectifs du projectile et de la cible, e la charge de l'électron, E_0 l'énergie de la particule incidente, θ l'angle de rétrodiffusion et enfin m_1 et m_2 représentent les masses respectives du projectile et de l'atome cible. Cette équation permet d'expliquer que la section efficace de rétrodiffusion sur les noyaux de xénon est plus élevée que celles sur des noyaux légers (comme le carbone ou l'oxygène). Cela va permettre de

doser précisément la quantité de xénon présent dans l'échantillon, même dans le cas où le xénon est en très faible concentration.

Dans notre cas, les échantillons de SiC sont soumis à un faisceau de particules α avec une surface de 1 mm² et une énergie de 2,5 MeV. Une partie des α incidents est rétrodiffusée par les noyaux de la cible. Ces particules sont détectées à un angle de 172° et leur énergie mesurée. Le signal de chaque particule est amplifié puis envoyé à un MCA (Multi Channel Analyzer) qui reconstruit le spectre en énergie des particules α détectés.

Les données ont été analysées avec le logiciel SIMNRA [24]. Ce logiciel permet de remonter à la fluence, à la concentration et au profil des espèces contenues dans l'échantillon par une méthode d'ajustement d'un spectre simulé à un spectre expérimental.

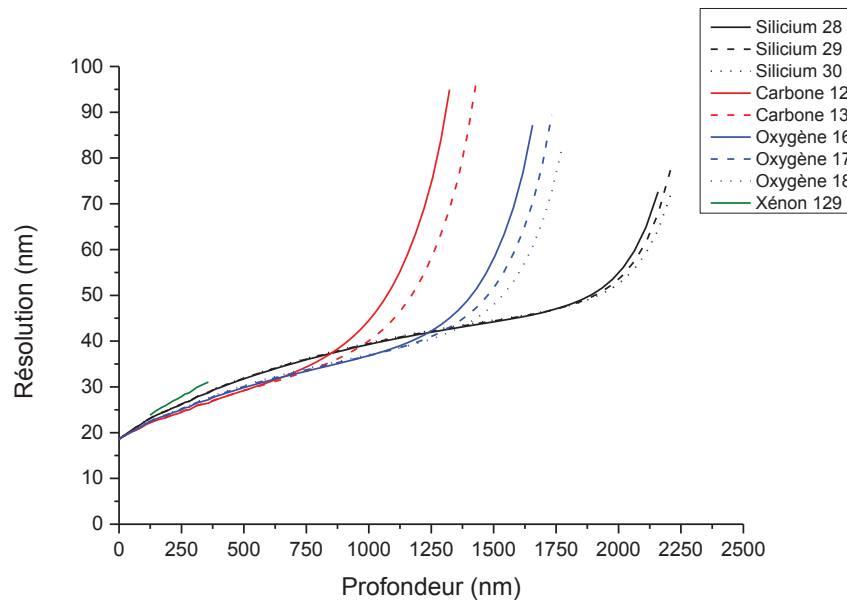


Fig. 2.22 : Résolution en profondeur pour les expériences de RBS à 2,5 MeV.

Le logiciel SIMNRA simule des couches de matériau d'épaisseur et de composition variable. Dans le cadre de notre étude, l'épaisseur de ces couches est égale à la résolution en profondeur de notre expérience, c'est-à-dire 20 nm. Cette résolution en profondeur est déterminée avec le logiciel RESOLNRA [25] (Fig. 2.22). La limite de détection pouvant être atteinte pour le xénon dans SiC est de l'ordre de 0,02% atomique. Un spectre expérimental et un spectre simulé caractéristiques de cette étude sont donnés sur la figure 2.23. Le logiciel SIMNRA ne permet pas de remonter directement à un profil d'une espèce en fonction de la profondeur en nanomètre. En effet, la profondeur donnée par le logiciel est exprimée en 10^{15} at.cm⁻². Afin de convertir un nombre d'atome par cm² en nanomètre, il faut prendre en compte la densité de l'échantillon. Dans le cas des implantations à faibles fluences, la densité du matériau sera celle du SiC pur. On considère ainsi que l'impact des espèces introduites est négligeable. Pour les fortes fluences, la densité du SiC ne pourra être utilisée. En effet, la présence de

concentration en gaz de plus de 8% atomique change fondamentalement la nature du SiC (oxydation, présence de bulles,...), la densité réelle de l'échantillon est elle-même fortement modifiée.

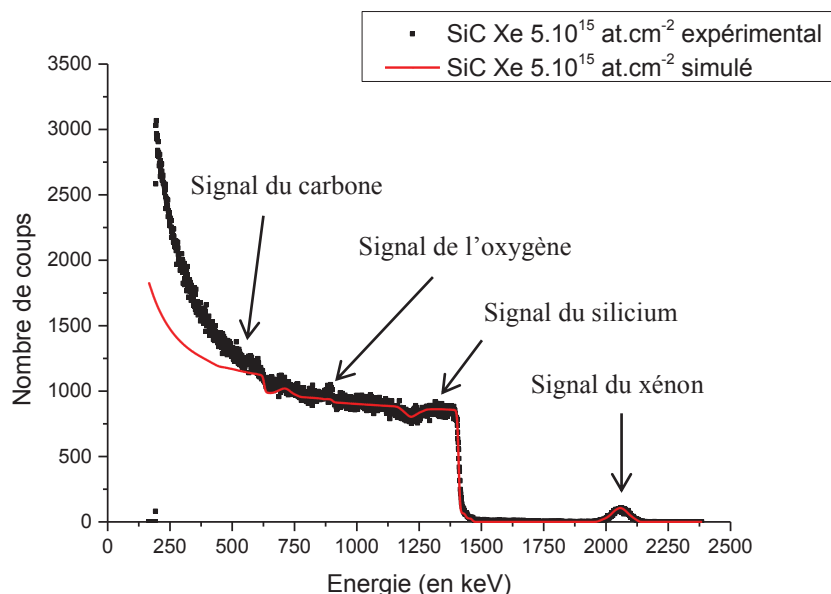


Fig. 2.23 : Exemple de spectre expérimental (points noirs) et de spectre simulé (ligne rouge) d'un échantillon de SiC implanté en xénon.

On remarque sur la figure 2.23 que les signaux RBS du carbone et de l'oxygène ressortent peu en raison de la faible section efficace de rétrodiffusion associée à un élément léger. Afin de mieux caractériser ces éléments, des énergies incidentes spécifiques ont été utilisées afin de générer des réactions nucléaires résonnantes.

5.3.2. Nuclear Reaction Analysis (NRA)

L'analyse par réaction nucléaire – NRA – est basée sur la détection de photons γ ou de particules chargées produits lors de réactions nucléaires entre les particules du faisceau incident et certains noyaux composant l'échantillon à analyser.

Ces réactions, lorsqu'elles sont mises en œuvre avec de « petits accélérateurs », ont en général lieu avec des éléments légers compris entre l'hydrogène et le soufre. En effet pour que se produise une réaction nucléaire, il faut que la particule incidente ait suffisamment d'énergie pour surmonter la barrière coulombienne du noyau cible, barrière dépendant du numéro atomique de l'élément. Les réactions sont, en général, induites par des particules légères (p, d, ^3He , ^4He) et quelquefois par des particules plus lourdes à condition d'augmenter de manière conséquente leur énergie. Afin de maximiser le taux de détection associé aux éléments légers, l'énergie des particules incidentes est choisie pour avoir une section efficace la plus élevée possible. Cela implique de bien connaître la

section efficace en fonction de l'énergie de la particule incidente pour la réaction choisie et dans les conditions géométriques de l'expérience.

Dans le cadre cette thèse, la NRA va être utilisée pour doser l'hélium 3 présent dans les échantillons. Une géométrie particulière a été développée pour ce dosage et sera présentée par la suite. Le carbone et l'oxygène ont été dosés par une technique proche de la NRA, la NBS (ou Nuclear Backscattering Spectrometry). Cette technique a été mise en œuvre dans une géométrie de détection identique à la RBS. Dans le cadre de la NBS, la particule incidente est de même nature que la particule détectée.

5.3.2.1. Réaction ${}^3\text{He} (d, p) \alpha$

Afin de quantifier l'hélium 3 dans les échantillons de SiC, la réaction nucléaire entre l'hélium 3 et les deutons [26] notée ${}^3\text{He} (d, p) \alpha$, a été utilisée. La particularité de cette réaction est l'émission de deux particules pouvant être détectées simultanément: des protons très énergétiques, d'environ 16 MeV et des particules α , d'environ 3 MeV. La réaction est alors notée ${}^3\text{He} (d, \alpha) p$.

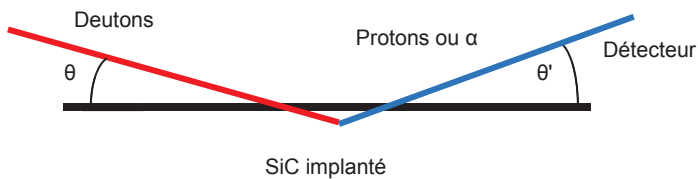


Fig. 2.24 : Schéma de la géométrie NRA utilisée ($\theta = 20^\circ$ et $\theta' = 20^\circ$).

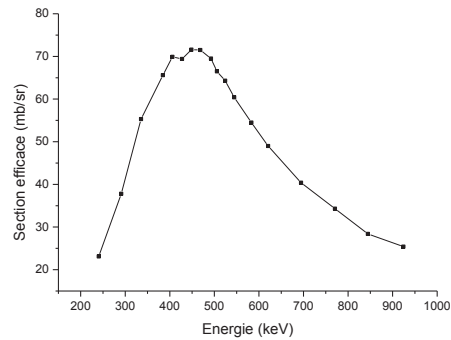


Fig. 2.25 : Section efficace de la réaction ${}^3\text{He} (d, p)$ [27].

Le faisceau incident est un faisceau de deutons d'énergie égale à 600 keV. La géométrie utilisée est représentée sur la figure 2.24 avec un angle d'incidence $\theta = 20^\circ$ et un angle de détection $\theta' = 20^\circ$. Ces conditions expérimentales ont été déterminées à l'issue du stage de master 2 SYVIC de T. De Echave réalisé en 2015 à l'IPNL et sont résumées ci-dessous. Dans le cadre du stage de T. De Echave, plusieurs géométries ont été testées. L'angle incident θ et l'angle de détection θ' ont varié de 15° à 30° par pas de 5° . La combinaison $20^\circ / 20^\circ$ a été retenue comme permettant de maximiser l'intensité du signal obtenu sur les échantillons implantés (${}^3\text{He}$, 30 keV) tout en limitant le chevauchement entre les signaux des réactions (d, α) sur l'hélium 3 et (d, p) sur l'oxygène. Le choix de l'énergie des deutons incidents a été dicté par plusieurs impératifs. Une convolution optimale entre la section efficace de la réaction (d, p) (Fig. 2.25) et le profil en profondeur d'hélium 3 simulé a été recherchée (Fig. 2.26). En effet, le résultat de cette convolution est directement proportionnel à l'intensité du signal de la réaction. L'énergie permettant, dans la géométrie utilisée, de maximiser

l'intensité du signal détecté est théoriquement égale à 460 keV. Néanmoins, en dessous de 600 keV, la régulation sur l'accélérateur 4 MV de l'IPNL devient problématique. Ainsi une énergie de 600 keV pour les deutons a-t-elle été utilisée pour ces analyses (Fig. 2.26).

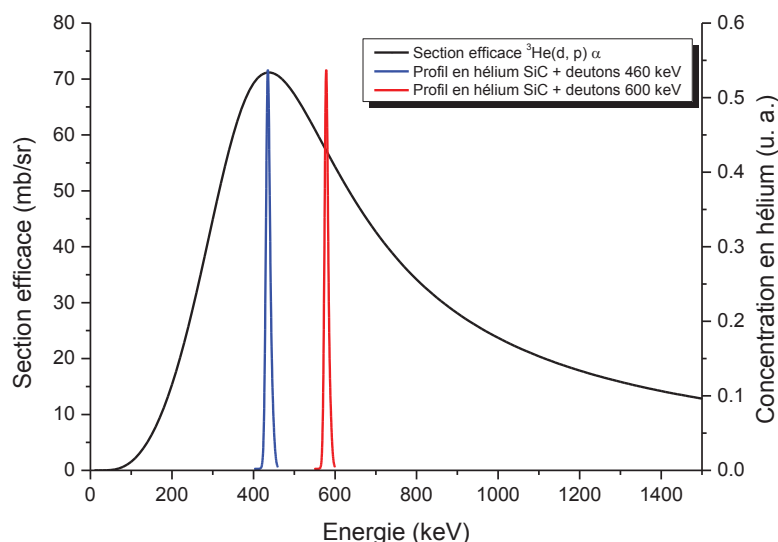


Fig. 2.26 : Convolution entre la section efficace de la réaction $^3\text{He}(d, p)\alpha$ et le profil d'implantation en hélium des échantillons de SiC.

L'utilisation de deutons de quelques centaines de keV permet également de visualiser une réaction nucléaire avec le carbone 12 ($^{12}\text{C}(d, p)^{13}\text{C}$). Cette réaction est utilisée ici comme une référence interne puisque les échantillons contiennent tous du carbone. Comme indiqué précédemment, des réactions entre les deutons et l'oxygène 16 sont aussi visibles ($^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}$). Cependant, la section efficace de ces réactions est très faible et n'intervient qu'en présence d'une grande proportion d'oxygène. Un spectre typique présentant les différentes réactions est présenté sur la figure 2.27.

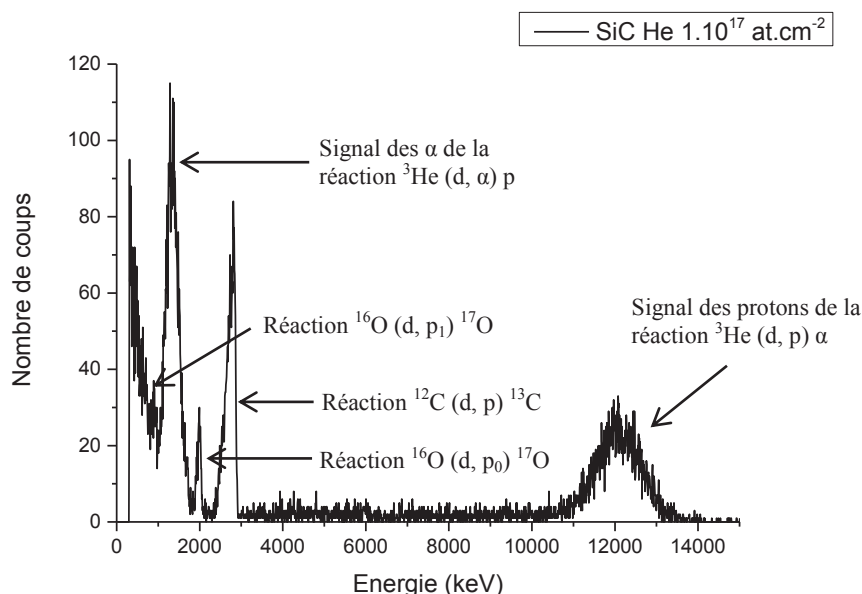


Fig. 2.27 : Exemple de spectre expérimental d'un échantillon de SiC implanté en hélium 3. Les signaux des principales réactions sont indiqués.

Les deutons étant des particules légères, leur probabilité de rétrodiffusion sur la surface de l'échantillon est très importante, notamment dans cette géométrie. L'utilisation d'un écran est donc indispensable afin de supprimer le signal provenant des deutons rétrodiffusés. L'écran choisi ici est composé de Mylar (film plastique de poly-téréphtalate d'éthylène) d'une épaisseur de 23 μm .

L'analyse des spectres expérimentaux ne peut pas être effectuée avec le logiciel SIMNRA. A notre connaissance, il n'existe pas de données sur la section efficace de la réaction $^3\text{He} (d, p) \alpha$ dans nos conditions géométrique et à l'énergie mise en œuvre dans cette étude. Ainsi avons-nous comparé les spectres entre eux en les normalisant par rapport au signal de carbone ($^{12}\text{C} (d, p) ^{13}\text{C}$) présent sur chacun d'entre eux (signal essentiellement dû au carbone présent dans le bulk). La fluence $5.10^{15} \text{at.cm}^{-2}$ a été prise comme référence pour quantifier l'hélium aux fluences supérieures. On suppose ainsi un faible relâchement d'hélium à $5.10^{15} \text{at.cm}^{-2}$, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par ailleurs sur le 3C-SiC. En effet, Trocellier et al. [28] ont montré que des échantillons polycristallins de 3C-SiC implantés en ^3He jusqu'à une fluence de $1.10^{17} \text{at.cm}^{-2}$ à température ambiante ne présentent aucun relâchement. La réaction (d, α) est utilisée pour quantifier l'hélium implanté mais aussi pour étudier un éventuel transport ou diffusion de l'hélium durant l'implantation grâce à sa meilleure résolution en profondeur.

5.3.2.2. Nuclear Backscattering Spectrometry

La NBS (pour Nuclear Backscattering Spectrometry) est mise en œuvre dans la même géométrie que la RBS sauf que les particules incidentes induisent une réaction nucléaire avec les noyaux légers de la cible à une énergie bien précise. Les particules créées lors de la réaction nucléaire

sont de même nature que les particules incidentes. Dans les cas du carbone et de l'oxygène qui nous intéressent ici, l'énergie incidente est choisie afin de se placer sur un quasi-plateau de la section efficace pour avoir ainsi un taux de réactions le plus important possible sur une large gamme d'énergie.

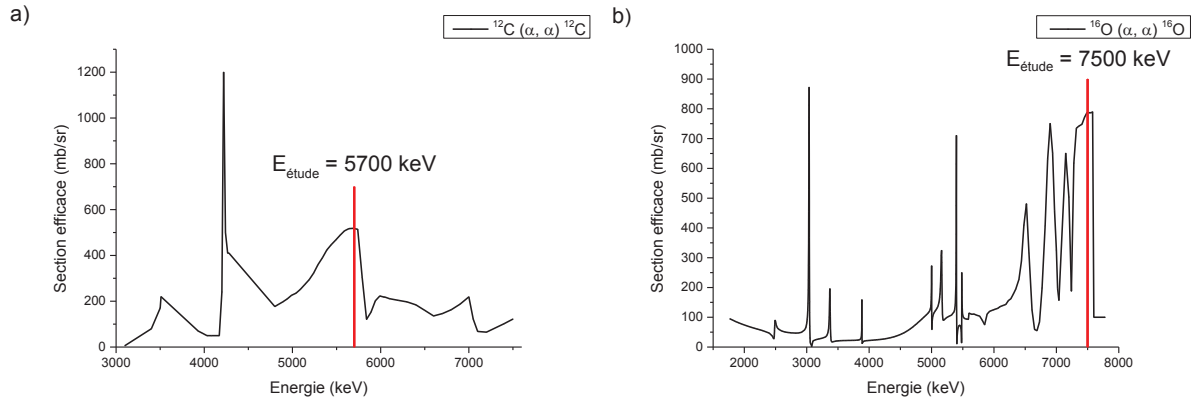


Fig. 2.28 : Sections efficaces à 172° des réactions a) $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$ et b) $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ [29].

Pour le carbone, l'énergie incidente est de 5700 keV. La réaction utilisée est $^{12}\text{C}(\alpha, \alpha)^{12}\text{C}$, avec une résonance large (300 keV) ayant une section efficace de 580 mb/sr (Fig. 2.28 a)) [29]. Pour doser l'oxygène, on utilise un faisceau incident avec une énergie de 7500 keV. La réaction qui intervient est $^{16}\text{O}(\alpha, \alpha)^{16}\text{O}$ avec une section efficace de 800 mb/sr et d'une largeur de 200 keV (Fig. 2.28 b)) [29]. La résolution de ces deux mesures, déterminée avec le logiciel RESOLNRA est de 20 nm dans les conditions expérimentales choisies.

5.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (ou DRX) a pour origine un phénomène de diffusion cohérente des rayons X d'un faisceau incident sur un réseau cristallin [30]. Chaque atome du matériau est excité par des photons X et diffuse une onde cohérente. Des interférences périodiques se produisent alors entre ces ondes diffusées. En raison de la périodicité des atomes de la maille cristalline, une diffusion intense dans des directions discrètes définies par la loi de Bragg est observée (Fig. 2.29). Les pics de diffraction sont l'observation par un détecteur des figures d'interférence (cônes de diffraction) des rayons X secondaires diffusés par les atomes de la maille.

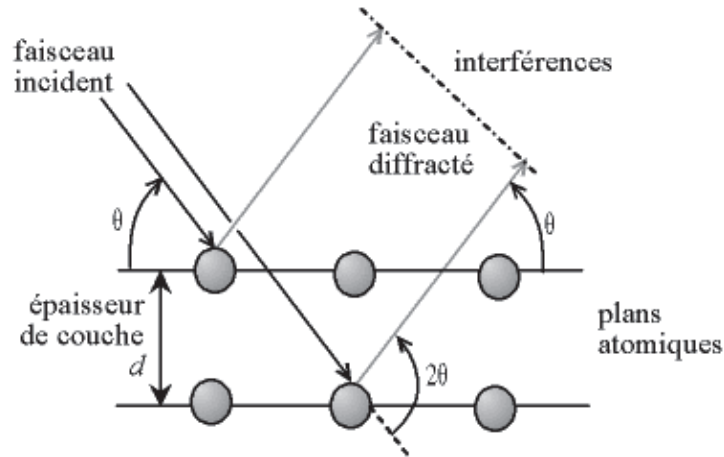


Fig. 2.29 : Diffraction des rayons X sur un cristal selon les conditions de Bragg.

Dans cette étude, le matériau est un polycristal, où chaque cristal est constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement est décrit par une famille de plans cristallins $\{hkl\}$, les plans d'une même famille étant séparés d'une distance d_{hkl} appelée distance interréticulaire. Cette distance est du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X utilisés, c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-10} m, ce qui rend possible le phénomène de diffraction. Toutefois, il n'y a diffraction que pour certaines ondes, celles qui vérifient la loi de Bragg:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Où n est l'ordre de diffraction ($n \in \mathbb{N}$), λ la longueur d'onde du rayonnement et θ l'angle de réflexion ou demi-angle de diffraction.

En combinant la loi de Bragg aux équations reliant la distance interréticulaire d'un cristal aux indices de Miller h, k, l , il est possible de connaître les angles pour lesquels les plans $\{hkl\}$ diffractent, pour une longueur d'onde et des paramètres de maille donnés. Les directions de diffraction vont donc dépendre de la structure et de la taille des mailles élémentaires.

La configuration utilisée est une configuration rasante avec un faisceau incident parallèle (grâce à l'utilisation d'un miroir de Göbel) formant un angle θ de 2° avec la surface de l'échantillon. Le détecteur est monté sur un bras mobile et va balayer en 2θ . La longueur d'onde des rayons X est de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ (raie $K\alpha$ du cuivre). Les diffractogrammes obtenus sont analysés par l'intermédiaire du logiciel EVA[®] de la société Socabim [31] et de la base de données ICDD[®] (International Centre of Diffraction Data) [32].

Les diagrammes de diffraction X obtenus au cours de cette étude permettront de confirmer la structure cristalline du SiC vierge. La DRX n'est pas utilisée sur les échantillons implantés. En effet, la pénétration des rayons X dans le SiC, même dans cette configuration rasante, est de l'ordre de $5 \mu\text{m}$. Cette profondeur est bien plus importante que la taille de la zone implantée ($\approx 300 \text{ nm}$). Les signaux

des nouvelles phases cristallines potentiellement présentes dans la bande implantée seraient trop faibles pour être isolés du reste du diffractogramme.

6) Protocole expérimental et techniques d'analyses appliqués à TiC

Cette dernière partie a pour but de présenter succinctement les différences entre TiC et SiC, notamment dans la préparation des échantillons et lors des analyses. En effet, comme expliqué dans le chapitre précédent, il est intéressant de comparer les différences de comportements entre SiC et TiC. De plus, plusieurs études sur TiC ont déjà été réalisées par le groupe ACE de l'IPNL [10, 33, 34]. La description de la synthèse des échantillons frittés de TiC à partir de nano-poudre est brièvement exposée et ne se veut pas exhaustive. L'étude complète de cette synthèse peut être trouvée dans la thèse de M. Gherrab, réalisée à l'IPNL en 2013 [10]. Les analyses qui ne sont pas développées dans cette partie utilisent les mêmes paramètres que leurs homologues sur SiC (microscopie électronique, RBS, NBS, ...)

6.1. Nano-poudre de TiC initiale

La poudre utilisée pour la synthèse des échantillons de TiC est une nanopoudre commerciale (produite par NanoStructured & Amorphous Materials Inc., USA). La taille de grain initiale est de 40 nm avec une pureté de 99%. Une analyse chimique de la poudre a permis de trouver la composition suivante: $\text{TiC}_{0,9}\text{O}_{0,23}\text{N}_{0,1}$ [10]. Les principales impuretés de la poudre initiale sont l'oxygène et l'azote comme précisé dans le chapitre 1, partie 2.7.

6.2. Synthèse des échantillons par SPS

Les échantillons de TiC ont eux aussi été frittés par SPS au laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon. L'optimisation de ce protocole de frittage a été réalisée lors de la thèse de M. Gherrab [10]. Le protocole de frittage par SPS des échantillons de TiC diffère de celui du SiC. Le protocole appliqué est le suivant:

- Compaction initiale à 80 MPa à froid dans la matrice SPS.
- Montée en température de 5 °C/min sous 17 MPa jusqu'à 1975 °C.
- Montée en pression jusqu'à 80 MPa.
- Palier d'une heure à 1975 °C sous 80 MPa.
- Descente en température.

- La pression dans la chambre de réaction est maintenue à 0,15 mbar durant tout le frittage.

Le résultat de ce protocole de frittage est présenté sur la figure 2.30. Les échantillons présentent une taille de grain de $340 \text{ nm} \pm 120 \text{ nm}$. Leur masse volumique, mesurée par la méthode géométrique en raison d'une forte porosité ouverte, est de $4,42 \text{ g.cm}^{-3}$, soit 90% de la densité théorique de TiC. La composition chimique des échantillons est $\text{TiC}_{0,83}\text{O}_{0,09}\text{N}_{0,1}$, une baisse du taux d'oxygène étant observée par rapport à la poudre initiale [10, 33].

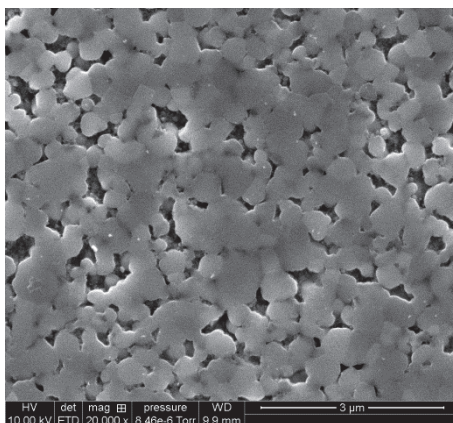


Fig. 2.30 : Image MEB de la surface d'un échantillon de TiC après recuit de guérison.

La préparation de la surface ainsi que les recuits de guérison ont été réalisés en suivant les mêmes protocoles que pour SiC.

6.3. Implantations ioniques

Les implantations ioniques ont été réalisées avec les mêmes paramètres que pour SiC. Cependant, la différence de densité et de pouvoir d'arrêt entre SiC et TiC va se traduire par une différence de la profondeur d'implantation et de la concentration atomique dans le matériau. L'hélium et le xénon vont être plus proches de la surface en raison d'un pouvoir d'arrêt du TiC plus grand. L'implantation en xénon à haute fluence n'a pas été réalisée sur TiC car elle a déjà été effectuée dans une étude précédente (fluence de $1,2 \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$) [34]. Les résultats de cette étude seront réutilisés pour réaliser les comparaisons avec SiC. Les profils simulés des espèces implantées et de dpa sont représentés sur les figures 2.31 à 2.33.

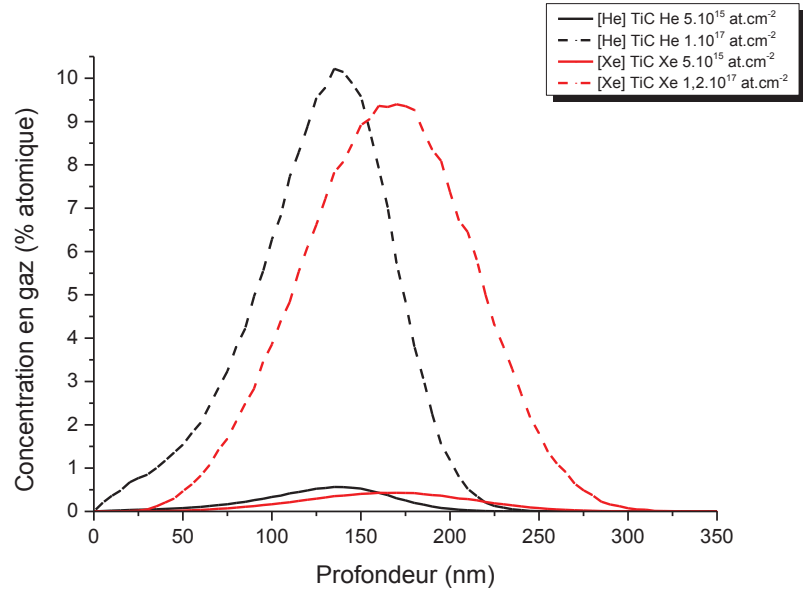


Fig. 2.31 : Profils théoriques d'implantation en hélium et en xénon dans TiC pour les fluences de $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ ($1,2.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ dans le cas du xénon).

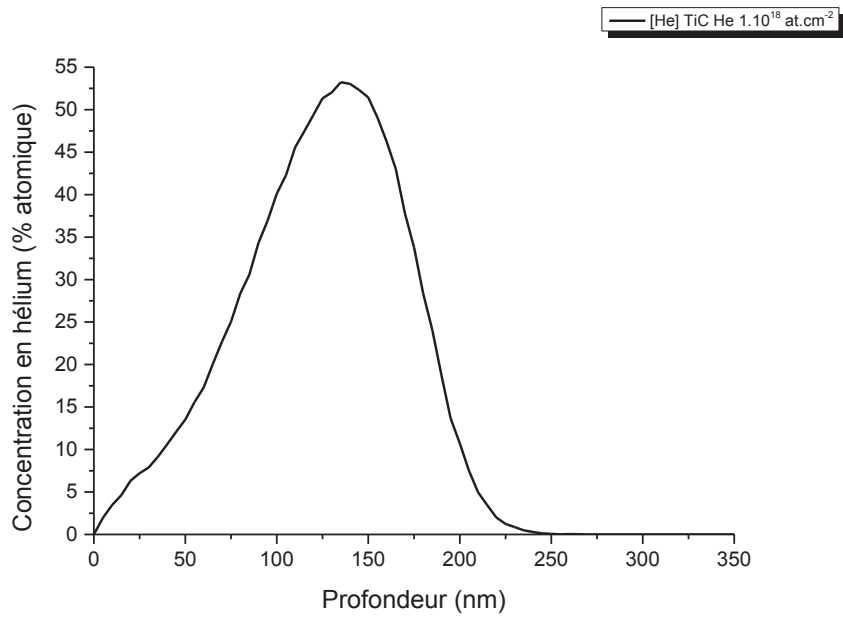


Fig. 2.32 : Profil théorique d'implantation en hélium dans TiC à une fluence de $1.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$.

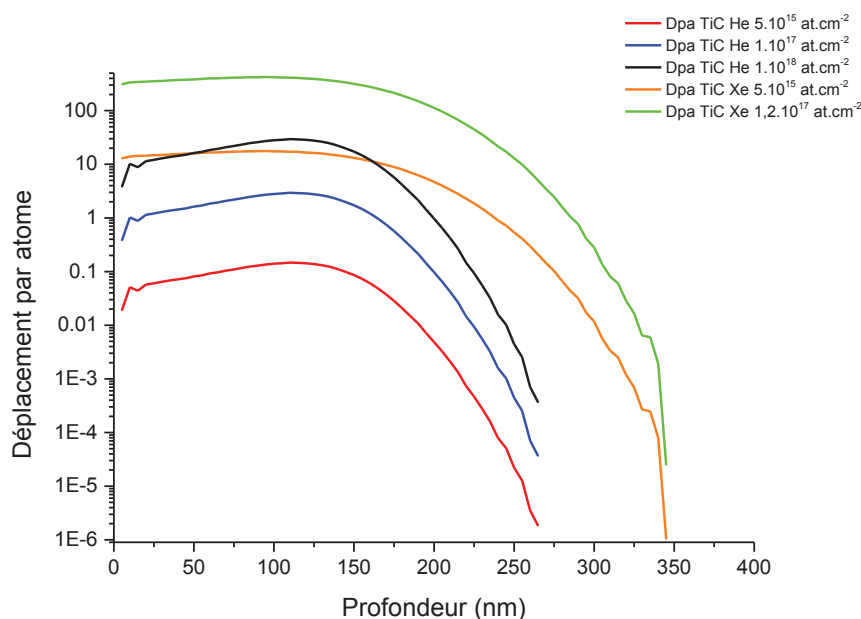


Fig. 2.33 : Profils théoriques de dpa en hélium et en xénon dans le TiC.

Le tableau 2.6 résume les différents paramètres théoriques d'implantation du xénon et de l'hélium dans les échantillons de TiC.

Espèce/Fluence	^3He $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	^3He $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	^3He $1.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$	^{129}Xe $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	^{129}Xe $1,2.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$
Rp (nm)/ Stragging (nm)	$(125 / 39) \pm 5$	$(125 / 39) \pm 5$	$(125 / 39) \pm 5$	$(162 / 45) \pm 5$	$(162 / 45) \pm 5$
Max concentration (% at.)	0,57%	10,22%	53,23%	0,43%	9,40%
Profondeur max Dpa (nm)	110 ± 5	110 ± 5	110 ± 5	95 ± 5	95 ± 5
Max Dpa	0,15	2,9	29,2	17,6	423

Tableau 2.6 : Paramètres d'implantation en hélium et xénon dans le TiC pour les différentes fluences étudiées simulés par SRIM.

6.4. Analyses NRA des échantillons de TiC implantés en hélium

En normalisant les spectres par rapport au signal du carbone, il apparaît une différence systématique entre le TiC et le SiC (Fig. 2.34). L'aire sous le signal de l'hélium sur les spectres expérimentaux du TiC est supérieure de 30% à celle du SiC.

Cet effet est en fait dû à la différence de pouvoir d'arrêt des deutons dans SiC et TiC. La convolution entre la section efficace et le profil théorique d'hélium en profondeur est différente (environ 25%) entre les deux matériaux (Fig. 2.35), expliquant ainsi la différence dans l'intensité du signal détecté. Ainsi, lors des analyses des spectres expérimentaux, les références respectives pour TiC et SiC seront les échantillons de TiC et de SiC implantés à $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ en hélium.

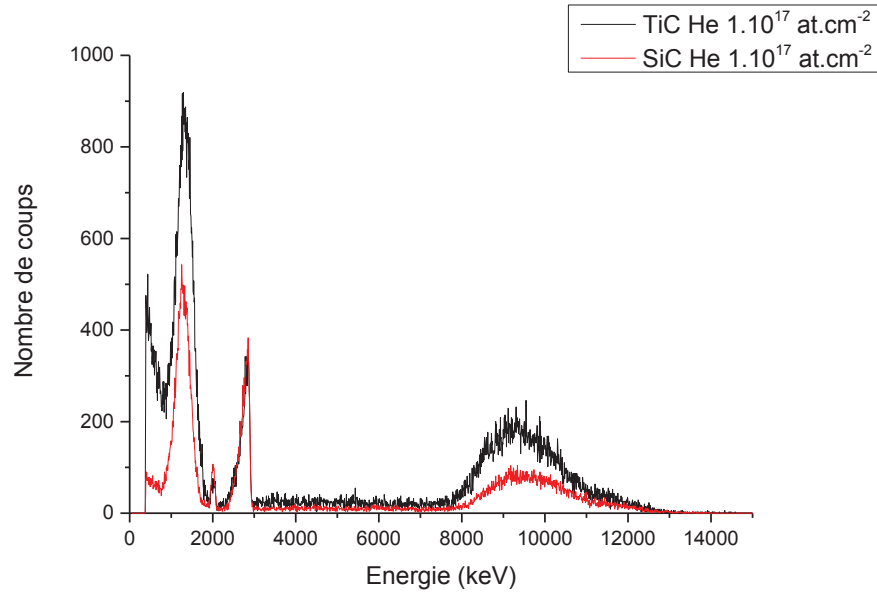


Fig. 2.34 : Comparaison entre les spectres NRA bruts du SiC et du TiC implantés en hélium à 1.10^{17} at.cm⁻².

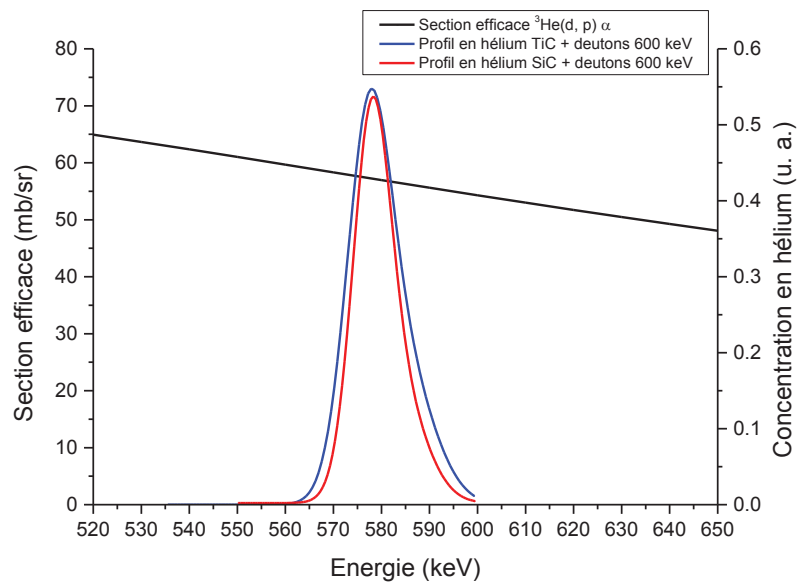


Fig. 2.35 : Convolution entre la section efficace de la réaction $^3\text{He}(d, p) \alpha$ et le profil d'implantation en hélium des échantillons de SiC et de TiC.

Bibliographie chapitre 2

- [1]: Briac Lanfant. Élaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone. Chemical. Université Paris Sud, 2014.
- [2]: R. Cannon, S. C. Danforth, J. H. Flint, J. S. Haggerty, R. M. Marra, *Journal of the american ceramic society*, 65 (1982) 324.
- [3]: M. Cauchetier, O. Croix, M. Luce, M. Michon, S. Paris, S. Tistchenko, *Ceramics International*, 13 (1987) 13.
- [4]: F. Lomello, G. Bonnefont, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, G. Fantozzi, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (2012), 633.
- [5]: Y. Leconte, H. Maskrot, L. Combemale, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79 (2007) 465.
- [6]: T. B. Holland, T. B. Tran, D. V. Quach, U. Anselmi-Tamburini, J. R. Groza, A. K. Mukherjee, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (2012) 3675.
- [7]: E. Olevsky, I. Bogachev, A. Maximenko, *Scripta Materialia*, 69 (2013) 112.
- [8]: P. Angerer, L. G. Yu, K. A. Khor, G. Korb, I. Zalite, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (2005) 1919.
- [9]: A. Föhl, R. M. Emrick, H. D. Carstanjen, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*, 65 (1992) 335.
- [10]: Mehdi Gherrab. Study of nano- and micro-structured titanium carbide: elaboration and behavior under $^{40}\text{Ar}^+$ irradiation at high fluence. Chemical Physics. Université Claude Bernard – Lyon I, 2013.
- [11]: René Bes. Comportement thermique du xénon dans le nitrure de titane fritté matrice inerte d'intérêt des RNR-G. Physique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010.
- [12]: SRIM code: SRIM2008[®].
- [13]: S. J. Zinkle, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 286 (2012) 4.
- [14]: K. Hojou, S. Furuno, K. N. Kushita, N. Sasajima, K. Izui, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141 (1998) 148.

- [15]: M. Sasase, Y. Ito, K. Yasuda, R. Ishigami, S. Hatori, A. Yamamoto, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 209 (2003) 179.
- [16]: S. Leclerc, M. F. Beaufort, A. Declémy, J. F. Barbot, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 242 (2006) 399.
- [17]: C. Tromas, V. Audurier, S. Leclerc, M. F. Beaufort, A. Declémy, J. F. Barbot, *Journal of Nuclear Materials*, 373 (2008) 142.
- [18]: R. E. Stoller, M. B. Toloczko, G. S. Was, A. G. Certain, S. Dwaraknath, F. A. Garner, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*, 310 (2013) 75.
- [19]: J. Garden, J. Ruste, Microscopie électronique à balayage: technologie et fonctionnement des colonnes, Ecole d'été ANRT, Montpellier (2001).
- [20]: H. Paqueton, J. Ruste, Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement. *Technique de l'ingénieur*, 2 (2006) 862.
- [21]: L. Reimer, *Scanning electron microscopy*, Springer serie in optical sciences, Springer-Verlag (1985).
- [22]: Interdisciplinary Centre for Electron Microscopy: <http://cime.epfl.ch/>.
- [23]: J. L. Jábár, *Microscopy and microanalysis*, 14 (2008) 287.
- [24]: SimNRA software: {<http://www.simnra.com>}.
- [25]: RESOLNRA software: M. Mayer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*, 266 (2008) 1852.
- [26]: F. Paszti, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 66 (1992) 83.
- [27]: J. L. Yarnell, R. H. Lovberg, W. R. Stratton, *Physical Review*, 90 (1953) 292.
- [28]: P. Trocellier, S. Miro, Y. Serruys, S. Vaubailon, S. Pellegrino, S. Agarwal, S. Moll, L. Beck, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 331 (2014) 55.
- [29]: A. Chevarier, N. Chevarier, P. Deydier, H. Jaffrezic, N. Moncoffre, M. Stern, J. Tousset, *Journal of trace and microprobe techniques*, 6 (1988) 1.

- [30]: J. Barrallis and G. Maeder, *Métallurgie physique, Collection scientifique, ENSAM, 1983.*
- [31]: Logiciel EVA: {<http://socabim.software.informer.com/>}.
- [32]: International Center of Diffraction Data: {<http://www.icdd.com/>}.
- [33]: J. Baillet, S. Gavarini, N. Millard-Pinard, V. Garnier, C. Peaucelle, X. Jaurand, S. Cardinal, A. Duranti, C. Bernard, R. Rapegno, L. DERNONCOURT, T. De Echave, *Journal of the European Ceramic Society*, 36 (2016) 3099.
- [34]: S. Gavarini, N. Millard-Pinard, V. Garnier, M. Gherrab, J. Baillet, L. DERNONCOURT, C. Peaucelle, X. Jaurand, T. Douillard, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 356-357 (2015) 114.

Chapitre 3 : Irradiations en xénon à température ambiante

Ce chapitre présente les résultats obtenus suite aux irradiations en xénon à température ambiante. La première partie de ce chapitre se concentrera tout d'abord sur la caractérisation initiale des échantillons vierges. La seconde partie se focalisera sur les irradiations en xénon à température ambiante. Pour chaque échantillon, une analyse morphologique, structurale et microstructurale a été réalisée. La composition chimique des échantillons a été aussi déterminée, en particulier dans la zone concernée par l'irradiation.

Table des matières chapitre 3

1) Caractérisation des échantillons vierges	130
1.1. Etat de surface	130
1.2. Microstructure	130
1.3. Masse volumique.....	132
1.4. Composition initiale	132
1.5. Structure cristalline.....	134
1.5.1. Analyse par diffraction des électrons	134
1.5.2. Analyse par diffraction des rayons X	135
2) Irradiations en xénon.....	135
2.1. Evolution morphologique et structurale du SiC	135
2.2. Composition de la zone implantée	141
2.2.1. Distribution des éléments dans la zone implantée.....	141
2.2.2. Profils élémentaires	145
2.2.2.1. Silicium, carbone et oxygène	145
2.2.2.2. Profils en xénon.....	147
Bibliographie chapitre 3	149

1) Caractérisation des échantillons vierges

1.1. Etat de surface

La surface des échantillons vierges (après le recuit de guérison) a été analysée en microscopie électronique à balayage. Deux exemples de clichés MEB sont présentés sur la figure 3.1. La surface apparaît comme uniforme et présente peu de relief, les joints de grains n'ayant pas été révélés par le traitement thermique à 1000 °C. Aucune hétérogénéité de composition n'a été mise en évidence par les analyses en MEB-EDX.

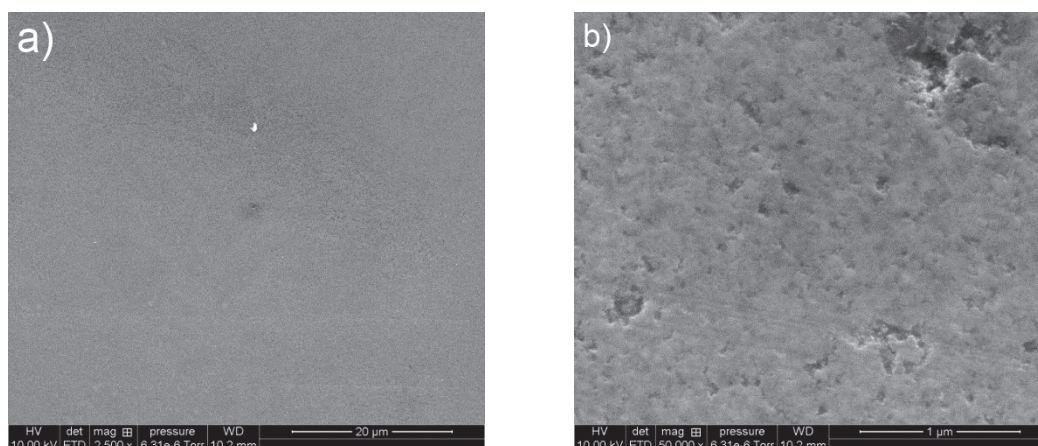


Fig. 3.1 : Images MEB d'un échantillon vierge après le recuit de guérison à deux grossissements : a) x2500 et b) x50000.

1.2. Microstructure

Une lame mince (10 µm x 2 µm x 100 nm) en coupe transverse sur un échantillon de SiC non implanté a été réalisée afin de caractériser la microstructure du matériau initial. La figure 3.2 est une image MET du matériau initial. Des images similaires ont été obtenues sur toute la lame, rendant compte d'une grande homogénéité de la microstructure sur toute la zone d'observation. Des clichés de diffraction ont aussi été réalisés (encart Fig. 3.2). Ces figures de diffraction confirment le caractère cristallin du SiC. Ce diffractogramme sera détaillé plus avant dans la partie 1.5.1.

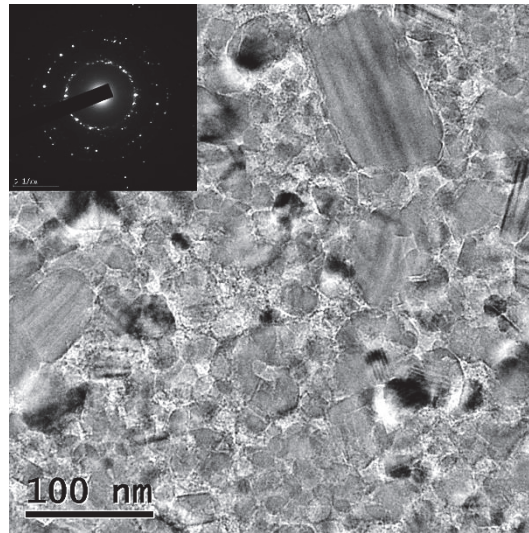


Fig. 3.2 : Image MET du matériau initial. Un diffractogramme de cette zone est présenté en encart.

Les grains sont clairement visibles sur le cliché MET et deux populations semblent se distinguer sur la figure 3.2 : une population de petits grains de taille inférieure à 100 nm et une autre (minoritaire) composée de grains plus gros d'environ 100-200 nm. La taille des grains a été mesurée à partir de plusieurs clichés MET sur toute la lame mince. La figure 3.3 présente un histogramme de la répartition de la taille des grains. La taille moyenne des grains est de $62,7 \text{ nm} \pm 2,5 \text{ nm}$ avec un écart type de 26,3 nm. Les deux populations de grains citées précédemment sont visibles, avec une majorité de grains de diamètre proche de 60 nm et quelques grains plus gros de 100 nm de diamètre et plus. Cette variabilité de la taille des grains est responsable de la valeur élevée de l'écart type (26,3 nm).

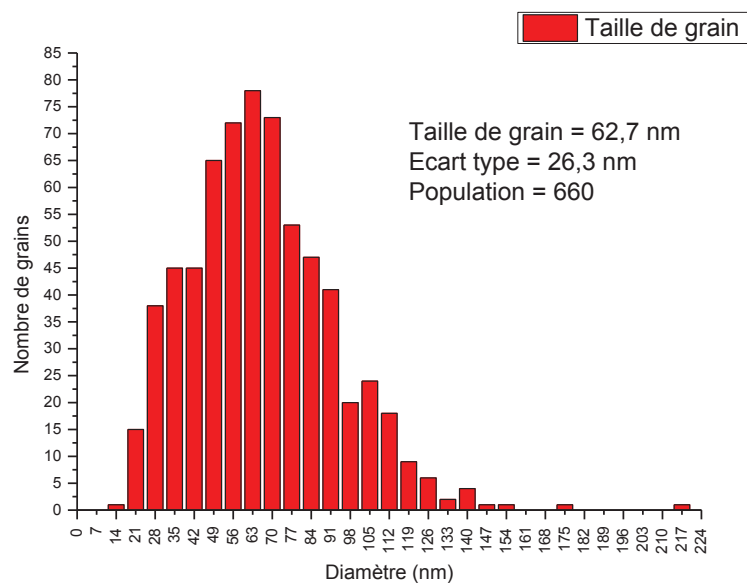


Fig. 3.3 : Distribution de la taille des grains sur 660 grains.

En observant la microstructure à plus fort grandissement (figure 3.4 a) et b)), il est possible de constater la présence d'empilements de plans atomiques (en rouge sur la Fig. 3.4 b)) qui semblent suivre le contour des grains de SiC (carré bleu sur la Fig. 3.4 b)). La mesure de la distance entre ces plans donne une valeur de $d = 0,35 \text{ nm} \pm 0,05 \text{ nm}$. Il s'agit de plans graphène liés à la présence de carbone libre intergranulaire ($d_{\text{graphène}} = 0,335 \text{ nm}$) [1]. La présence de carbone libre sera à nouveau abordée dans la partie 1.4.

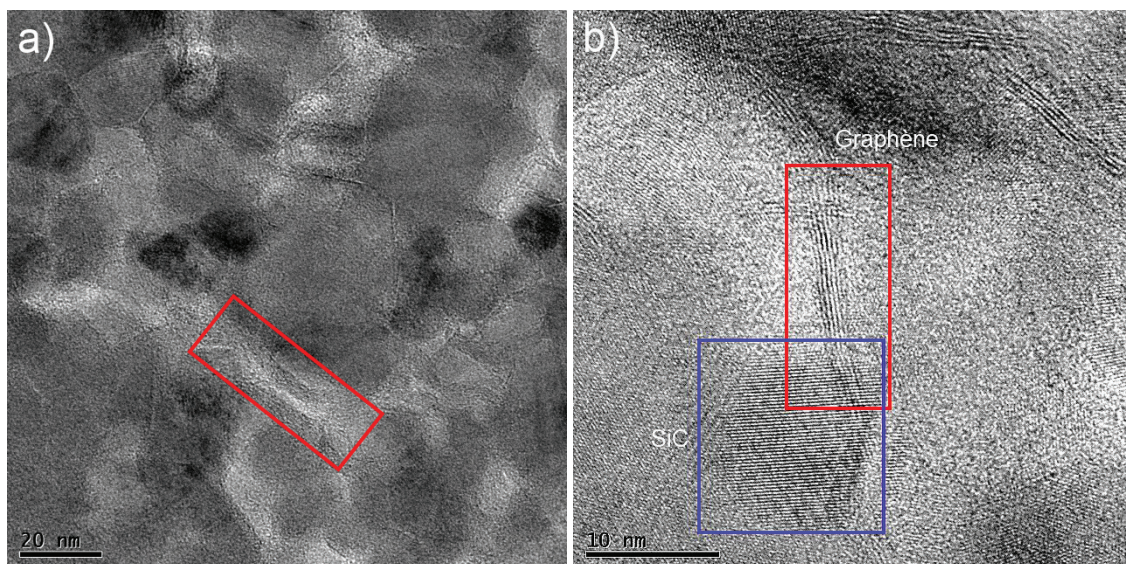


Fig. 3.4 : Images MET en haute résolution d'une séparation entre les grains. Les plans graphène (entourés en rouge) sont clairement visibles sur l'image b). Les plans atomique d'un grain de SiC (en bleu) sont aussi visibles sur cette images.

1.3. Masse volumique

La masse volumique des échantillons vierges a tout d'abord été déterminée de façon géométrique. Une masse volumique de $(2,93 \pm 0,09) \text{ g.cm}^{-3}$ a été obtenue, soit une densité relative par rapport au SiC de $91\% \pm 3\%$.

La masse volumique de l'échantillon déterminée par la méthode d'Archimède est de $(3,01 \pm 0,01) \text{ g.cm}^{-3}$, ce qui correspond à une densité relative de $94\% \pm 0,3\%$ par rapport à la densité théorique de SiC.

Ces valeurs de masse volumique montrent une bonne densification de la poudre lors du frittage. De plus, on retrouve des valeurs proches de celles trouvées dans la thèse de B. LANFANT [2] pour un même protocole de frittage.

1.4. Composition initiale

La composition initiale des échantillons vierges sur les premiers micromètres a été déterminée par RBS (silicium) et NBS (carbone et oxygène). Les spectres expérimentaux correspondant à ces

analyses sont présentés sur la figure 3.5. Les spectres ont été ajustés grâce au logiciel de traitement de données SIMNRA. Ainsi, les concentrations atomiques des différentes espèces ont été déterminées et sont données dans le tableau 3.1.

Les analyses RBS et NBS sondent les 5 premiers micromètres du matériau. Dans le cas d'un échantillon vierge, la composition est homogène après les dix premiers nanomètres (oxydation d'extrême surface).

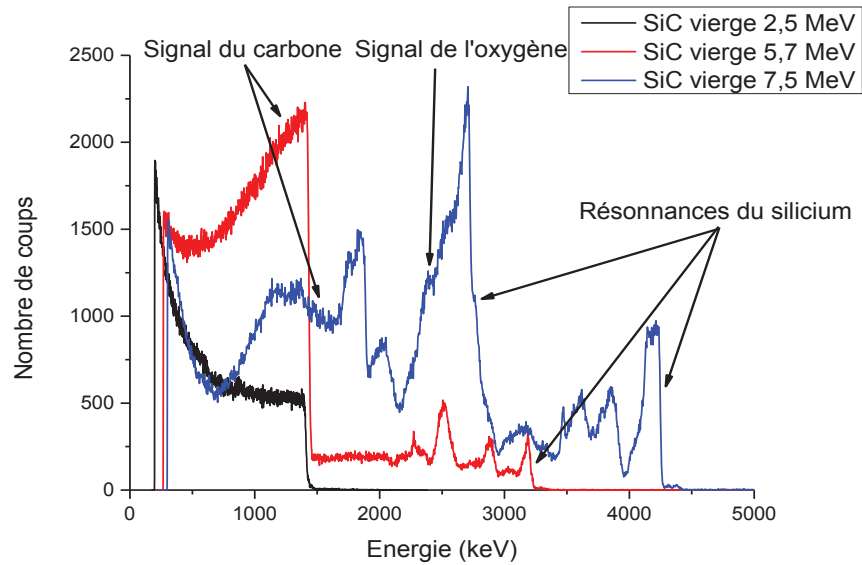


Fig. 3.5 : Spectres RBS et NBS expérimentaux d'un échantillon de SiC vierge. Etant un élément relativement léger, le silicium possède de nombreuses résonances [3].

Composition	SiC	SiC dans [2]	Poudre initiale
Si (en % atomique)	47	46,7	46
C (en % atomique)	48	47,8	47,7
O (en % atomique)	5	5,5	6,3
Stœchiométrie	$\text{SiC}_{1,02}\text{O}_{0,1}$	$\text{SiC}_{1,02}\text{O}_{0,12}$	$\text{SiC}_{1,04}\text{O}_{0,14}$

Tableau 3.1 : Concentration atomique des différents éléments constitutifs du SiC étudié. Ces valeurs sont comparées avec celles de la poudre initiale et celles des frittés synthétisés dans [2, 4].

A titre de comparaison, les valeurs mesurées dans les références [2, 4] sont aussi données dans le tableau 3.1. Ces concentrations ont été obtenues par spectrométrie d'émission optique par torche plasma (ICP-AES) pour le silicium et par combustion de l'échantillon pour le carbone et l'oxygène. Nos mesures sont en assez bon accord avec ces valeurs, le taux d'oxygène présent dans le bulk étant un peu plus faible dans le cas de notre étude. Un léger excès de carbone par rapport à la stœchiométrie est observé, ce qui concorde avec la présence de carbone libre entre les grains de SiC vue sur les clichés MET. En supposant que le matériau initial est composé uniquement de SiC, de SiO_2 et de

carbone libre, il est possible de calculer la proportion de chaque phase. Ainsi, le matériau vierge est probablement constitué de 88% de SiC, de 5% de SiO₂ et de 7% de carbone libre.

1.5. Structure cristalline

1.5.1. Analyse par diffraction des électrons

Des analyses par diffraction des électrons (SAED) ont été réalisées sur des lames minces d'un échantillon vierge. Un diffractogramme typique est présenté sur la figure 3.6 a). Les nombreuses taches de diffraction sur cette figure indiquent le caractère cristallin de l'échantillon. Le profil radial d'intensité de la figure 3.6 b) est obtenu par l'analyse de ce diffractogramme avec le logiciel Processdiffraction [5]. Le tableau 3.2 résume les différentes distances interréticulaires mesurées par le logiciel et les compare aux valeurs théoriques pour le β -SiC. Les distances interréticulaires calculées par le logiciel sont en bon accord avec les distances théoriques des différents plans cristallins.

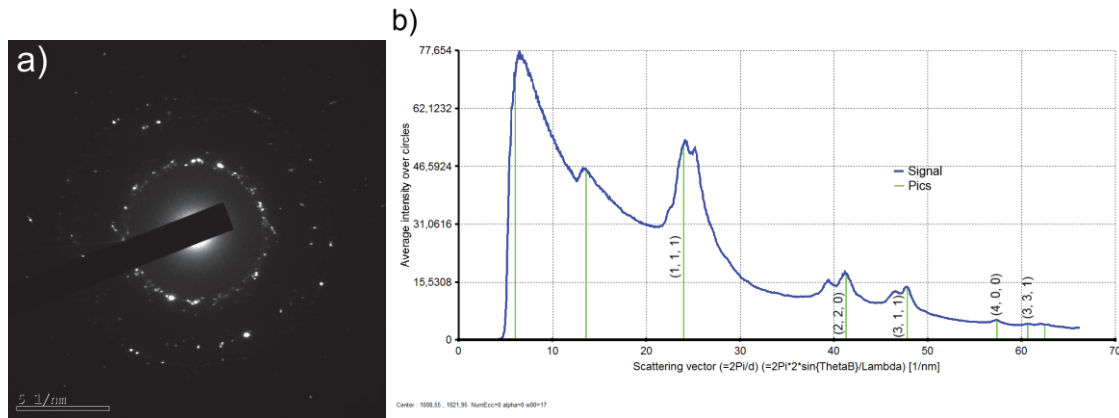


Fig. 3.6 : Figure de diffraction d'un échantillon de SiC(a) et profil radial d'intensité associé (b)). Les pics détectés par le logiciel sont indiqués en vert. Les plans atomiques associés sont aussi indiqués.

Plan cristallin	Distance interréticulaire mesurée (en Å)	Distance interréticulaire valeur théorique (en Å)	Différence mesure - théorie
(1, 1, 1)	2,576	2,517	2,3%
(2, 2, 0)	1,521	1,541	1,3%
(3, 1, 1)	1,314	1,314	0%
(4, 0, 0)	1,093	1,090	0,3%
(3, 3, 1)	1,005	1,00	0,5%

Tableau 3.2 : Tableau comparant les distances interréticulaires données par le logiciel et les distances interréticulaire théoriques pour le 3C-SiC.

Grâce à ces valeurs de distances interréticulaires, il est possible de remonter au paramètre de maille de l'échantillon. La valeur du paramètre de maille moyen déduite de ces mesures est de $a = 4,33 \text{ Å} \pm 0,1 \text{ Å}$. Ce paramètre de maille, très proche du paramètre de maille théorique du β -SiC ($a_{th} = 4,3596 \text{ Å}$ [6]), permet d'en déduire que le polytype des échantillons est bien le 3C-SiC.

1.5.2. Analyse par diffraction des rayons X

Afin de confirmer le polytype des échantillons ainsi que la valeur du paramètre de maille mesurée par les analyses SAED, des expériences de DRX ont aussi été réalisées sur les échantillons vierges. Le spectre obtenu est donné sur la figure 3.7. Les différents pics présents sur ce spectre correspondent bien aux signaux du polytype 3C-SiC (n° JCPDF = 00-029-1129) [7]. Les échantillons synthétisés sont donc bien composés de grains nanométrique de 3C-SiC.

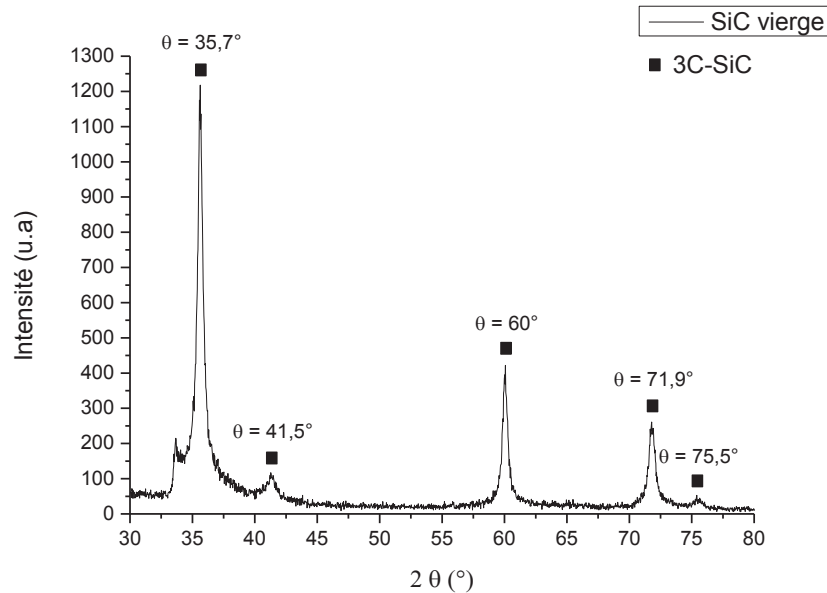


Fig. 3.7 : Spectre DRX d'un échantillon vierge de SiC.

2) Irradiations en xénon

Pour chaque fluence étudiée (faible fluence ou $\Phi_1^{\text{Xe}} = 5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et haute fluence ou $\Phi_2^{\text{Xe}} = 1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$), des analyses chimiques, structurales et microstructurales ont été effectuées.

2.1. Evolution morphologique et structurale du SiC

Après irradiation, la topologie de surface est visualisée par MEB. La surface de l'échantillon irradié à Φ_1^{Xe} présente peu de modifications par rapport à l'échantillon vierge (Fig. 3.8 a)). Seul un léger gonflement est visible, se traduisant par le lissage de la surface ainsi que par la disparition de la porosité visible initialement en surface. Dans le cas de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} (Fig. 3.8 b)), l'aspect de surface est fortement modifié, avec la présence d'un gonflement important et de nombreuses cloques en surface. L'analyse de cet échantillon en SEM-BSE (Fig. 3.9) fait apparaître de nombreux points brillants toujours localisés au sommet des cloques, ce qui indique la présence d'un élément lourd sous la surface (très probablement le xénon).

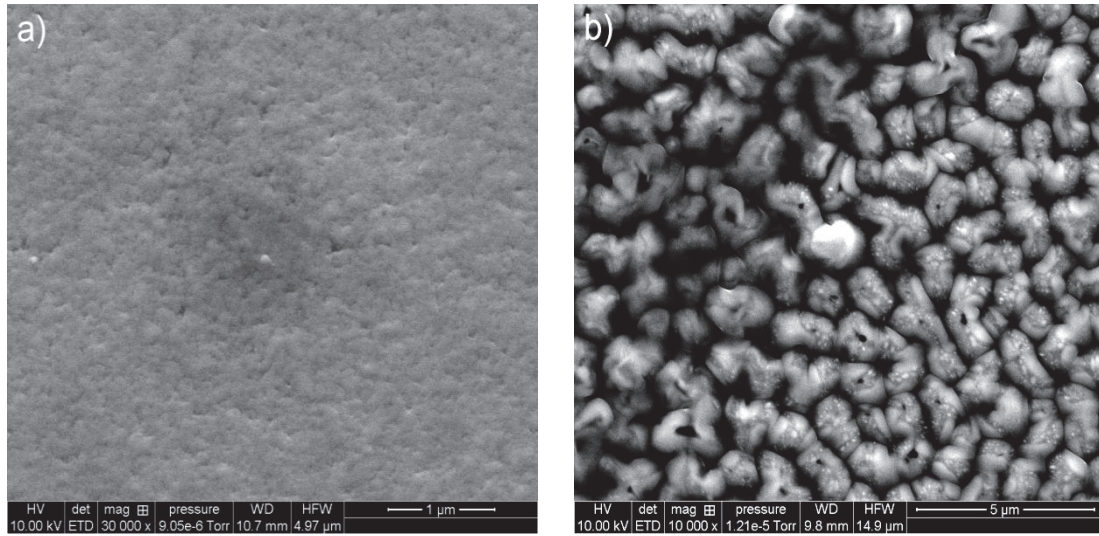


Fig. 3.8 : Images MEB des échantillons irradiés en xénon a) à Φ_1^{Xe} et b) à Φ_2^{Xe} .

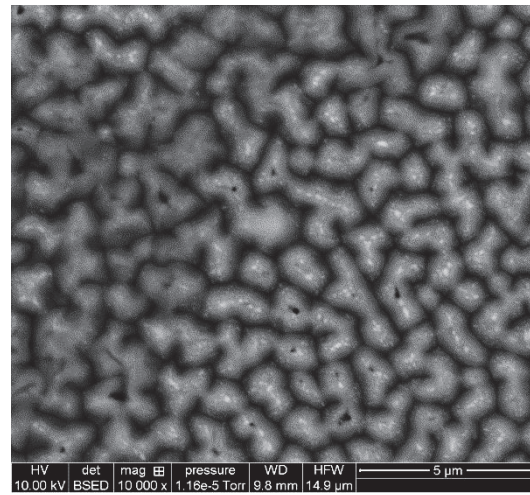


Fig. 3.9 : Image SEM-BSE de l'échantillon irradié en xénon Φ_2^{Xe} .

Des lames minces en coupe transverse ont été préparées pour chacun de ces échantillons. Des images MET en champ clair sont présentées sur les figures 3.10 a) et b) pour les fluences respectives Φ_1^{Xe} et Φ_2^{Xe} . Sur ces images, la bande irradiée à un aspect très différent du reste de l'échantillon et est facilement repérable. Les différents points indiqués sur les figures 3.10 a) et b) correspondent aux zones étudiées en SAED.

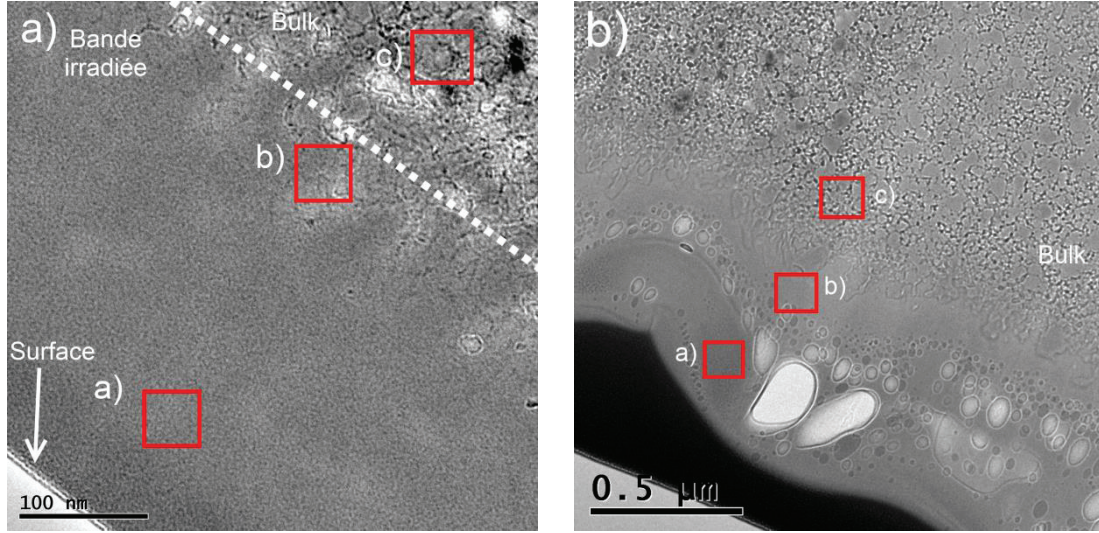


Fig. 3.10 : Images MET des échantillons irradiés en xénon a) à Φ_1^{Xe} et b) à Φ_2^{Xe} .

Pour la fluence Φ_1^{Xe} , la zone implantée est complètement amorphe, comme le confirme le diffractogramme de la figure 3.11 a). Elle semble homogène et l'on ne distingue plus les joints de grains ni le carbone intergranulaire (effet de mixing). Le diffractogramme b) de la figure 3.11 confirme une transition entre une zone cristalline et une zone amorphe (présence de taches de diffraction et d'un halo diffus) à la profondeur où les grains réapparaissent.

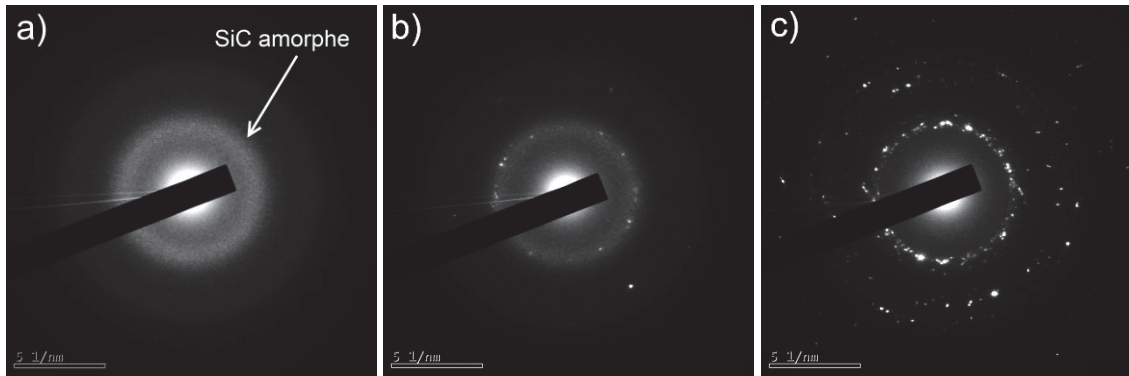


Fig. 3.11 : Clichés de diffraction de l'échantillon irradié en xénon à Φ_1^{Xe} . Les différents clichés correspondent aux zones repérées sur la figure 3.10 a).

Cette transition est aussi visible en superposant l'image MET et le profil théorique de dpa (Fig. 3.12). La différence de morphologie entre la zone irradiée et le bulk est située à une profondeur correspondant à la profondeur pour laquelle le nombre de dpa simulés par SRIM passe en dessous du seuil d'amorphisation.

Il est aussi possible de remarquer qu'à la teneur maximale de xénon ($\approx 0,5\%$ atomique), aucune bulle visible n'est présente dans le matériau. Le seuil de formation de bulles dans le SiC à température ambiante est donc supérieur à $0,5\%$ atomique.

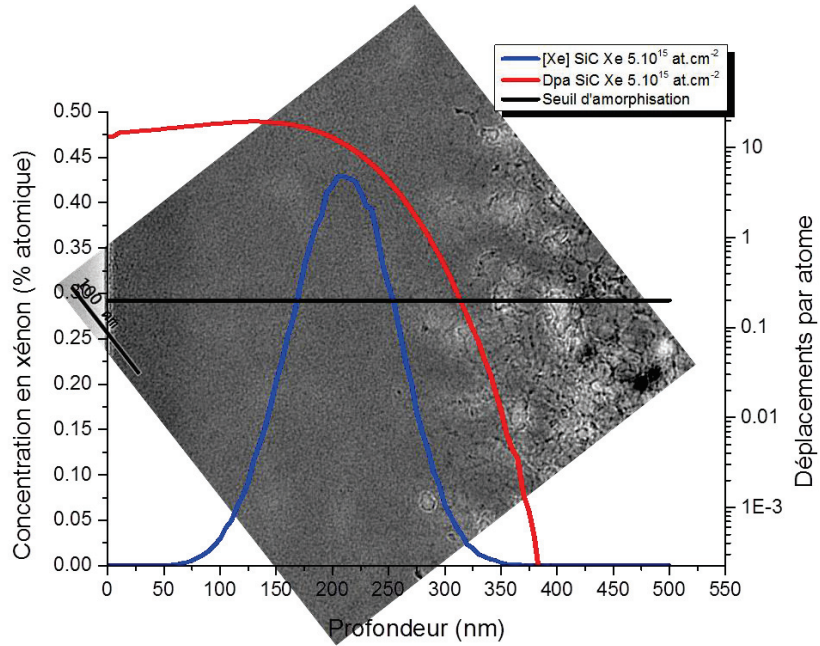


Fig. 3.12 : Superposition d'une image MET de l'échantillon irradié à Φ_I^{Xe} et des profils théoriques en xénon et de dpa.

Dans le cas de l'échantillon à Φ_2^{Xe} , une morphologie très hétérogène apparaît. La morphologie de surface observée en MEB se traduit sur les clichés MET (Fig. 3.10 b)) par une déformation importante de la surface.

Les diffractogrammes des zones a), b) et c) représentées sur la figure 3.10 b) (Fig. 3.13) indiquent que la zone irradiée est complètement amorphe. Cependant, les diamètres apparents des cercles diffus des diffractogrammes a) et b) sont différents, ce qui indique la coexistence de deux phases distinctes.

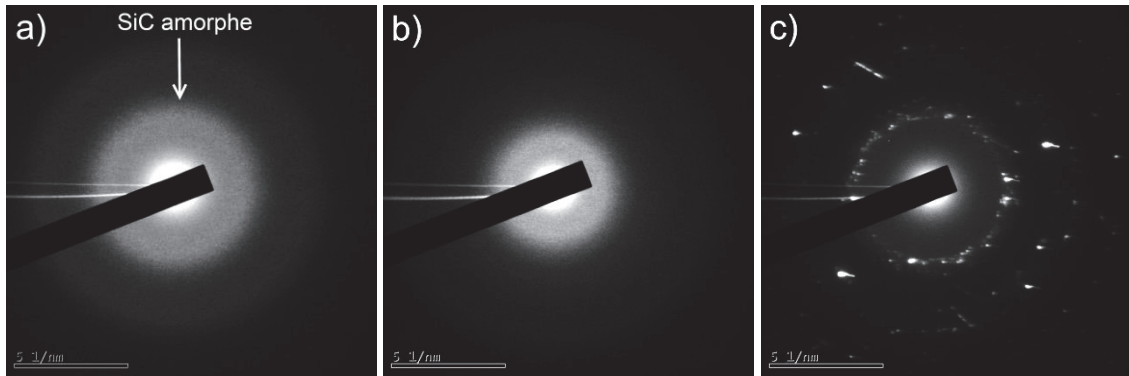


Fig. 3.13 : Clichés de diffraction de l'échantillon irradié en xénon à Φ_2^{Xe} . Les différents clichés correspondent aux zones repérées sur la figure 3.10 b).

L'hétérogénéité de la zone irradiée est particulièrement visible en STEM (Fig. 3.14), où deux zones se distinguent clairement. Des zones très claires (Z moyen plus élevé) sont présentes proche de la surface, dans les creux (phase 1), alors que le reste de la bande irradiée est plus sombre (phase 2).

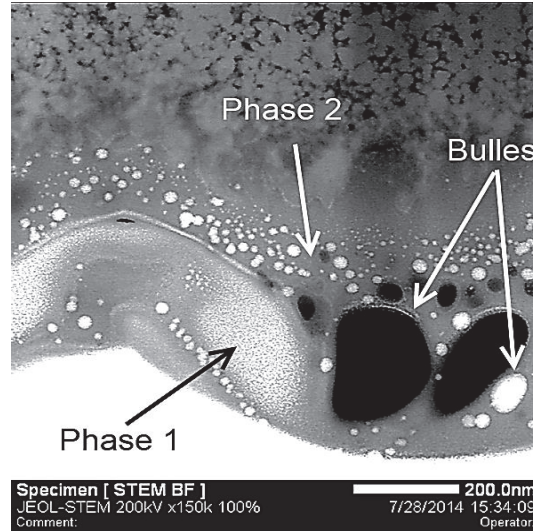


Fig. 3.14 : Image STEM de l'échantillon Φ_2^{Xe} . Les bulles sont en blanc et les cavités en noir. La présence de bulles nanométriques est aussi à noter.

Des bulles sont présentes dans la zone irradiée de l'échantillon à Φ_2^{Xe} . Les images STEM permettent de mieux les visualiser tout comme les éléments lourds (Fig. 3.14). La déformation importante de la surface est due à la présence de grandes cavités allongées proches de cette dernière. Des bulles de plus petites tailles se trouvent plus en profondeur. La plupart des grandes cavités sont vides, mais il est raisonnable de penser que ces cavités étaient des bulles de xénon qui se sont vidées lors du prélèvement FIB. Des zones plus claires apparaissent sur les images STEM (phase 1) et en zoomant sur ces zones, la présence de bulles nanométriques ($\approx 1-2$ nm) est notée (Fig. 3.14).

Afin de déterminer la taille des bulles dans l'échantillon à Φ_2^{Xe} , les images MET ont été traitées par le logiciel Image J (Fig. 3.15) [8]. A l'aide de ce logiciel, les images ont été segmentées puis transformées en images binaires afin de pouvoir isoler les bulles/cavités. La circonférence des bulles est alors ajustée avec une ellipse (Fig. 3.15 b) et c)). Avec cet ajustement, il est possible de déterminer l'aire des bulles, leur orientation par rapport à la surface et leur excentricité. L'excentricité est calculée grâce à l'équation $r = \frac{x}{X}$, où x est la longueur du petit axe de l'ellipse et X la longueur du grand axe. La figure 3.15 c) présente la superposition de l'image MET avec le fit ellipse appliqué. Il est à noter que les bulles d'une taille inférieure à 2 nm ne sont pas prises en compte par le logiciel. Les zones présentant uniquement des nanobulles ne pourront donc pas être analysées.

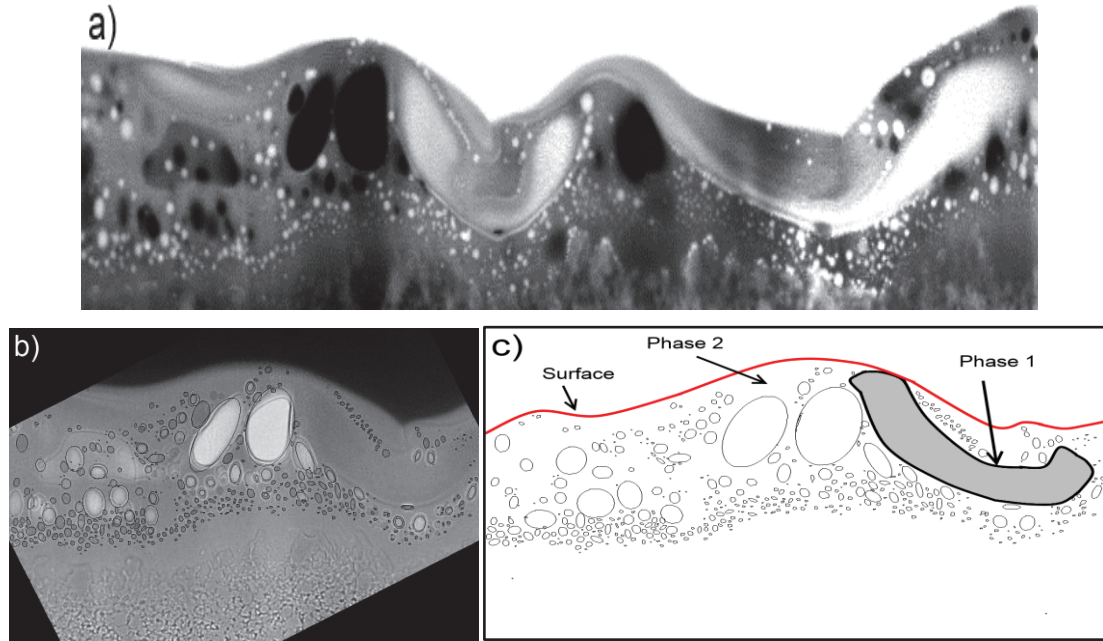


Fig. 3.15 : Traitement d'image effectué sur l'échantillon Φ_2^{Xe} avec le logiciel Image J. a) Image STEM de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} . b) Image MET avec le contour des bulles repéré. c) Contour des bulles extrait de l'image.

L'histogramme du diamètre des bulles contenues dans la phase 2 est déterminé en faisant l'hypothèse de sphéricité des bulles (Fig. 3.16). Le diamètre moyen des bulles mesuré pour cet échantillon est de $(23,0 \pm 2,0)$ nm avec un écart type de 21,4 nm. L'écart type sur la taille des bulles est très grand, ce qui atteste d'une forte distribution de la taille des bulles. En effet, il est possible de voir la population de petites bulles centrée sur 20 nm. Les bulles avec une taille supérieure à 150 nm constituent la population de grosses bulles vues précédemment. L'excentricité moyenne des bulles est de $0,73 \pm 0,02$ avec un écart type de 0,19.

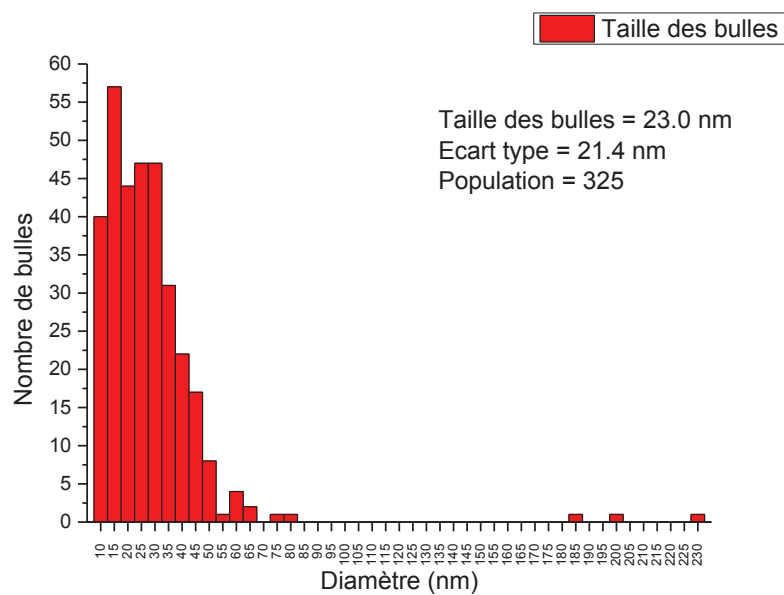


Fig. 3.16 : Histogramme de la distribution de la taille des bulles pour l'échantillon à Φ_2^{Xe} .

L'histogramme de la figure 3.17 présente l'orientation des bulles par rapport à la surface, une orientation de 0° indiquant une bulle dont le grand axe est parallèle à la surface. Les bulles présentant une excentricité de 1 (bulles sphériques) ne sont pas prises en compte dans cette répartition. Une grande fraction des bulles est orientée perpendiculaire à la surface, ce qui est en bon accord avec l'impression visuelle laissée par les figures 3.10 b) et 3.15.

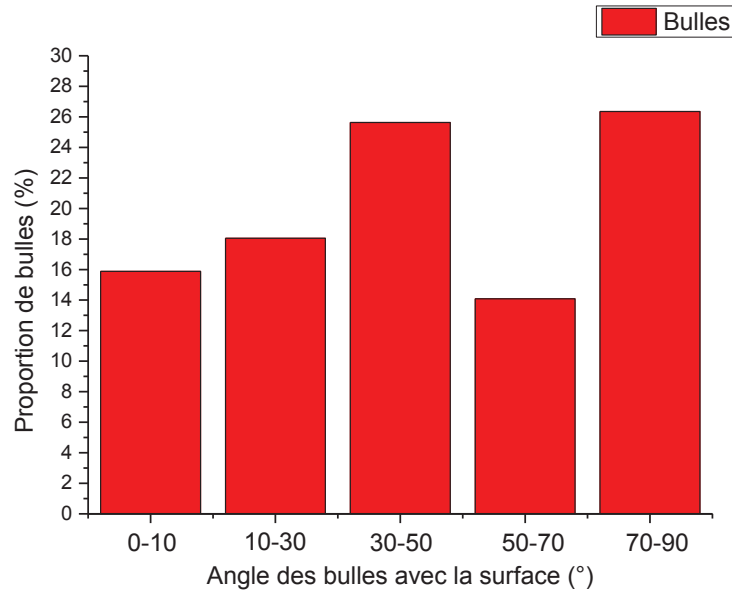


Fig. 3.17 : Histogramme de la distribution de l'orientation des bulles par rapport à la surface pour l'échantillon à Φ_2^{Xe} .

2.2. Composition de la zone implantée

La composition de la zone implantée a été déterminée par deux méthodes: tout d'abord de façon qualitative avec des cartographies X réalisées en STEM-EDX, puis de façon quantitative, avec la détermination des profils en profondeur moyennés par RBS et NBS.

2.2.1. Distribution des éléments dans la zone implantée

Les échantillons ont été analysés par STEM-EDX afin de réaliser des cartographies élémentaires de la zone implantée. Ces cartographies sont respectivement présentées sur les figures 3.18 et 3.19 pour les échantillons à Φ_1^{Xe} et Φ_2^{Xe} .

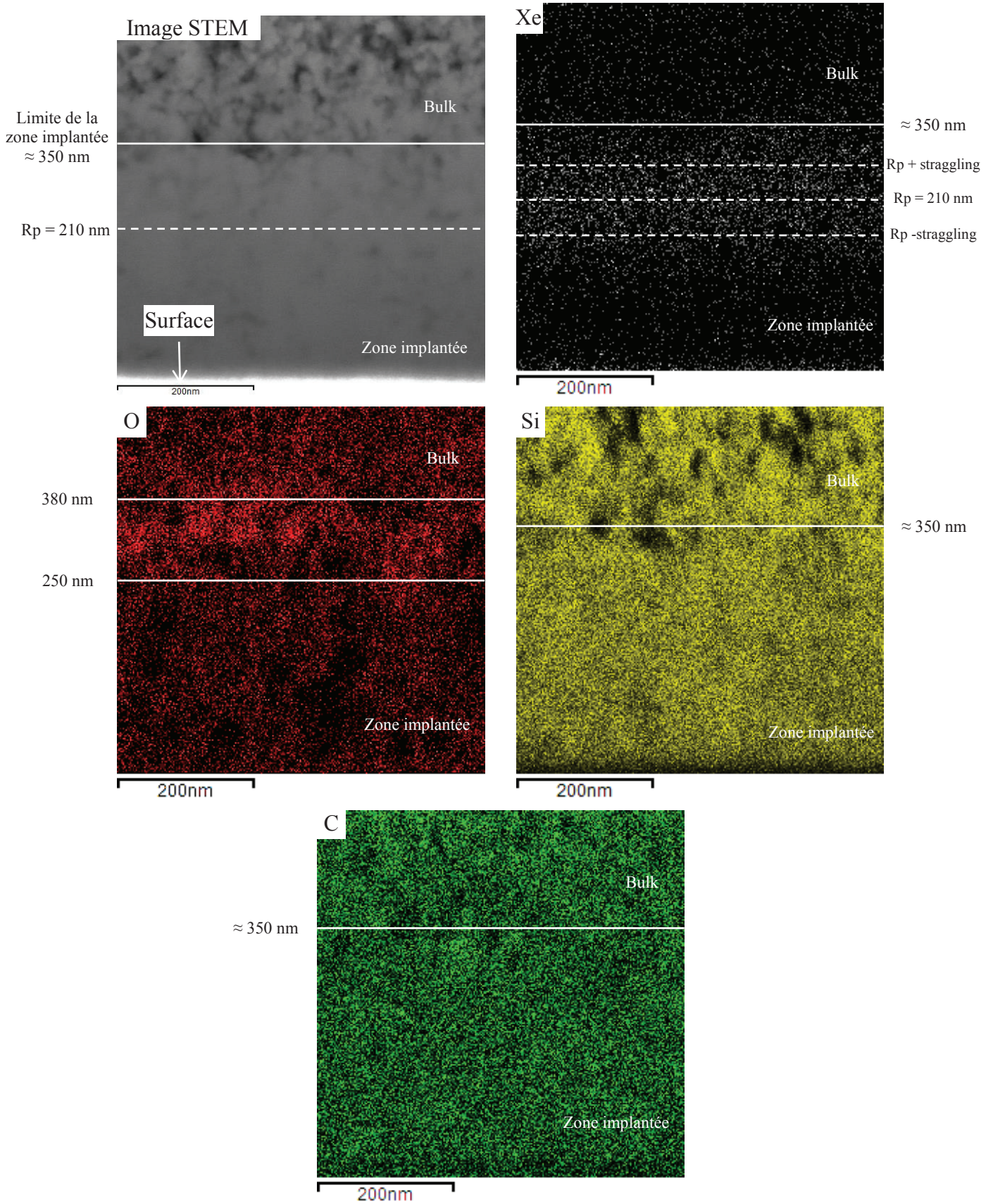


Fig. 3.18 : Image STEM et cartographies en xénon, oxygène, silicium et carbone associées de l'échantillon implanté à Φ_I^{Xe} .

Dans le cas de l'échantillon à Φ_1^{Xe} (Fig. 3.18), on remarque la présence d'oxygène à la frontière entre la zone amorphe et la zone cristalline. Cette bande oxydée est comprise entre 250 nm et 380 nm de profondeur. Le xénon est quant à lui présent à une profondeur comprise entre 160 nm et 260 nm, ce qui est en bon accord avec le R_p théorique des implantations en xénon. Pour le reste des éléments, la composition a peu évolué dans la zone implantée par rapport au bulk.

Les cartographies X de l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} (Fig. 3.19) montrent une oxydation importante de toute la zone implantée, cette dernière étant probablement composée majoritairement de SiO_2 . Cependant, des ilots de SiC demeurent en surface. Ces cartographies confirment donc les observations MET et STEM, qui laissaient supposer la présence de deux phases dans la zone implantée. Les bulles de xénon sont clairement visibles sur la cartographie associée. Les grosses bulles de xénon se forment préférentiellement dans le SiO_2 et la coalescence de ces bulles vers la surface conduit à une déformation importante de cette dernière. Dans les ilots de SiC , le xénon semble distribué de façon plus homogène avec peut-être des bulles nanométriques comme vu dans la figure 3.14. Le gonflement étant moindre dans les ilots de SiC (par rapport à SiO_2), cela se traduit par la formation de cloques comme celles observées dans la figure 3.8 b).

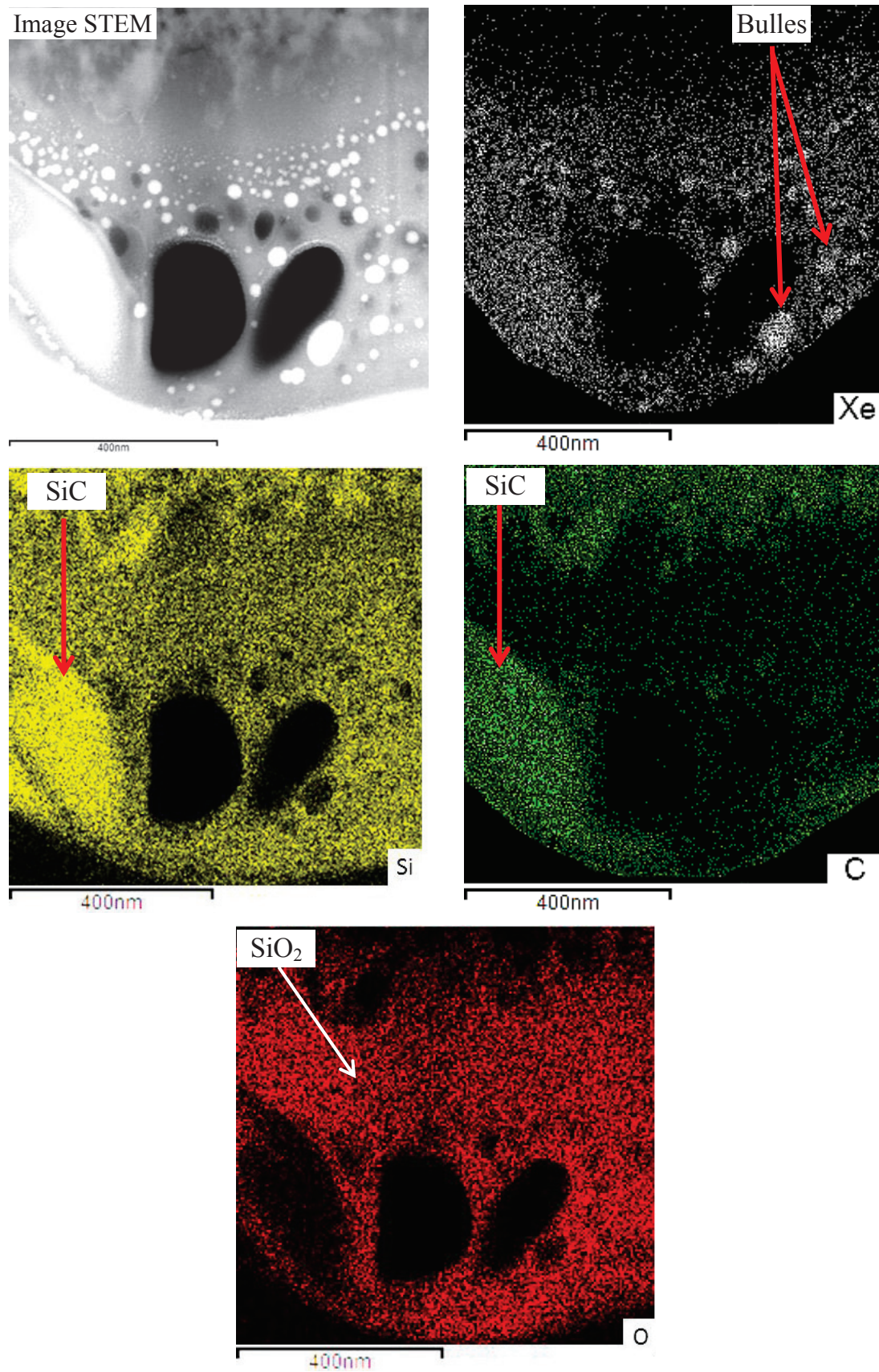


Fig. 3.19 : Image STEM et cartographies en xénon, silicium, carbone et oxygène associées de l'échantillon implanté Φ_2^{Xe} .

2.2.2. Profils élémentaires

2.2.2.1. Silicium, carbone et oxygène

La composition des échantillons a été déterminée après implantation à l'aide des analyses par faisceau d'ions (RBS et NBS). Les profils en profondeur pour le carbone, le silicium et l'oxygène sont présentés sur les figure 3.20 a) et b) respectivement pour les échantillons implantés à Φ_1^{Xe} et Φ_2^{Xe} . À noter que l'incertitude quant à la densité de la zone implantée à Φ_2^{Xe} ne permet pas de convertir l'échelle en abscisse en unité de profondeur de façon immédiate. L'unité at.cm^{-2} est donc conservée à ce stade dans la figure 3.20 b).

Dans le cas de l'échantillon à faible fluence, la composition du matériau étant faiblement modifiée par l'implantation, la densité du SiC a été utilisée en première approximation pour convertir la profondeur en nanomètres (cf. chapitre 2). L'oxydation déjà observée sur la figure 3.18 est clairement visible sur le profil en oxygène de l'échantillon implanté à Φ_1^{Xe} (Fig. 3.20 a)). Cette hausse de la teneur en oxygène entre 225 nm et 375 nm coïncide avec une légère déplétion en silicium et en carbone.

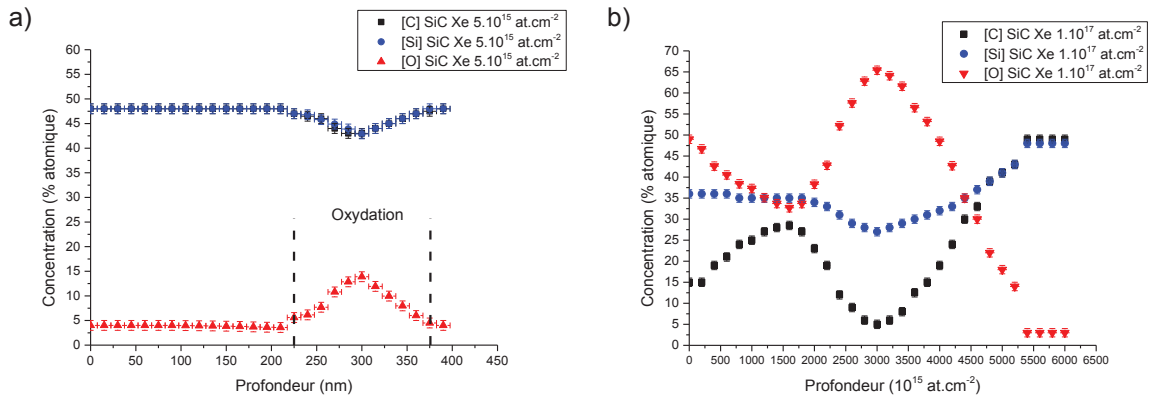


Fig. 3.20 : Profils expérimentaux en carbone, en silicium et en oxygène pour les échantillons implantés à Φ_1^{Xe} (a)) et à Φ_2^{Xe} (b)).

Les profils en concentration de l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} (Fig. 3.20 b)) montrent une oxydation très importante de la zone implantée, avec un taux d'oxygène pouvant atteindre 67% à une profondeur de $3000 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Cet enrichissement en oxygène est corrélé avec une forte déplétion en carbone et en silicium. En corrélant ces résultats avec ceux obtenus en STEM-EDX (Fig. 3.19), on peut conclure que la majorité de la bande implantée se compose d'un oxyde de silicium, à savoir SiO_2 , cette phase contenant elle-même de nombreuses bulles de xénon. Si l'on utilise la masse volumique de SiO_2 ($\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \text{ g.cm}^{-3}$) afin d'obtenir une échelle en nanomètre pour les profils élémentaires, on obtient la figure 3.21. On trouve alors que l'épaisseur concernée par l'oxydation est de l'ordre de 780 nm, ce qui est en bon accord avec les cartographies X de la figure 3.19. En superposant ces profils

avec l'image MET de la figure 3.10 b) (Fig. 3.22), on remarque que la présence d'îlots SiC en surface coïncide bien avec le plateau de concentration en carbone et en silicium ($0 < x < 350$ nm). Le pic d'oxygène situé à 450 nm pourrait correspondre à la profondeur moyenne des bulles de xénon. Enfin, on retrouve la composition du bulk à une profondeur qui coïncide avec la frontière entre zone implantée et non implantée.

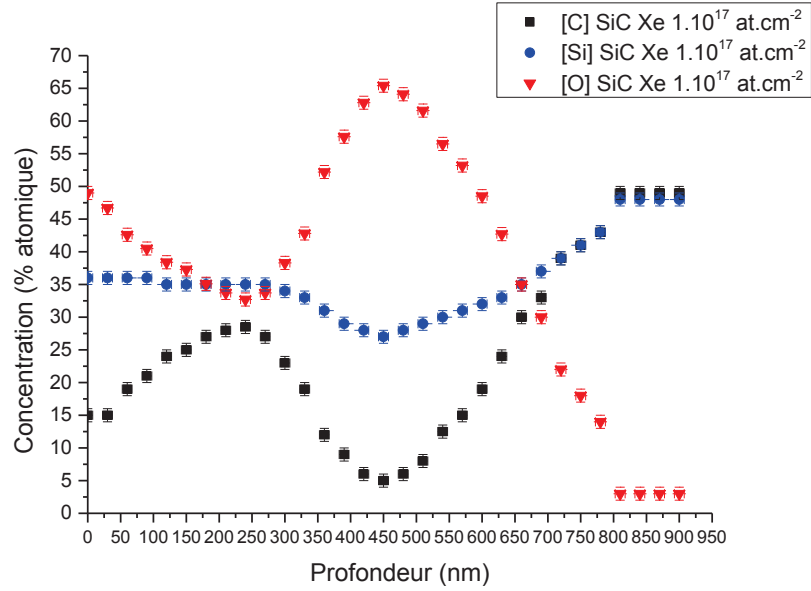


Fig. 3.21 : Profils expérimentaux en carbone, en silicium et en oxygène pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} . L'échelle en profondeur est convertie en prenant en compte la densité de SiO_2 .

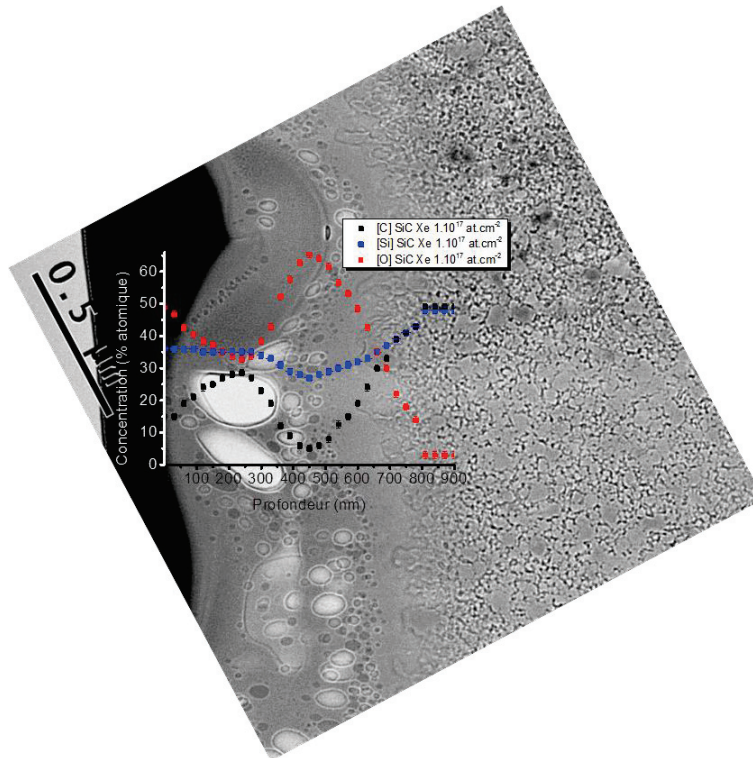


Fig. 3.22 : Superposition de l'image MET et des profils expérimentaux en carbone, en silicium et en oxygène pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} .

La fluence d'oxygène introduite lors des irradiations a été calculée à partir du profil d'oxygène des deux échantillons. Les valeurs trouvées sont indiquées dans le tableau 3.3.

Fluence xénon	$5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	$1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$
Fluence d'oxygène mesurée	$(1,17 \pm 0,34).10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$(2,05 \pm 0,70).10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$

Tableau 3.3 : Fluence totale d'oxygène mesurée dans la bande implantée pour chaque fluence de xénon.

2.2.2.2. Profils en xénon

Les profils en xénon ont été déduits des spectres RBS acquis à une énergie de 2,5 MeV.

Le profil en xénon de l'échantillon implanté à Φ_1^{Xe} (Fig. 3.23) est en bon accord avec le profil simulé par le logiciel SRIM (en rouge). La fluence expérimentale mesurée est de $(4,62 \pm 0,48).10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

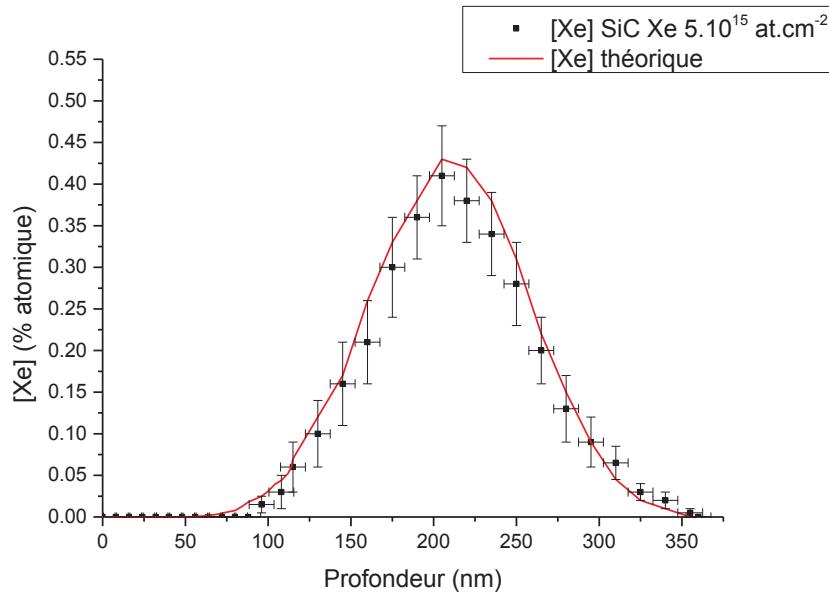


Fig. 3.23 : Profils expérimental et théorique en xénon pour l'échantillon implanté à Φ_1^{Xe} .

La figure 3.24 a) présente le profil en xénon extrait des spectres RBS pour l'échantillon à haute fluence. L'échelle en abscisse a été transformée en unité de longueur en utilisant à nouveau la densité de SiO_2 . Le profil expérimental est très différent du profil simulé (en rouge). En effet, ce profil peut être ajusté au moyen de deux gaussiennes, une gaussienne étant centrée sur le R_p théorique ($R_{p\text{SiO}_2} \approx 360 \text{ nm}$) et l'autre centrée aux alentours de 100 nm (Fig. 3.24 b)). La fluence expérimentale mesurée pour cet échantillon est de $(1,09 \pm 0,09).10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$, ce qui correspond à la fluence implantée et indique une rétention importante du xénon. Ceci est cohérent avec les observations MEB et MET de la surface qui montrent une majorité de cloques fermées et un enrichissement en xénon de la zone implantée (notamment dans les bulles).

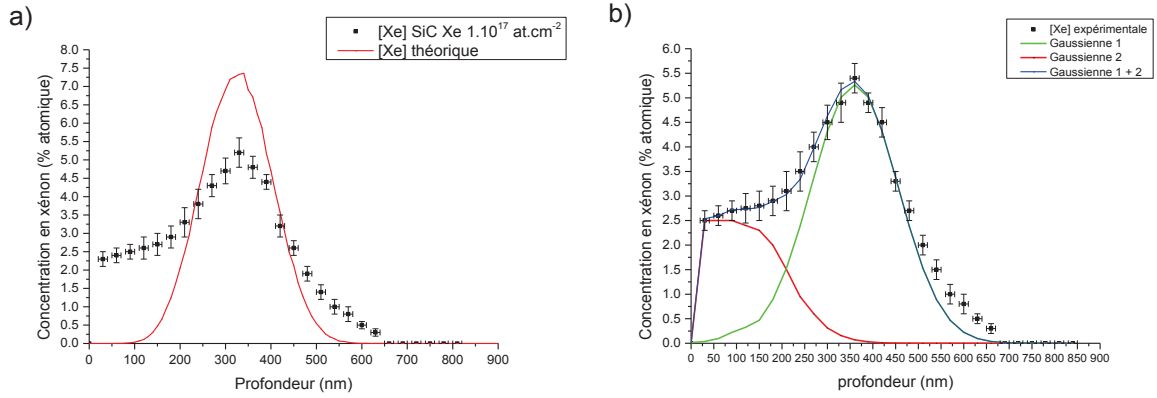


Fig. 3.24 : a) Profils expérimental et théorique en xénon pour la fluence Φ_2^{Xe} après conversion de la profondeur en prenant comme densité celle de SiO_2 . b) Distribution bimodale du profil en xénon pour une fluence de 1.10^{17} at.cm⁻².

Sur la figure 3.25, le profil en xénon a été superposé avec l'image MET de la figure 3.10 b). Cette superposition permet de proposer une explication à l'aspect bimodal du profil en concentration. En effet, la première gaussienne (en rouge) pourrait correspondre à la contribution des grosses bulles proches de la surface mais aussi des îlots SiC situés dans les premières centaines de nanomètres. La seconde gaussienne (en vert) serait plutôt associée à la population de bulles plus petites situées plus en profondeur. On remarque par ailleurs qu'en dessous d'une concentration d'environ 1% atomique, plus aucune bulle n'est visible dans la zone implantée, cette valeur pouvant constituer un seuil de formation de bulles dans SiO_2 amorphe.

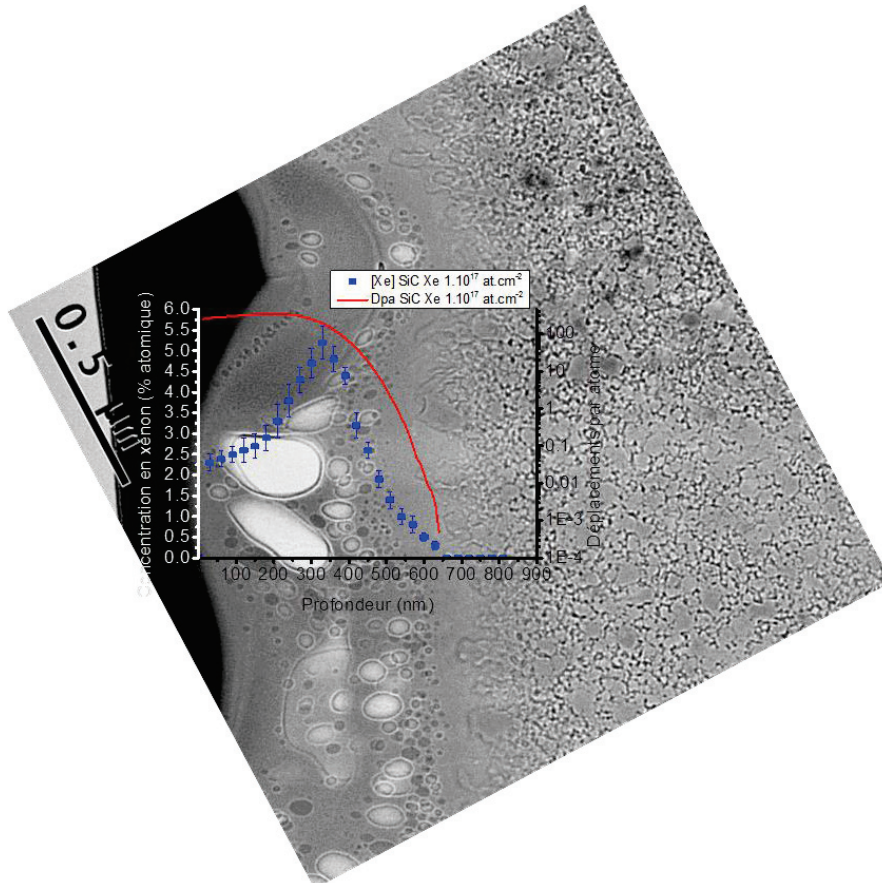


Fig. 3.25 : Superposition du profil de xénon expérimental et de l'image MET de l'échantillon à Φ_2^{Xe} .

Bibliographie chapitre 3

- [1]: D. E. Baker, *Nuclear Engineering and Design*, 14 (1970) 413.
- [2]: Briac Lanfant. Élaboration et étude des propriétés thermomécaniques de composites à matrice SiC nanostructurée renforcée par des nanotubes de carbone. Chemical. Université Paris Sud, 2014.
- [3]: H.-S. Cheng, H. Shen, F. Yang, J.-Y. Tang, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 85 (1994) 47.
- [4]: F. Lomello, G. Bonnefont, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, G. Fantozzi, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (2012), 633.
- [5]: J. L. Jábár, *Microscopy and microanalysis*, 14 (2008) 287.
- [6]: H. O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, processing and applications, édité par Noyes Publications (1996).
- [7]: International Center of Diffraction Data: {<http://www.icdd.com/>}.
- [8]: W. S. Rasband, ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997-2016. <http://imagej.nih.gov/ij/>

Chapitre 4 : Traitements thermiques des échantillons irradiés en xénon

Ce chapitre présente les résultats obtenus suite aux traitements thermiques successifs appliqués aux échantillons de SiC préalablement irradiés en xénon à température ambiante. Trois températures de paliers ont été appliquées aux échantillons : 400 °C, 700 °C et 1000 °C (voir détails des traitements thermiques au chapitre 2, partie 4). Comme précédemment, l'évolution de la morphologie et de la microstructure a été suivie par microscopie électronique. La composition chimique a été déterminée par des analyses par faisceau d'ions.

Table des matières chapitre 4

1) Caractérisation de l'échantillon irradié à Φ_1^{Xe}	152
1.1. Evolution morphologique et structurale	152
1.2. Evolution de la composition chimique	154
1.2.1. Profils élémentaires en silicium, carbone et oxygène	155
1.2.2. Profils en xénon	155
2) Caractérisation de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe}	156
2.1. Evolution morphologique et structurale	156
2.2. Evolution de la composition chimique	163
2.2.1. Distribution des éléments dans la zone irradiée	163
2.2.2. Profils en profondeur	165
2.2.2.1. Carbone, silicium et oxygène	165
2.2.2.2. Profils en xénon	166
Bibliographie chapitre 4	168

1) Caractérisation de l'échantillon irradié à Φ_1^{Xe}

1.1. Evolution morphologique et structurale

L'évolution de la morphologie de surface a tout d'abord été suivie en MEB. Les clichés de la surface de l'échantillon irradié à Φ_1^{Xe} après les différents traitements thermiques sont présentés dans la figure 4.1. La surface ne semble pas ou peu modifiée suite aux traitements thermiques. Aucune différence notable de morphologie n'est observée par rapport à l'état « tel qu'implanté » (Fig. 4.1 a).

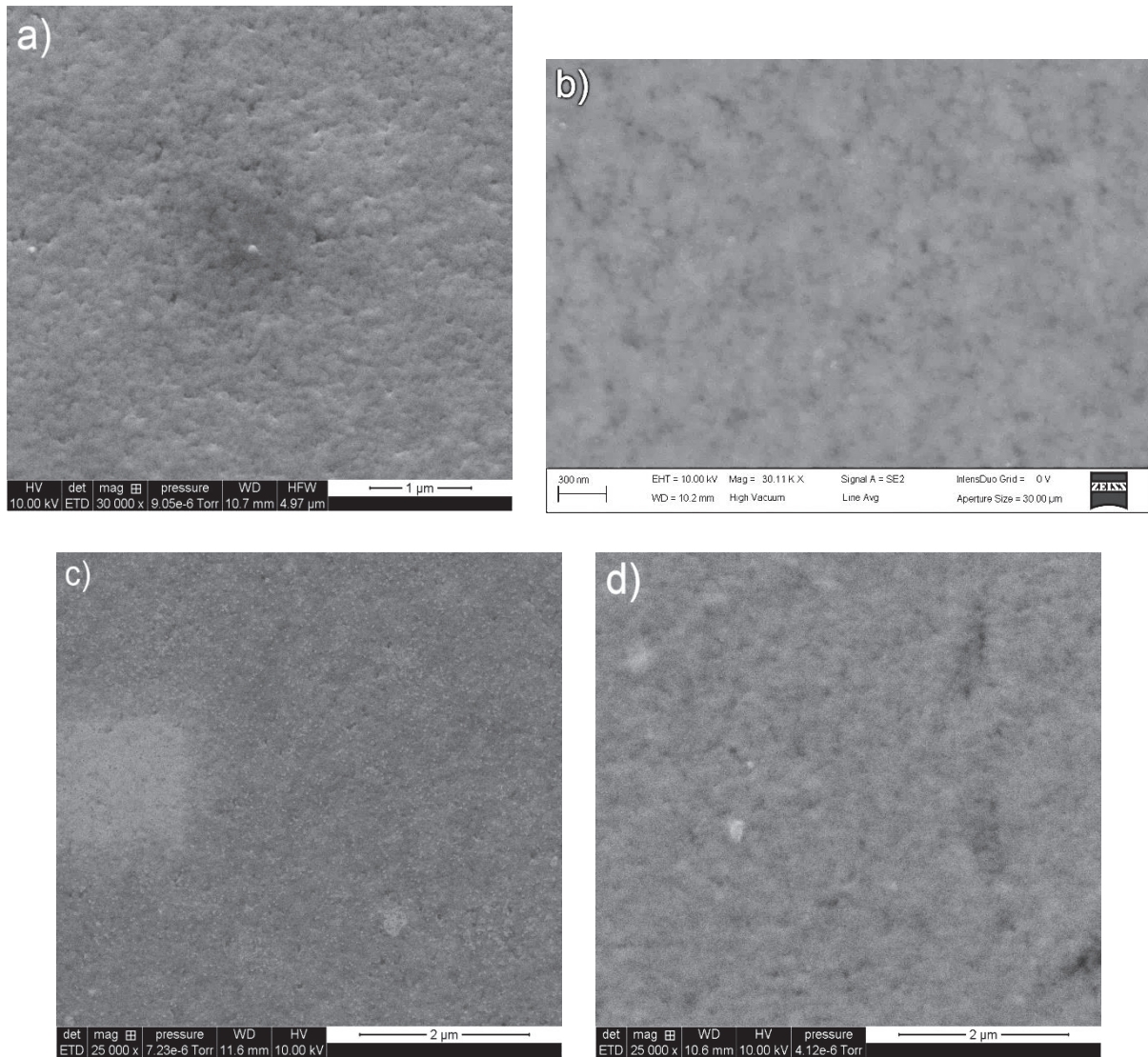


Fig. 4.1 : Images MEB de la surface de l'échantillon irradié à Φ_1^{Xe} : a) après implantation, b) après le traitement thermique de 2 heures à 400 °C, c) après le traitement thermique de 2 heures à 700 °C et d) après le traitement thermique de 2 heures à 1000 °C.

Des prélèvements FIB (coupes transverses) ont été réalisés après chaque traitement thermique. La figure 4.2 regroupe différents clichés MET obtenus pour chacune des lames minces ainsi préparées.

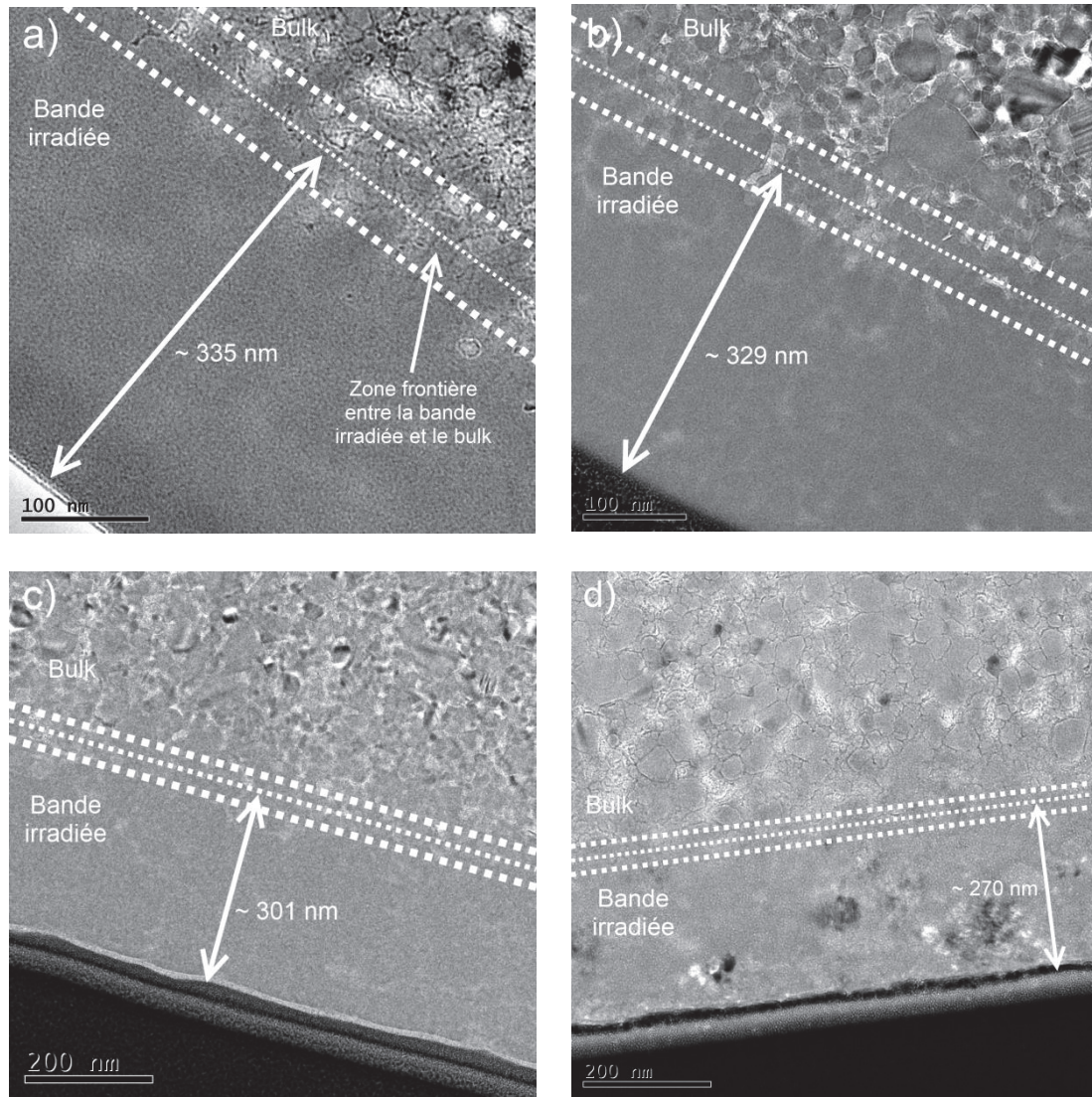


Fig. 4.2 : Images MET de l'échantillon irradié à Φ_I^{Xe} : a) après implantation, b) après le traitement thermique de 2 heures à 400 °C, c) après le traitement thermique de 2 heures à 700 °C et d) après le traitement thermique de 2 heures à 1000 °C.

La bande irradiée est toujours visible après chacun des recuits. Néanmoins, l'épaisseur moyenne de cette zone semble diminuer sensiblement après les différents traitements thermiques. En effet, après implantation la zone implantée présentait une épaisseur moyenne d'environ (330 ± 35) nm, alors qu'elle n'est plus que de (270 ± 18) nm après le traitement thermique à 1000 °C. A noter que cette épaisseur a été déterminée visuellement en repérant la zone frontière entre la bande amorphe et la zone appelée bulk sur les clichés. La figure 4.3 présente l'évolution de l'épaisseur de la zone amorphe en fonction de la température du traitement thermique.

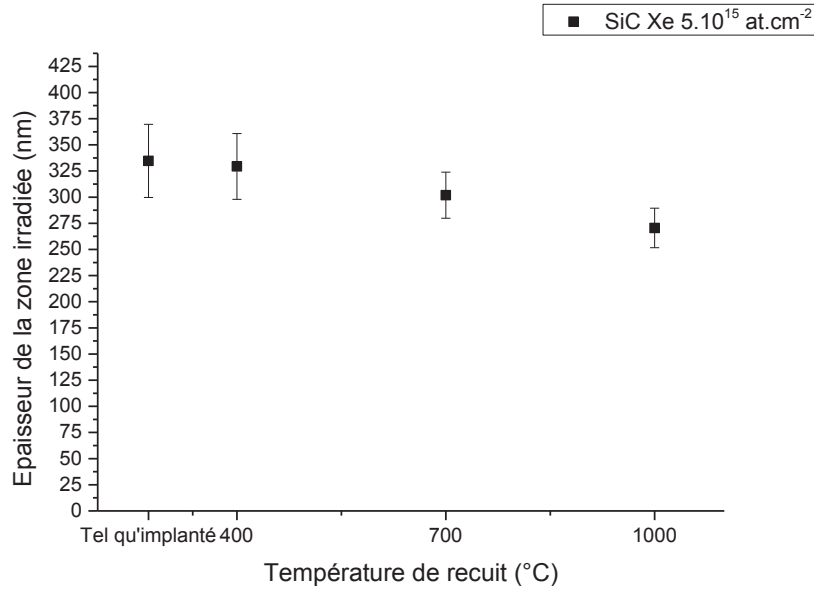


Fig. 4.3 : Épaisseur de la zone amorphe dans l'échantillon irradié en xénon à Φ_I^{Xe} en fonction de la température.

La diminution de l'épaisseur de la zone amorphe est assez faible. Si cette diminution est réelle, cela pourrait laisser penser à une certaine recristallisation du SiC sous l'effet de la température. Comme détaillée au chapitre 1, SiC commence à recristalliser au-dessus de 800 °C pour un échantillon complètement amorphe. Pour des grains micrométriques, cette recristallisation est attendue à l'interface entre zone irradiée et non irradiée dans laquelle la nucléation de nanocristallites de β -SiC est favorisée [1]. Pour les microstructures à nanograins, cette nucléation est plus hétérogène d'après Gosset et al. [2]. Dans notre cas, nous n'avons pas clairement pu distinguer les nanograins liés à une éventuelle recristallisation au sein de la zone irradiée ou à l'interface. Si ce phénomène se produit, il est trop peu marqué pour pouvoir être souligné avec certitude. Des recuits plus longs à 1000 °C ou à plus haute température pourraient être utiles pour conclure sur ce point.

Notons qu'aucune bulle de xénon n'a pu être mise en évidence après les différents recuits, même au Rp ($[Xe]_{\max} = 0,43\%$ at.). Jusqu'à 1000 °C, le xénon ne semble donc pas suffisamment mobile dans le carbure de silicium pour donner lieu à de la nucléation/coalescence de bulles visibles à Φ_I^{Xe} .

1.2. Evolution de la composition chimique

L'évolution de la composition chimique des échantillons après traitements thermiques a été suivie au moyen de cartographies en STEM-EDX (analyses qualitatives locales) et également par des analyses RBS et NBS (analyses moyennées sur 1 mm²). Précisons qu'en raison de pannes récurrentes sur notre accélérateur Van de Graaff 4 MV sur la période concernée par ces analyses, ces dernières n'ont pas pu être toutes réalisées sur les échantillons après recuit à 1000 °C. Indiquons également que

les cartographies réalisées en STEM-EDX après les différents recuits ne présentent pas de différences significatives avec celle de l'échantillon tel qu'implanté de la figure 3.18 et ne sont donc pas montrées ici.

1.2.1. Profils élémentaires en silicium, carbone et oxygène

Les profils en silicium, carbone et oxygène (Fig. 4.4) montrent que la composition chimique de l'échantillon après recuit est identique à celle de l'échantillon tel qu'implanté présentée sur la figure 3.20 a). L'oxydation visible après implantation est toujours présente dans le matériau à une profondeur d'environ 300 nm. Les différents traitements thermiques ne modifient la composition de l'échantillon. Ces spectres confirment ainsi les observations STEM-EDX. A noter que la conversion de la profondeur en nanomètres est obtenue en utilisant la densité du carbure de silicium, la composition globale de l'échantillon n'ayant que peu variée au cours des recuits successifs.

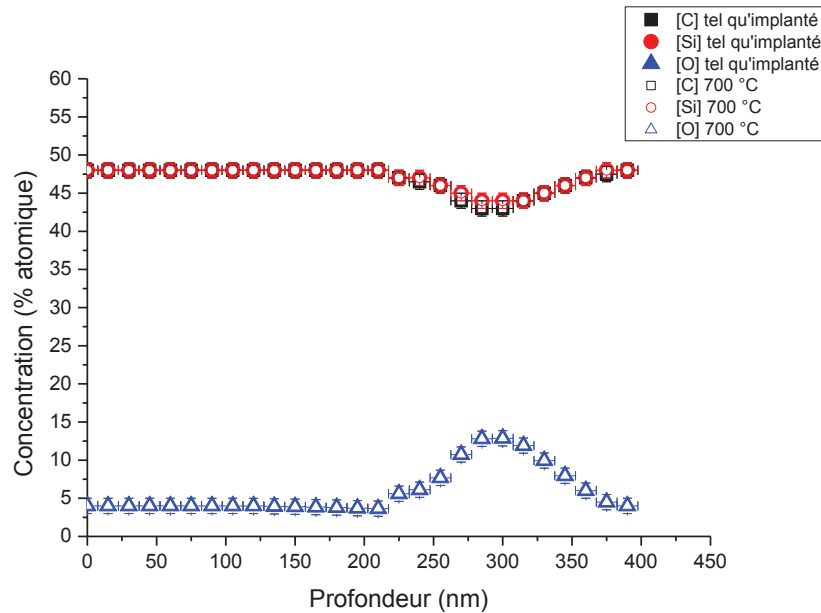


Fig. 4.4 : Profils en silicium, carbone et oxygène pour l'échantillon tel qu'implanté et après recuit à 700 °C pour la fluence Φ_I^{Xe} .

1.2.2. Profils en xénon

Les profils en profondeur en xénon ont aussi été déterminés après les recuits à 400 °C et 700 °C. Comme précédemment, la conversion de la profondeur en nanomètres est obtenue en utilisant la densité du carbure de silicium. Les profils en xénon sont présentés sur la figure 4.5.

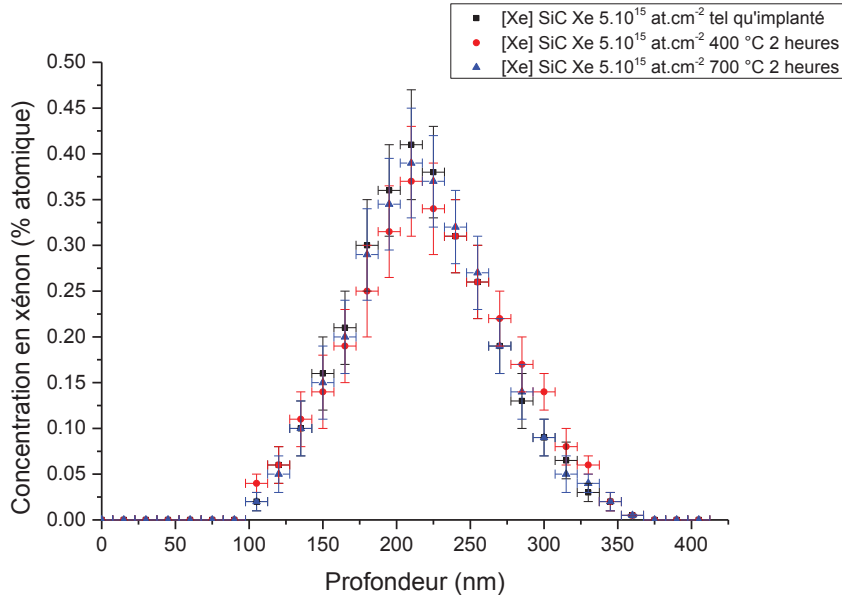


Fig. 4.5 : Profils en xénon pour l'échantillon implanté à Φ_I^{Xe} après implantation (en noir) et après les traitements thermiques à 400 °C et 700 °C (respectivement en rouge et en bleu).

Aucune modification notable des profils en xénon n'est visible sur la figure 4.5. Aucun relâchement significatif n'a été constaté pour cet échantillon même à 1000 °C (tableau 4.1). Il est donc possible d'affirmer que le xénon est peu mobile dans le carbure de silicium amorphe jusqu'à une température de 1000 °C pour une fluence initiale de 5.10^{15} at.cm⁻².

Température	Fluence mesurée
Tel qu'implanté	$(4,62 \pm 0,48).10^{15}$ at.cm ⁻²
400 °C	$(4,58 \pm 0,47).10^{15}$ at.cm ⁻²
700 °C	$(4,52 \pm 0,45).10^{15}$ at.cm ⁻²
1000 °C	$(4,50 \pm 0,50).10^{15}$ at.cm ⁻²

Tableau 4.1 : Fluences expérimentales en xénon déduites avec le logiciel SIMNRA pour l'échantillon implanté à Φ_I^{Xe} après les différents traitements thermiques.

2) Caractérisation de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe}

2.1. Evolution morphologique et structurale

La figure 4.6 présente des images MEB de la surface de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} après les différents traitements thermiques successifs.

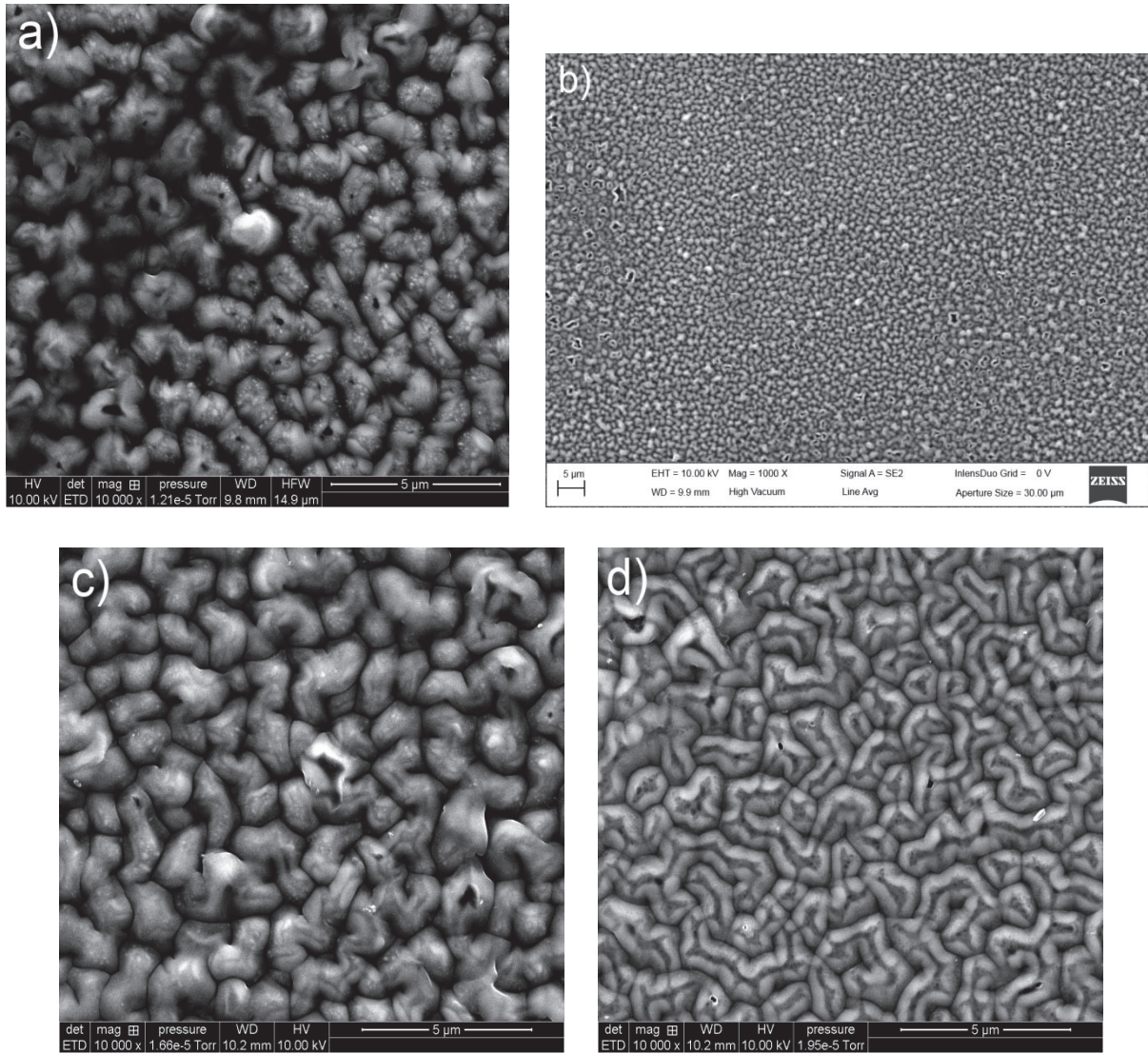


Fig. 4.6 : Images MEB de la surface de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} : a) après implantation, b) après le traitement thermique de 2 heures à 400 °C, c) après le traitement thermique de 2 heures à 700 °C et d) après le traitement thermique de 2 heures à 1000 °C.

La morphologie de surface est peu modifiée pour des traitements thermiques jusqu'à 700 °C. En effet, des cloques d'environ 1 μm sont toujours visibles sur la surface de l'échantillon. Des points brillants, indiquant la présence de xénon, sont toujours présents au sommet de ces cloques. Après le traitement thermique à 1000 °C, une démarcation plus nette apparaît au sommet des cloques (voir zoom sur la figure 4.7). Le sommet des cloques apparaît plus sombre sur le cliché en électrons rétrodiffusés, ce qui indique que cette phase présente un Z moyen plus faible que les côtés de la cloque. Le fait que ces zones sombres deviennent plus visibles après un recuit à 1000 °C s'explique par un possible relâchement du xénon par les cloques sous l'effet de la température. Quelques cavités sont aussi observées par endroit au sommet des cloques. Ces cavités pourraient indiquer que les bulles de xénon initialement présentes dans les cloques se sont vidées lors de ce recuit. Les deux dernières observations seront reprises plus loin à la lumière des analyses MET.

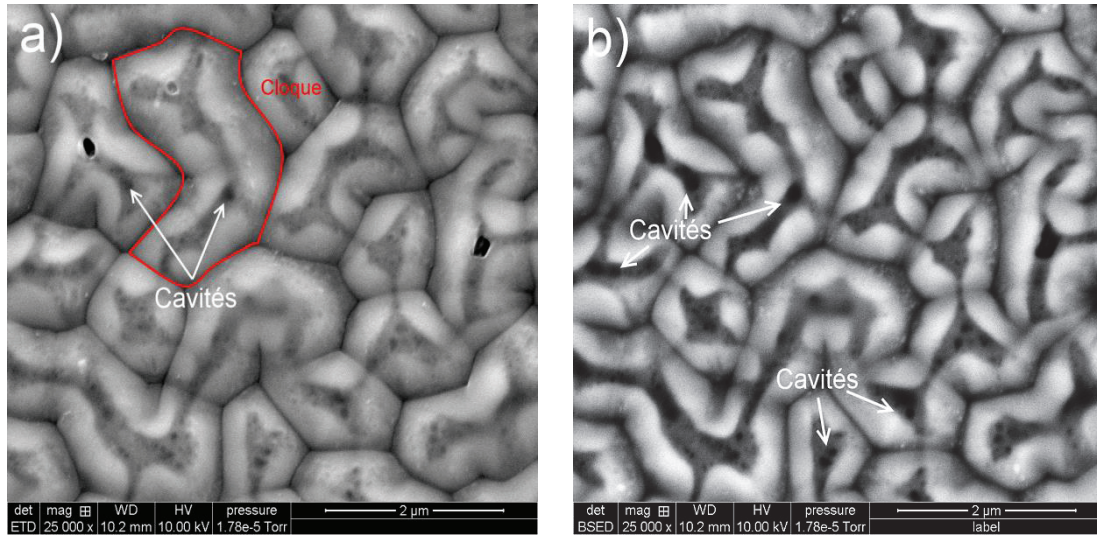


Fig. 4.7 : Images MEB en électrons secondaires (a)) et en électrons rétrodiffusés (b)) de la surface de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} après le traitement thermique de 2 heures à 1000 °C.

Après 2 heures à 1000 °C, certaines zones de l'échantillon comportent également des cratères avec une taille de plusieurs micromètres (Fig. 4.8). On distingue l'empreinte laissée par les bulles initialement présentes sous la surface. En analysant ces images plus en détail, (Fig. 4.8 c)), on constate que le contour des arrachements semble suivre celui des îlots SiC présents juste après irradiation.

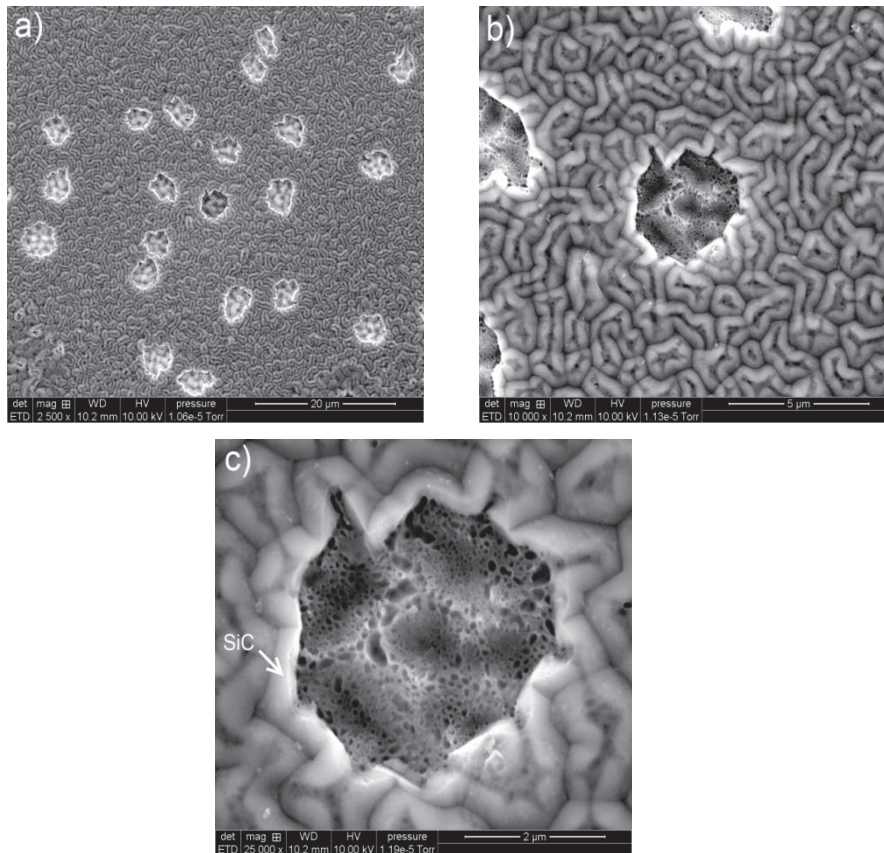


Fig. 4.8 : Images MEB des arrachements en surface de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} après 2 heures à 1000 °C.

Les images MET réalisées sur les lames minces après chacun des traitements thermiques sont représentées dans la figure 4.9. La morphologie globale de l'échantillon après recuit est assez peu modifiée jusqu'à 700 °C. Aucune recristallisation de la zone irradiée n'a pu être observée par SAED dans l'échantillon qui reste amorphe jusqu'à 1000 °C.

Les bulles de xénon voient leur forme et leur distribution évoluer avec un allongement en direction de la surface dès le recuit à 400 °C (Fig. 4.9 b)). Les bulles migrent vers les exutoires de surface entre les ilots SiC. Aucune coalescence des bulles n'est observée dans les ilots résiduels de SiC. Les bulles formées dans la zone oxydée sous ces ilots se déforment et s'amoncellent le long de la phase SiC, formant des chapelets de bulles allongées jusqu'à 700 °C (Fig. 4.9 c)).

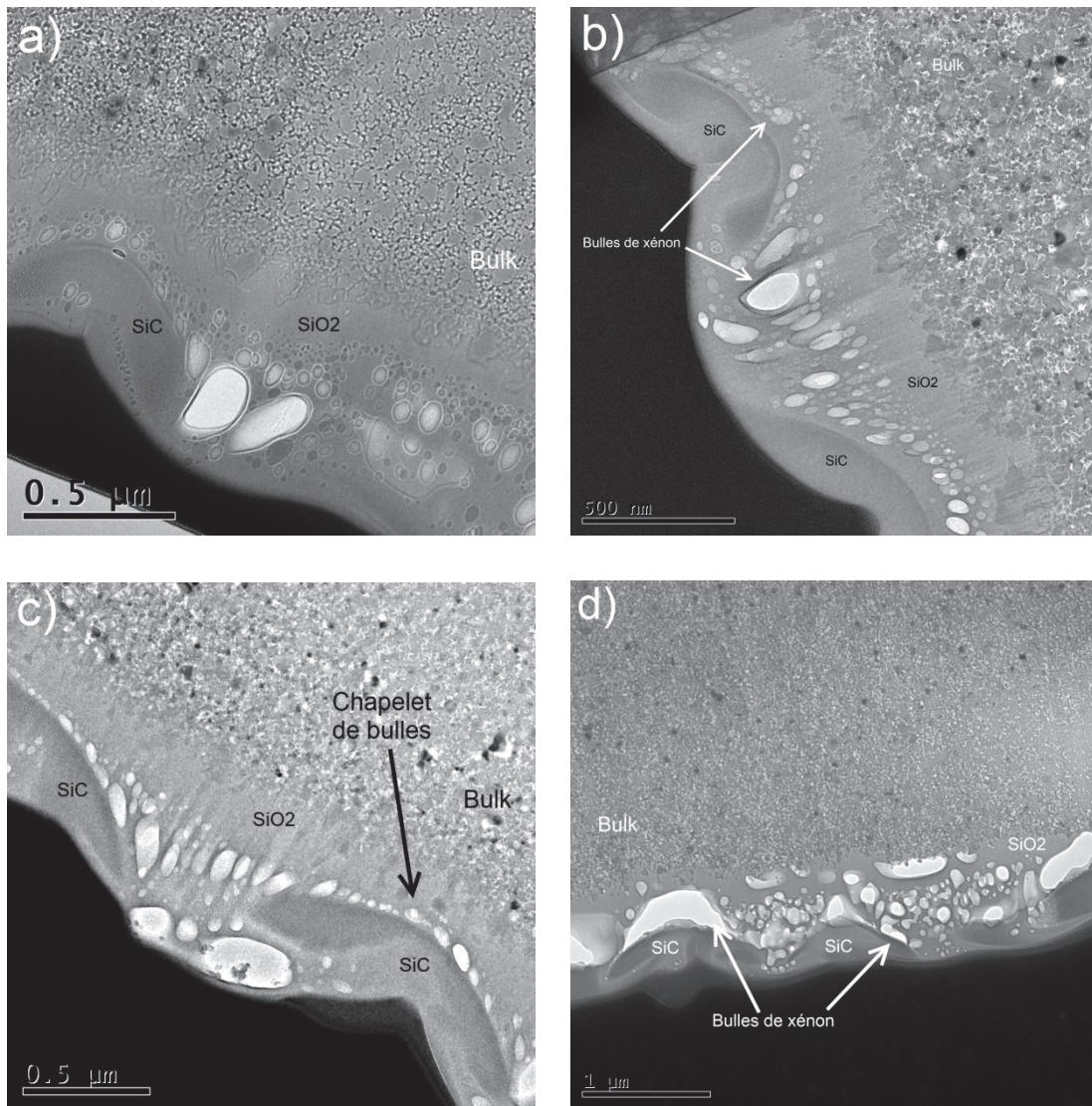


Fig. 4.9 : Images MET de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} : a) après implantation, b) après le traitement thermique de 2 heures à 400 °C, c) après le traitement thermique de 2 heures à 700 °C et d) après le traitement thermique de 2 heures à 1000 °C.

Après le traitement thermique à 1000 °C, une différence notable dans la distribution des bulles est observée au sein de la phase SiO₂. Des bulles de très grande taille apparaissent sous les ilots de SiC

et également à l'interface avec le bulk cristallin. Une forte coalescence a lieu et l'orientation des bulles semble plus aléatoire faisant penser à un phénomène de relaxation. Ces interconnexions entre bulles, notamment sous les ilots de SiC, permettent d'expliquer les arrachements (exfoliations) préférentiels des phases SiC (Fig. 4.10).

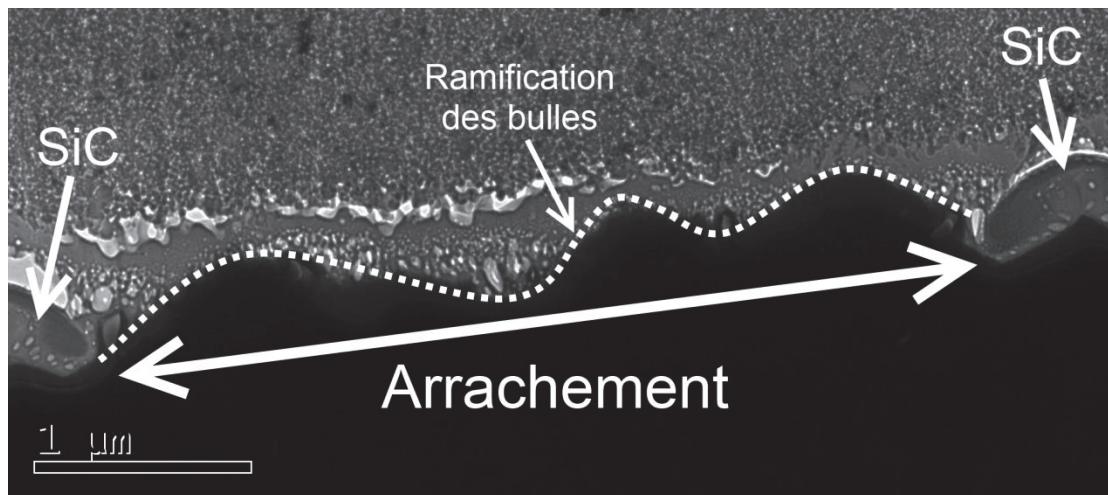


Fig. 4.10 : Cliché MET d'une zone de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} présentant un arrachement.

Le xénon est toujours présent dans les ilots de SiC après traitements thermiques. Des nanobulles sont visibles dans la zone claire sur la figure 4.11. Leur taille ne semble pas avoir été modifiée par l'effet de la température. On peut donc conclure que le xénon est peu mobile dans le SiC jusqu'à 1000 °C à cette forte concentration.

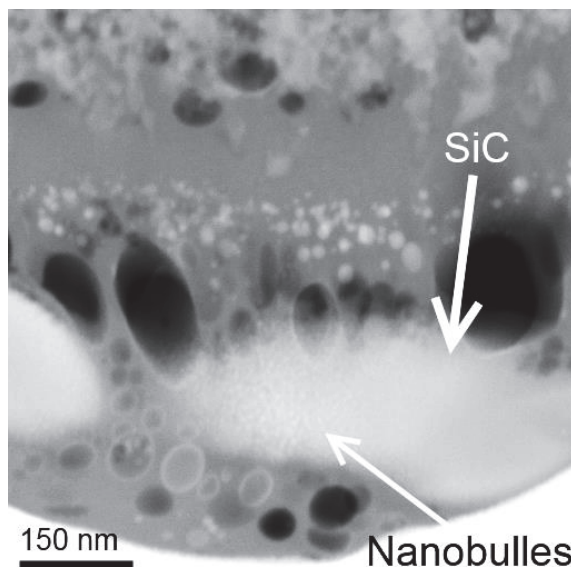


Fig. 4.11 : Image STEM des nanobulles présentes dans les ilots de SiC de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} recuit 2 heures à 1000 °C.

Les paramètres géométriques des bulles ont été analysés avec le logiciel Image J après chaque traitement thermique. La figure 4.12 présente les différents fit ellipse appliqués à chacun des échantillons.

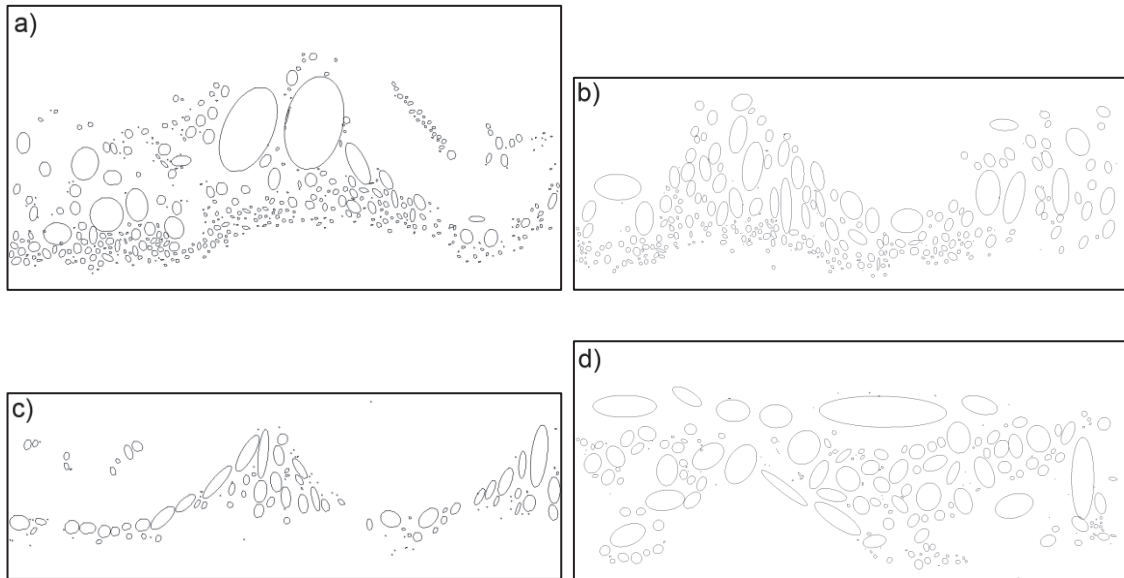


Fig. 4.12 : Fit ellipse appliqué sur les échantillons à Φ_2^{Xe} : a) après irradiation, b) après le traitement thermique de 2 heures à 400 °C, c) après le traitement thermique de 2 heures à 700 °C et d) après le traitement thermique de 2 heures à 1000 °C.

La figure 4.13 est un histogramme montrant l'évolution de la taille des bulles au sein de SiO_2 en fonction du traitement thermique. Le tableau 4.2 résume les tailles moyennes des bulles ainsi que l'excentricité moyenne de ces dernières obtenues avec le logiciel Image J. Une augmentation de la taille moyenne des bulles est mesurée lorsque la température augmente jusqu'à 700 °C, ce qui indique une coalescence (hors îlots SiC). L'excentricité des bulles diminue avec la température, ce qui est en accord avec l'allongement observé en MET sur les figures 4.9 b) et c). Comme pour l'échantillon tel qu'implanté, l'écart type est assez important, traduisant une grande distribution de la taille des bulles. Dans le cas de l'échantillon recuit à 1000 °C, les valeurs de la taille des bulles et d'excentricité sont données à titre indicatif car ces valeurs sont difficiles à évaluer en raison de la forte interconnexion des bulles sur l'épaisseur de la lame. Ainsi la taille des bulles est probablement sous-évaluée par le logiciel Image J.

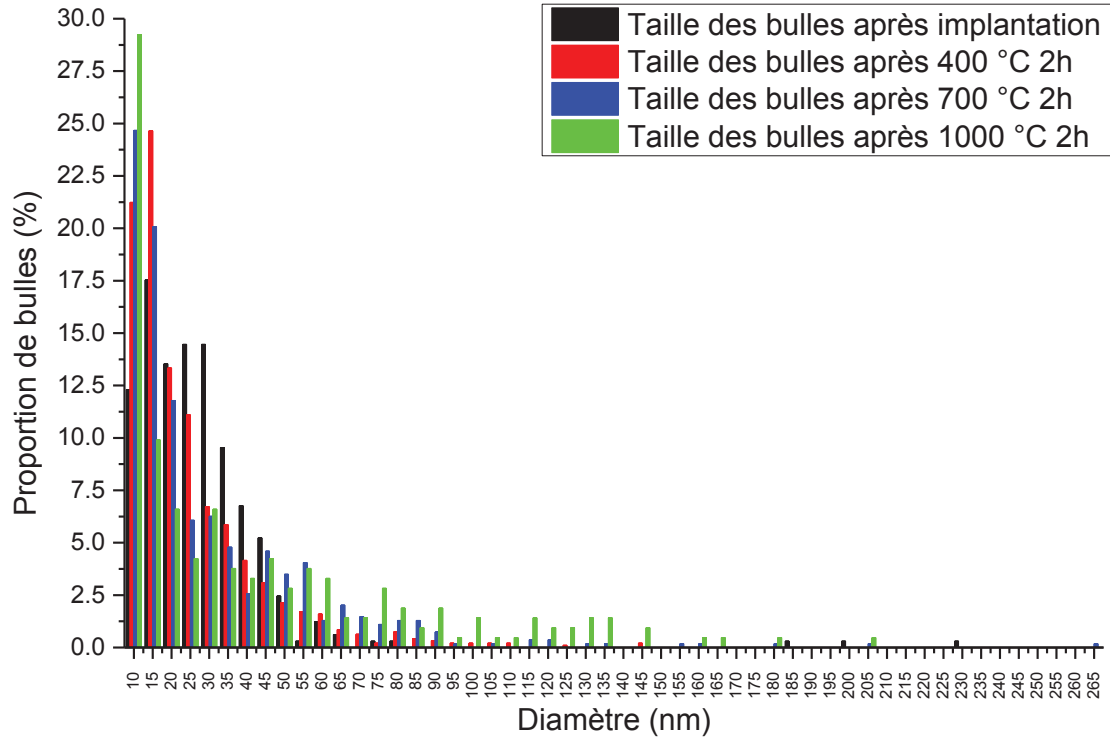


Fig. 4.13 : Histogramme de la répartition de la taille des bulles en fonction du traitement thermique.

Traitement thermique	Taille des bulles	Ecart type	Excentricité	Ecart type
Tel qu'implanté	$(23,0 \pm 2,0) \text{ nm}$	21,4 nm	$0,73 \pm 0,02$	0,19
400 °C	$(25,1 \pm 2,0) \text{ nm}$	20,0 nm	$0,65 \pm 0,02$	0,19
700 °C	$(27,8 \pm 2,0) \text{ nm}$	27,5 nm	$0,62 \pm 0,02$	0,18
1000 °C	$(39,3 \pm 2,0) \text{ nm}$	23,4 nm	$0,70 \pm 0,02$	0,21

 Tableau 4.2 : Résumé des différents paramètres mesurés pour les bulles de xénon dans l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} après les différents recuits.

La figure 4.14 présente la distribution angulaire des bulles en fonction de la température, un angle de 0° indiquant une bulle dont le grand axe est parallèle à la surface de l'échantillon. Les bulles de xénon tendent ainsi à s'orienter perpendiculairement à la surface lorsque la température augmente. La présence d'ilots de SiC situés aux abords de la surface conduit très probablement à des contraintes stériques qui contribuent à l'allongement des bulles situées entre ces ilots (Fig. 4.9 a), b) et c)). Cet allongement n'est plus perceptible à 1000 °C, ce qui se traduit par une moindre population aux angles proches de 90° .

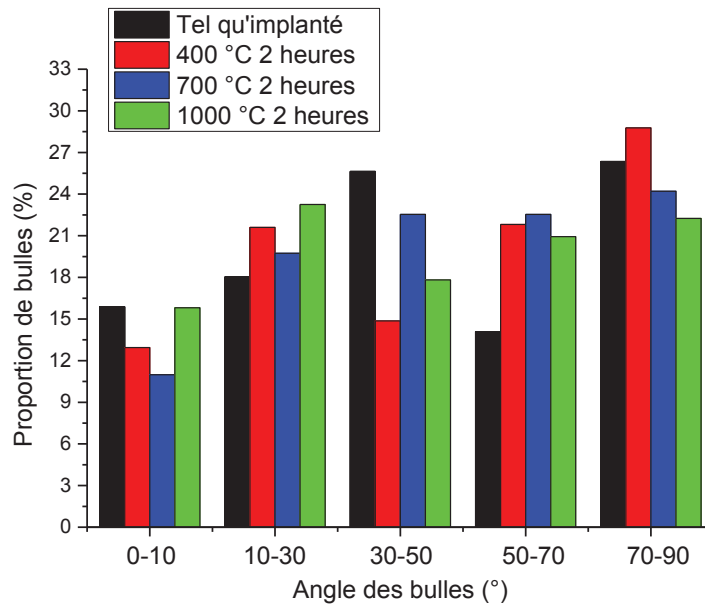


Fig. 4.14 : Distribution de l'orientation des bulles par rapport à la surface de l'échantillon pour les différents traitements thermiques.

2.2. Evolution de la composition chimique

2.2.1. Distribution des éléments dans la zone irradiée

Les cartographies en STEM-EDX (Fig. 4.15, 4.16 et 4.17) réalisées après les traitements thermiques montrent que la distribution des éléments dans la bande implantée est globalement inchangée par rapport à l'échantillon tel qu'implanté. Le xénon est toujours présent dans les ilots de SiC jusqu'à 1000 °C. Cela confirme ce qui était déjà pressenti sur la figure 4.11, à savoir que le SiC amorphe présente une bonne capacité de rétention du xénon à haute température. A noter que les ilots SiC restent amorphes après recuit à 1000 °C, aucune recristallisation n'ayant été observée en SAED. Par comparaison, les zones oxydées contiennent moins de bulles et la plupart des cavités observées sont vides, notamment à 1000 °C (Fig. 4.17). On peut donc en conclure que le xénon contenu initialement dans la phase SiO₂ amorphe a été massivement relâché.

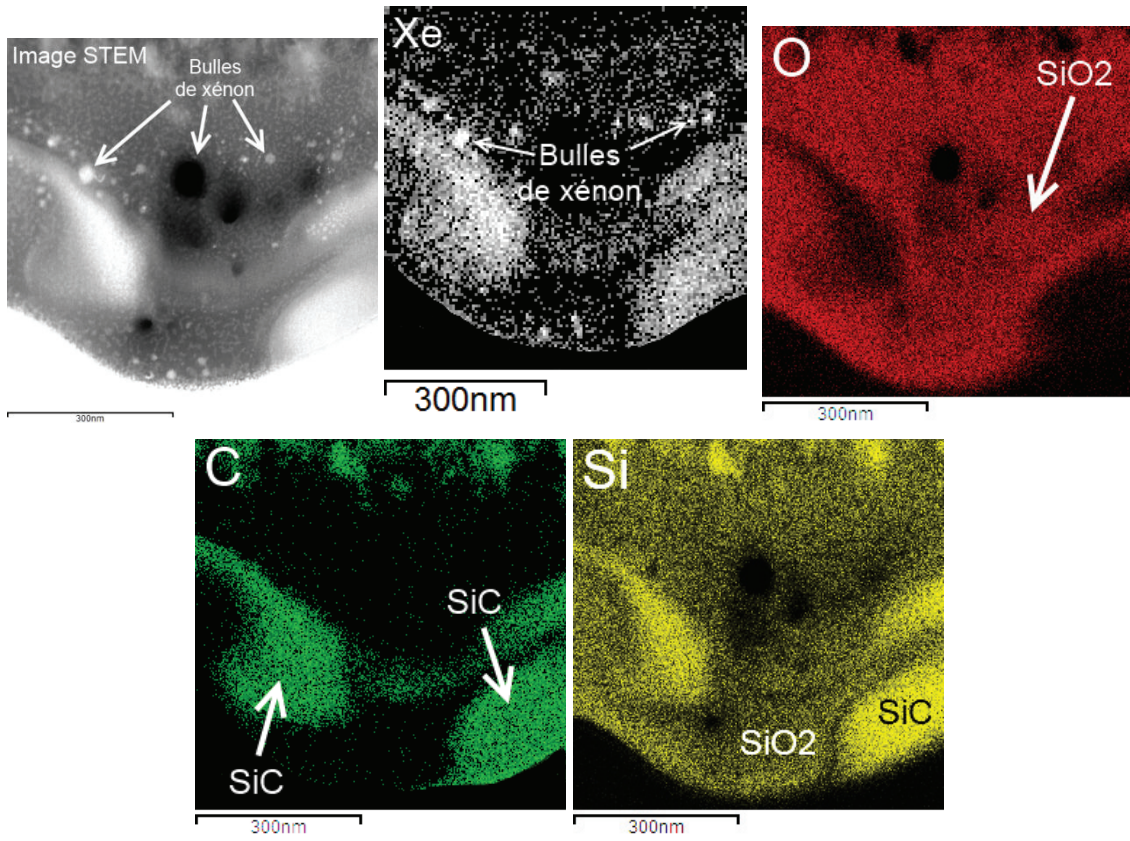


Fig. 4.15 : Image STEM et cartographies en xénon, oxygène, silicium et carbone associées pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} en xénon après le traitement thermique à 400 °C.

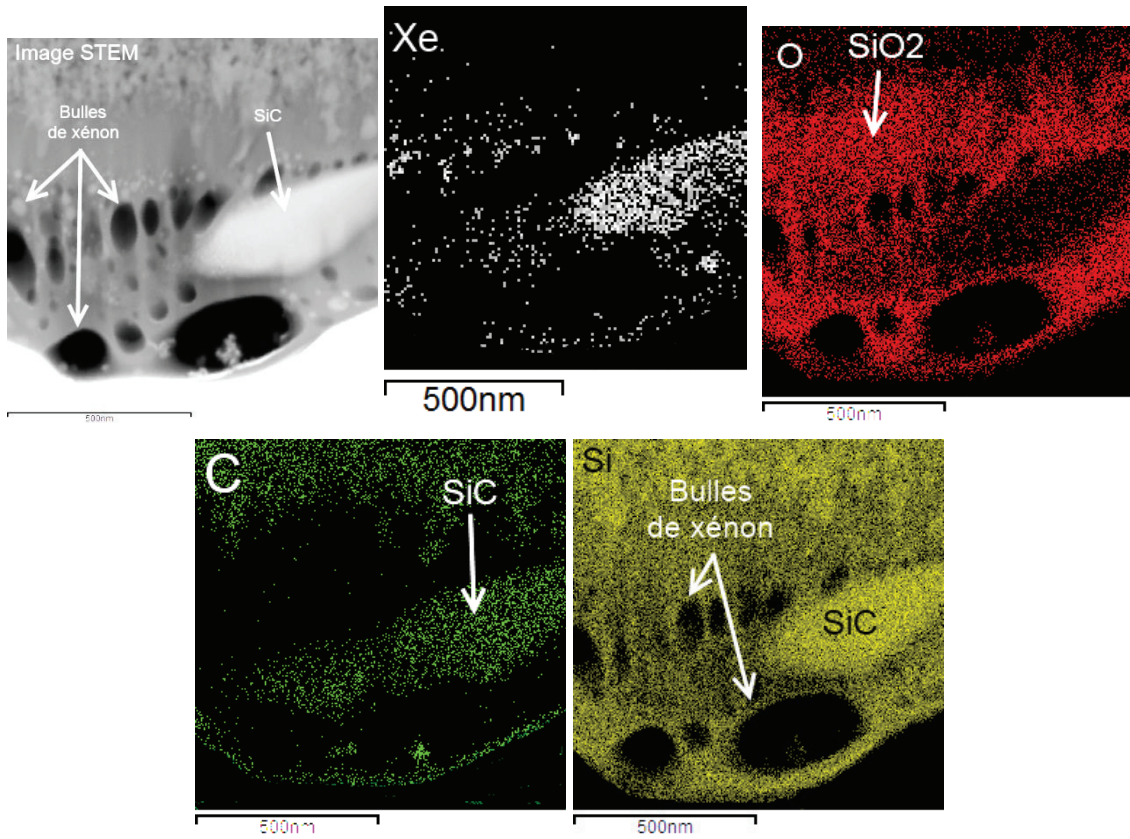


Fig. 4.16 : Image STEM et cartographies en xénon, oxygène, silicium et carbone associées pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} en xénon après le traitement thermique à 700 °C.

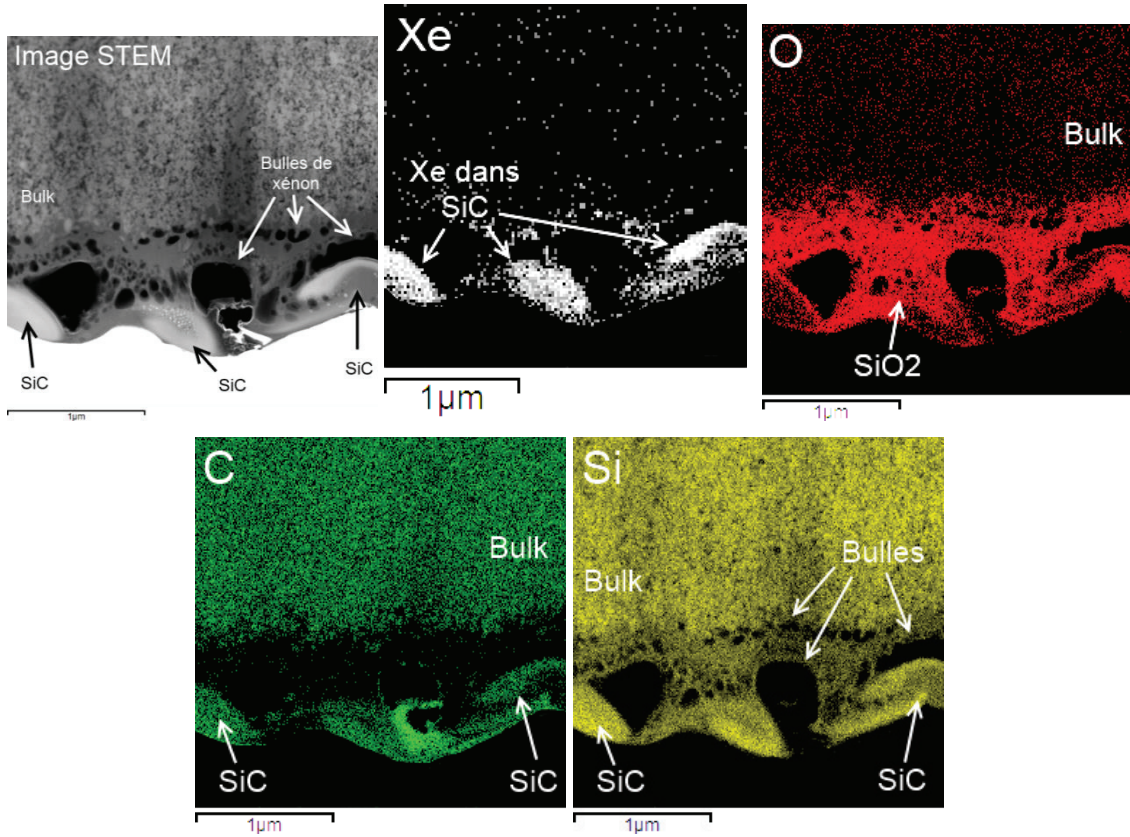


Fig. 4.17 : Image STEM et cartographies en xénon, oxygène, silicium et carbone associées pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} en xénon après le traitement thermique à 1000 °C

2.2.2. Profils en profondeur

2.2.2.1. Carbone, silicium et oxygène

Les profils en carbone, silicium et oxygène obtenus par RBS/NBS après les traitements thermiques sont présentés sur la figure 4.18. Comme pour l'échantillon à Φ_1^{Xe} , seules les analyses à 400 °C et à 700 °C ont pu être réalisées en raison des pannes survenues sur l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL. Pour le recuit à 1000 °C, seule la quantité totale de xénon a pu être déterminée. Rappelons également que l'échelle en profondeur a été obtenue en considérant la densité de SiO_2 ($\rho_{SiO_2} = 2,2$) comme étant celle de la zone implantée en première approximation.

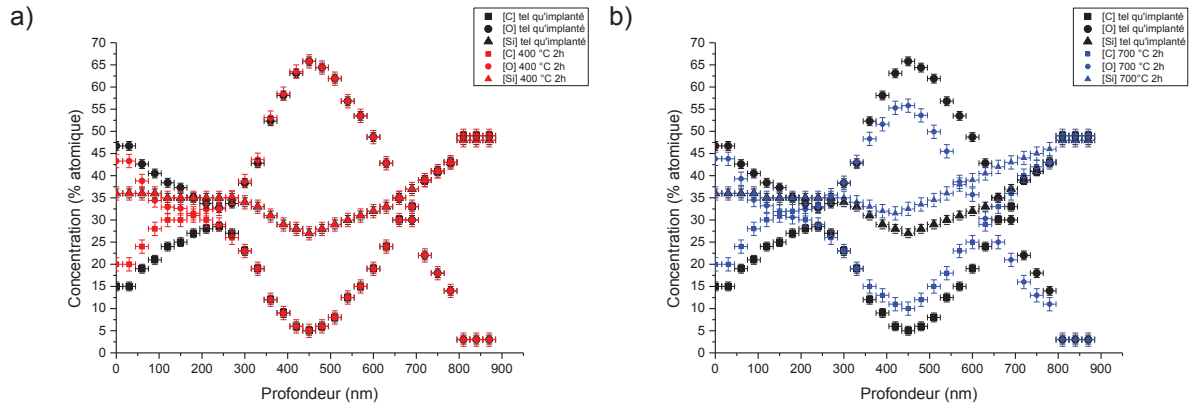


Fig. 4.18 : Profils en silicium, carbone et oxygène tel qu'implanté et après le traitement thermique à 400 °C (a)) et à 700 °C (b)) pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} .

Aucune différence notable n'est relevée entre les profils de l'échantillon tel qu'implanté et ceux obtenus après recuit à 400 °C (superposition des symboles rouges et noir de la figure 4.18 a)). Seule une légère diminution du taux d'oxygène en surface est visible. Après recuit à 700 °C (en bleu sur la figure 4.18 b)), une diminution de la quantité d'oxygène est visible sur toute la profondeur concernée par l'implantation. A 450 nm, la quantité d'oxygène n'est plus que de 55% contre près de 66% juste après implantation. Cette baisse de la teneur en oxygène est corrélée avec une hausse du taux de carbone et de silicium dans la zone implantée (250 nm < x < 650 nm).

2.2.2.2. Profils en xénon

L'évolution avec la température des profils en xénon mesurés par RBS est présentée sur la figure 4.19.

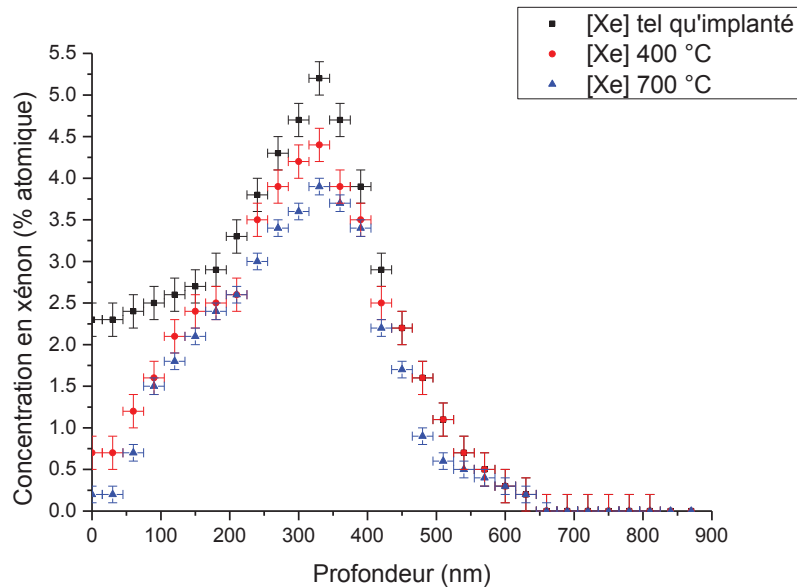


Fig. 4.19 : Profils en xénon pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} après implantation (en noir) et après les recuits à 400 °C et 700 °C (respectivement en rouge et en bleu).

Un relâchement du xénon est observé après les différents recuits, ce qui est en bon accord avec ce qui a été pressenti au regard des cartographies en STEM-EDX des figures 4.15 et 4.16. Ce relâchement intervient principalement sur la première partie du profil ($0 \text{ nm} < x < 400 \text{ nm}$). L'épaulement présent en surface ($0 \text{ nm} < x < 200 \text{ nm}$) a fortement diminué. En corrélant cela avec les observations faites en STEM-EDX, on peut raisonnablement affirmer que le xénon est relâché par SiO_2 et non par SiC .

Le tableau 4.3 présente les différentes fluences de xénon mesurées après chaque traitement thermique. On constate que près d'un tiers du xénon a été relâché après recuit à 700 °C . Un relâchement très important ($\approx 75\%$) a lieu à 1000 °C .

Température	Fluence mesurée	Relâchement
Tel qu'implanté	$(1,09 \pm 0,09) \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	-
400 °C	$(0,91 \pm 0,07) \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$16,5\% \pm 12\%$
700 °C	$(0,78 \pm 0,04) \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$29\% \pm 8\%$
1000 °C	$(0,27 \pm 0,06) \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$75\% \pm 8\%$

Tableau 4.3 : Fluences en xénon mesurées pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} après les différents traitements thermiques.

Bibliographie chapitre 4

- [1]: G. Veliša, A. Debelle, L. Thomé, S. Mylonas, L. Vincent, A. Boulle, J. Jagielski, D. Pantelica, *Journal of Nuclear Materials*, 451 (2014) 14.
- [2] : D. Gosset, A. Audren, Y. Leconte, L. Thomé, I. Monnet, N. Herlin-Boime, *Progress in Nuclear Energy*, 57 (2012) 52.

Chapitre 5 : Irradiations en hélium à température ambiante

Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats obtenus sur les échantillons irradiés avec de l'hélium 3 de 30 keV et à température ambiante. Trois fluences ont été étudiées : $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ et $1.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$, respectivement nommées Φ_1^{He} , Φ_2^{He} et Φ_3^{He} . Les fluences Φ_1^{He} et Φ_2^{He} sont similaires à Φ_1^{Xe} et Φ_2^{Xe} et conduisent théoriquement à des concentrations au maximum du profil d'implantation de l'ordre de 0,54% atomique et 9,74% atomique respectivement. Une troisième fluence Φ_3^{He} ($[\text{He}]_{\text{max}} = 51,89\%$ atomique) a été mise en œuvre afin d'observer les phénomènes qui se produisent à très haute concentration et notamment la formation/coalescence de bulles. Comme pour les chapitres précédents, l'exposé des résultats comportera deux parties : tout d'abord, les modifications morphologiques, structurales et microstructurales des échantillons seront présentées. La détermination de la composition chimique, ainsi que le dosage de l'hélium 3 par les analyses par faisceau d'ions seront détaillés dans une seconde partie. Les résultats obtenus ici seront comparés dans le chapitre 6 à ceux obtenus au chapitre 3 pour le xénon à des fluences similaires.

Table des matières chapitre 5

1) Evolutions morphologiques et structurales	170
2) Evolution de la composition chimique.....	176
2.1. Cartographies élémentaires	176
2.2. Profils élémentaires	179
2.2.1. Profils en silicium, carbone et oxygène.....	179
2.2.2. Profils en hélium	182
2.2.2.1. Profils déduits de la déplétion en silicium et en carbone.....	182
2.2.2.2. Dosage de l'hélium par NRA	186
Bibliographie chapitre 5	188

1) Evolutions morphologiques et structurales

La surface des échantillons après irradiation a été observée en MEB. Ces images sont présentées sur la figure 5.1.

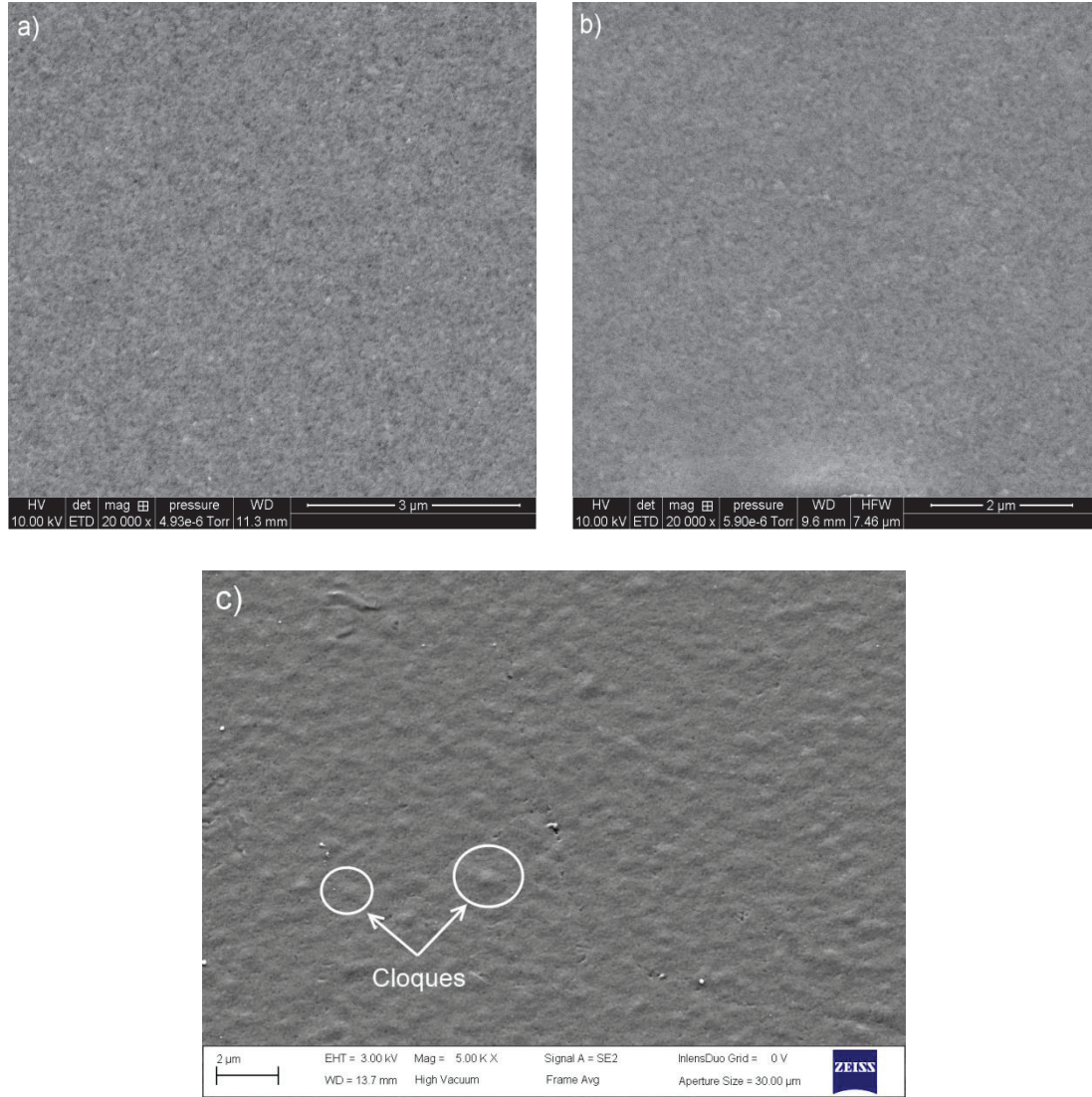


Fig. 5.1 : Images MEB de la surface des échantillons irradiés à :a) Φ_1^{He} , b) Φ_2^{He} et c) Φ_3^{He} .

La morphologie de surface n'est pas visiblement modifiée par les irradiations à Φ_1^{He} et Φ_2^{He} . Dans le cas de l'irradiation à la plus haute fluence (Φ_3^{He}), la surface de l'échantillon présente des cloques d'environ 1 μm de diamètre.

Des lames minces ont été prélevées par FIB sur ces échantillons et les clichés MET de ces prélèvements sont présentés sur la figure 5.2.

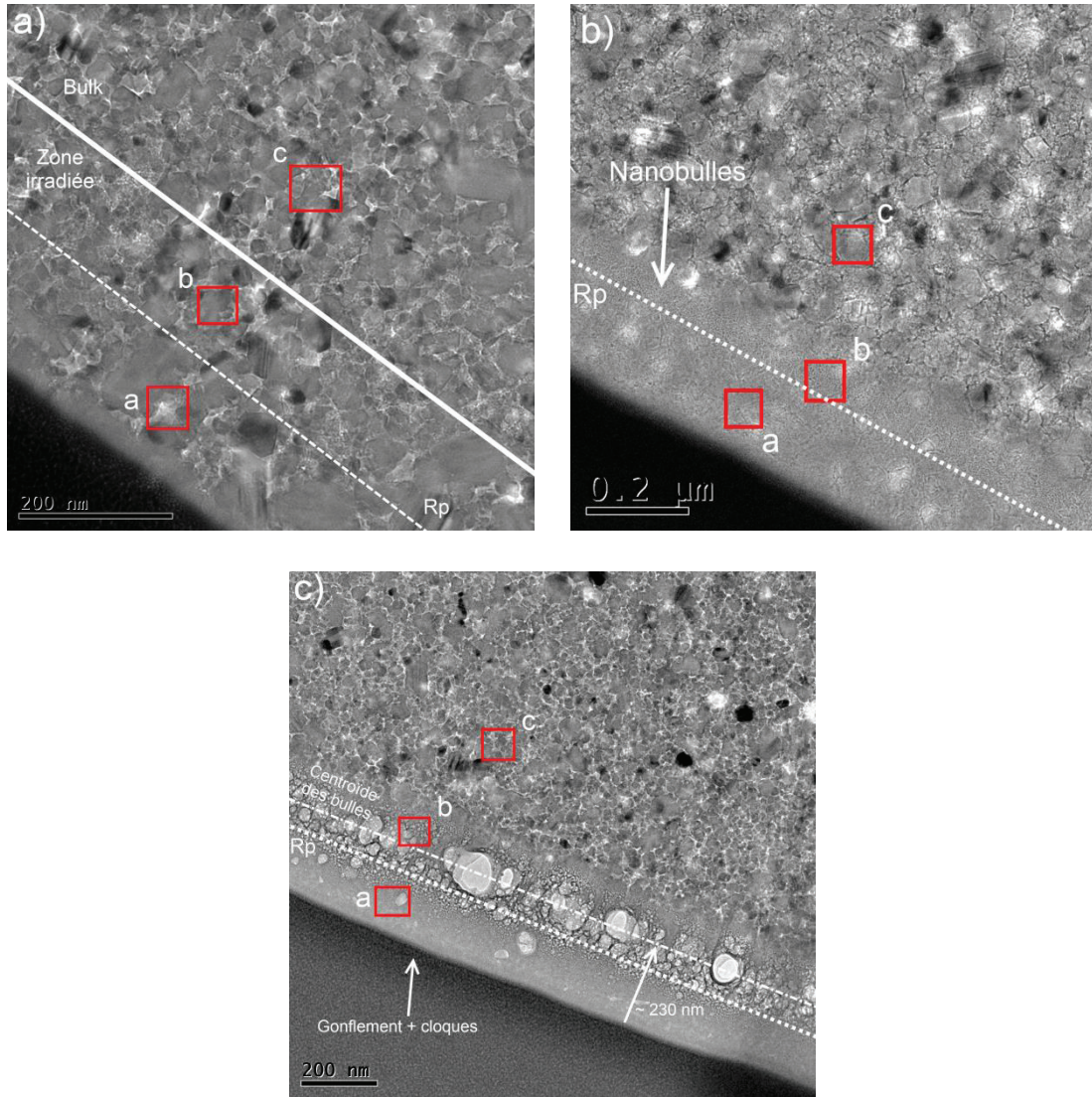


Fig. 5.2 : Images MET des échantillons irradiés à a) Φ_1^{He} , b) Φ_2^{He} et c) Φ_3^{He} . Les zones indiquées (carrés rouges) correspondent aux zones analysées en diffraction SAED.

Pour l'échantillon irradié à faible fluence (Fig. 5.2 a)), la zone irradiée présente une morphologie similaire à la zone non irradiée. Les grains de SiC sont bien visibles et le caractère cristallin de la zone ayant subi l'irradiation est confirmé par SAED (Fig. 5.3). On note néanmoins sur le cliché de diffraction de la figure 5.3 a) la présence d'un halo en plus des taches de diffraction, indiquant un certain degré de désordre dans les 130 premiers nanomètres. Ce résultat n'est pas inattendu puisque le seuil d'amorphisation du SiC à température ambiante n'est pas atteint mais approché à Φ_1^{He} ($\text{dpa}_{\text{max}} = 0,2 \text{ dpa}$ pour un seuil d'amorphisation de $0,3 \text{ dpa}$ [1]).

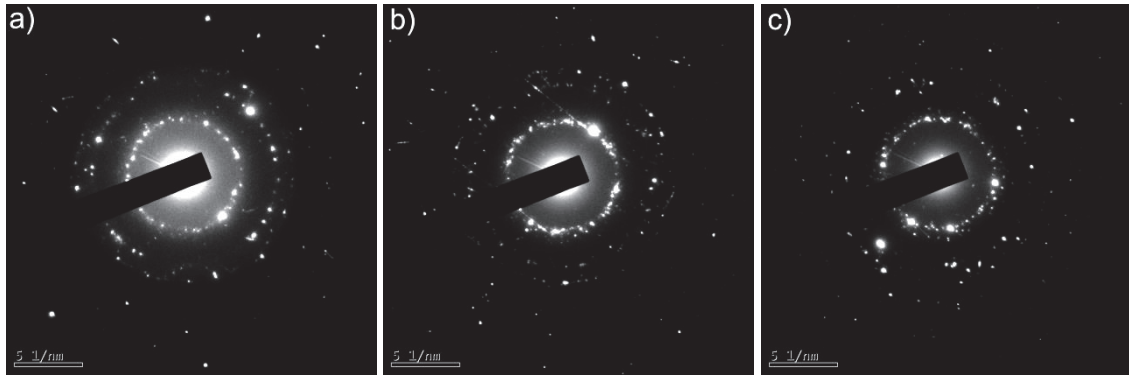


Fig. 5.3 : Clichés de diffraction de l'échantillon irradié en hélium à Φ_1^{He} . Les différents clichés correspondent aux zones repérées sur la figure 5.2 a).

Pour l'échantillon irradié à Φ_2^{He} (Fig. 5.2 b)), la zone endommagée est clairement visible puisque l'on relève la présence d'une bande dans laquelle les joints de grains ne sont plus distinguables. Cette bande irradiée concerne une épaisseur d'environ 250 nm. Des clichés à plus fort grandissement ont été réalisés en MET et STEM (Fig. 5.4). A une profondeur proche du Rp, on distingue la présence de nanobulles sous la forme de points blancs dans les images MET ou sombres sur les clichés STEM. Le seuil de formation de bulles est donc atteint pour la fluence Φ_2^{He} , ce qui est en accord avec les valeurs trouvées dans la bibliographie (comprises entre 1,7% atomique et 8% atomique) [1]. Des zones à faible densité correspondant aux phases de carbone libre sont toujours visibles de part et d'autre du Rp

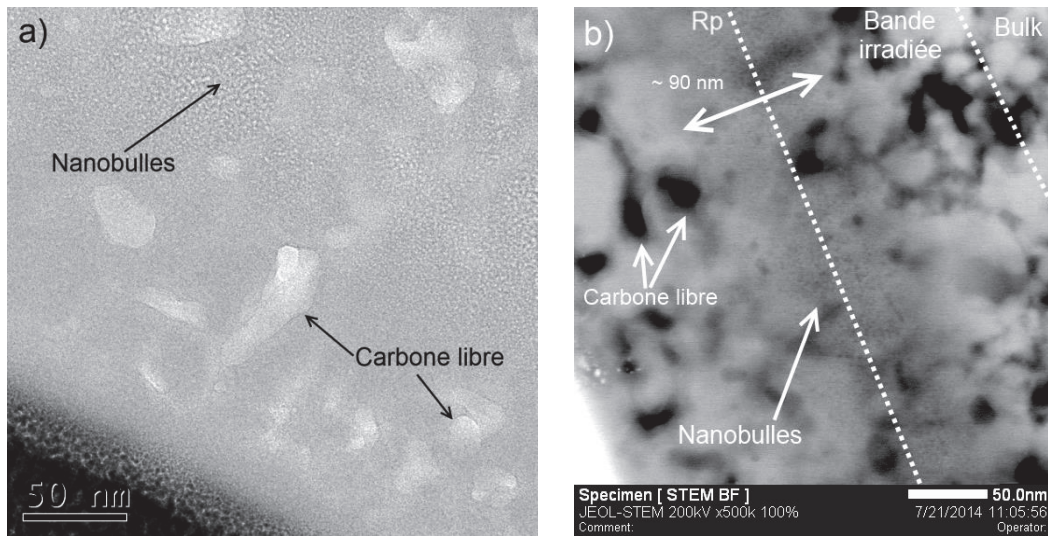


Fig. 5.4 : Images MET (a)) et STEM (b) de la bande irradiée de l'échantillon à Φ_2^{He} .

Des analyses SAED ont été réalisées et les diffractogrammes obtenus sont présentés dans la figure 5.5. Les diffractogrammes a) et b) de la figure 5.5 montrent que la zone irradiée est complètement amorphe ($\text{dpa}_{\text{max}} = 4 \text{ dpa}$).

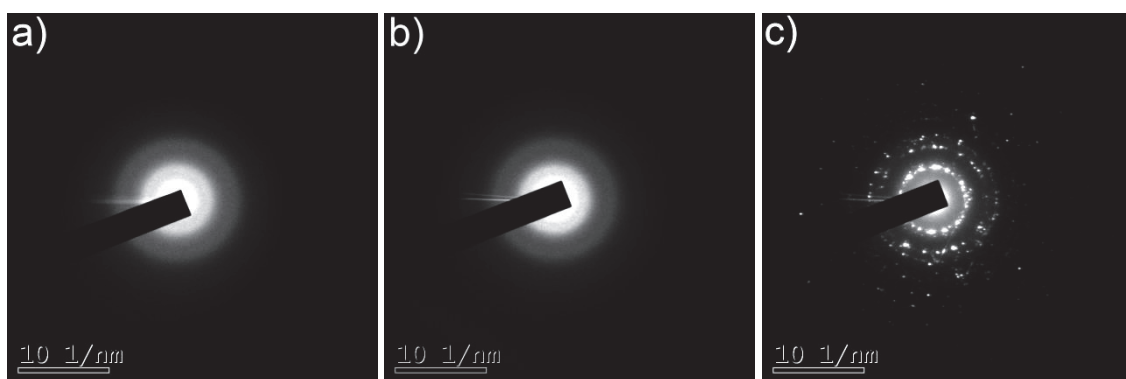


Fig. 5.5 : Clichés de diffraction de l'échantillon irradié en hélium à Φ_2^{He} . Les différents clichés correspondent aux zones repérées sur la figure 5.2 b).

A Φ_3^{He} (Fig. 5.2 c)), la zone irradiée comporte de nombreuses bulles dont le diamètre varie de quelques nanomètres à près de 100 nm pour les plus grosses. Les bulles sont présentes sur une épaisseur de 200 nm et la distance moyenne (centroïde moyen) à la surface est de 230 nm, soit environ 70 nm de plus que le Rp théorique. Ce décalage s'explique par le fait que la présence de bulles d'hélium en profondeur modifie le parcours des ions hélium durant l'irradiation à haute fluence. Ces bulles génèrent également un gonflement de la surface pouvant aller jusqu'à 100 nm au sommet des cloques, comme indiqué sur le cliché MET de la figure 5.6.

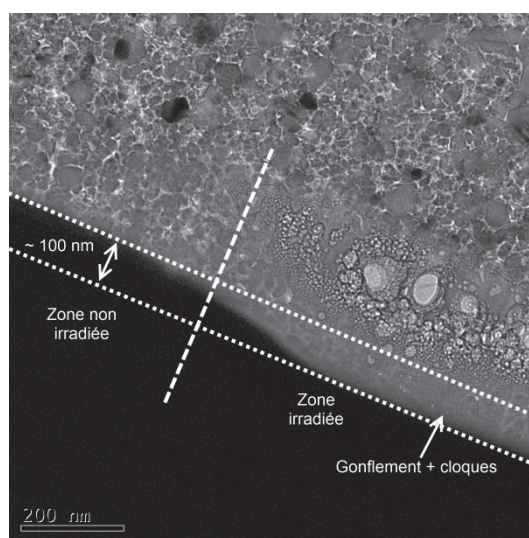


Fig. 5.6 : Image MET de la limite entre une zone non irradiée et une zone irradiée à Φ_3^{He} .

L'analyse en STEM (Fig. 5.7) de l'échantillon Φ_3^{He} permet de visualiser les bulles avec un contraste différent. La majorité de ces bulles semble sphérique. Comme à Φ_2^{He} , on remarque que les zones de carbone libre présentes initialement après irradiation sont toujours visibles aux abords de la surface. L'effet de mixing chimique n'est donc pas total.

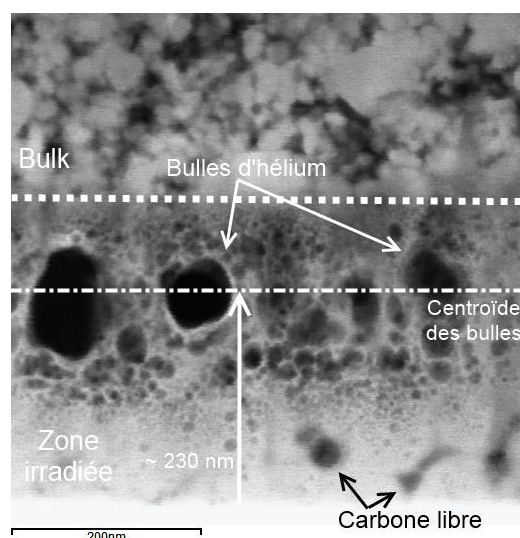


Fig. 5.7 : Image STEM de la zone irradiée de l'échantillon à Φ_3^{He} .

Les diffractogrammes de la figure 5.8 indiquent que la zone irradiée est totalement amorphe.

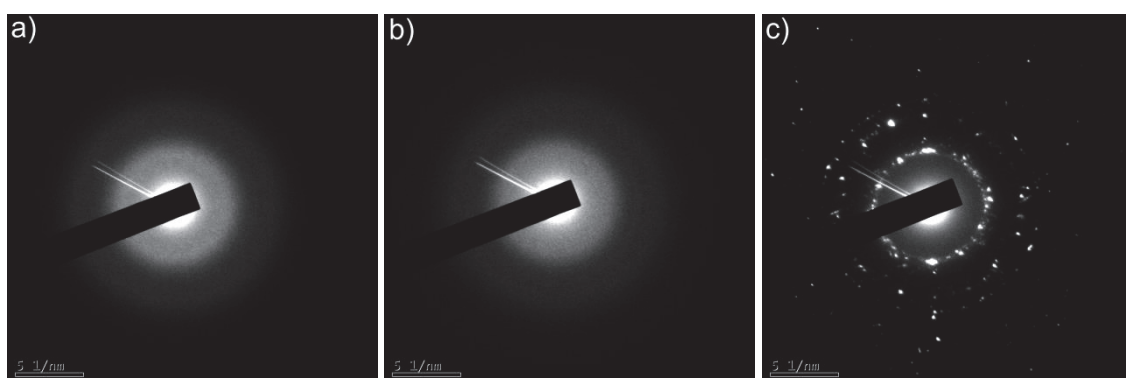


Fig. 5.8 : Clichés de diffraction de l'échantillon irradié en hélium à Φ_3^{He} . Les différents clichés correspondent aux zones repérées sur la figure 5.2 c).

La distribution des bulles a été analysée par segmentation à l'aide du logiciel Image J. La figure 5.9 présente une zone d'analyse ainsi que l'image binaire correspondante.

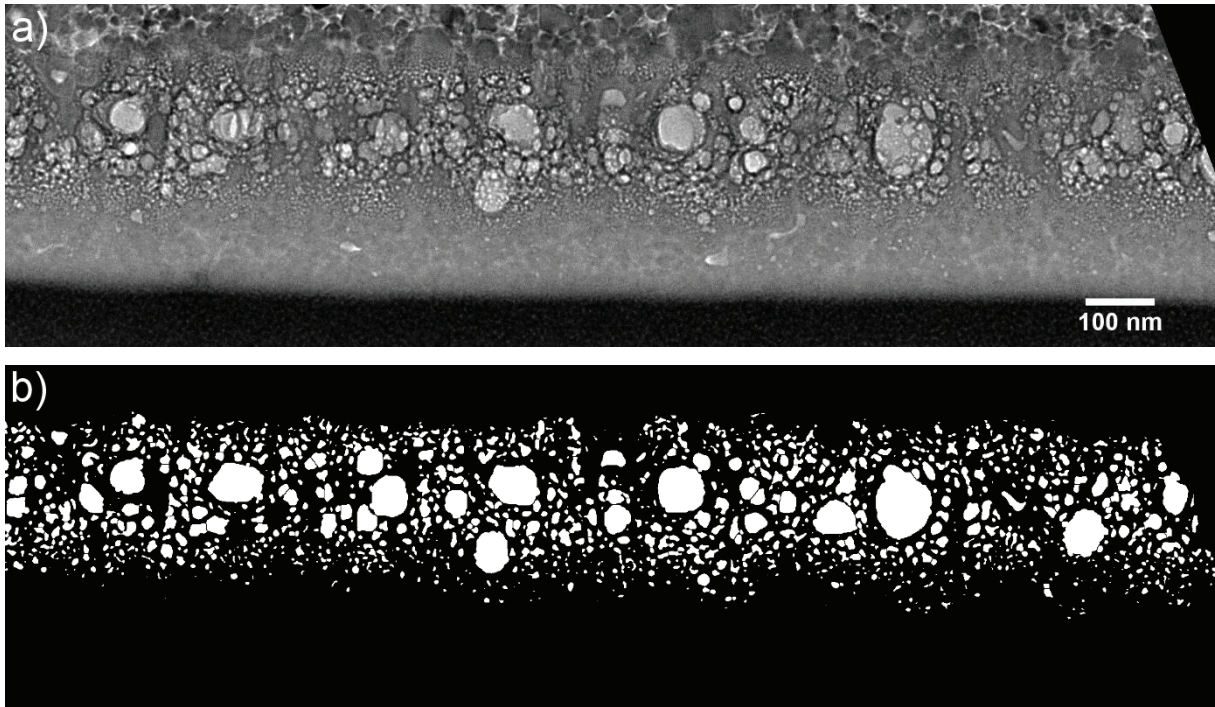


Fig. 5.9 : Traitement d'image effectué sur l'échantillon Φ_3^{He} avec le logiciel Image J. a) Image MET de l'échantillon irradié à Φ_3^{He} , b) image binaire présentant les bulles extraites de l'image par le logiciel.

La mesure de la taille de bulles ainsi que de l'excentricité est assez difficile dans ce cas en raison de la forte superposition des bulles dans l'épaisseur de la lame. L'histogramme de la figure 5.10 présente la répartition de la taille des bulles. Ces dernières présentent une taille moyenne de $9,2 \pm 2,5$ nm avec un écart type de 9,3 nm. Cet écart type traduit une grande variabilité de la taille des bulles ainsi que l'effet de superposition de ces bulles. De plus, le logiciel Image J prend difficilement en compte les bulles inférieures à 1 nm. La taille moyenne des bulles est donc sûrement surestimée ici. Aucune valeur d'excentricité n'est donnée pour cette analyse, mais il apparaît sur la figure 5.9 b) que les bulles semblent relativement sphériques.

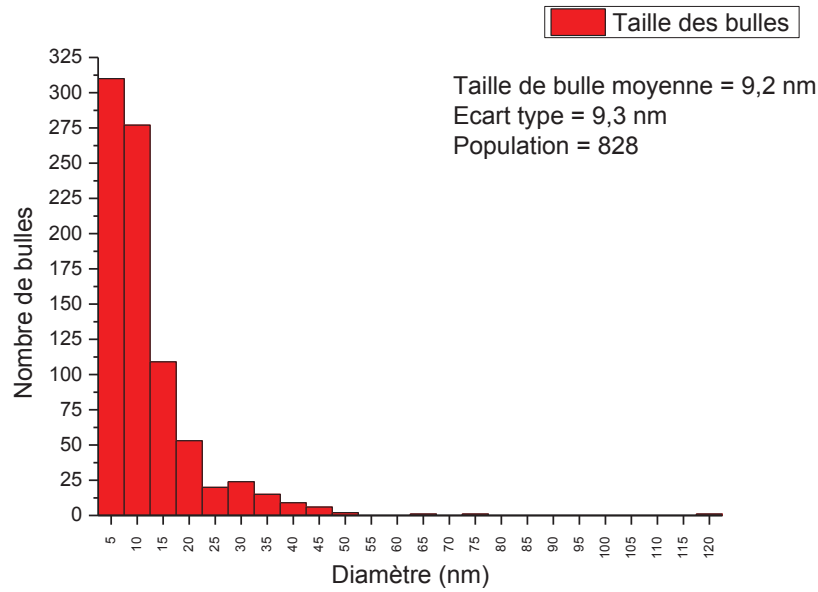


Fig. 5.10 : Histogramme de la distribution de la taille des bulles pour l'échantillon à Φ_3^{He} .

2) Evolution de la composition chimique

2.1. Cartographies élémentaires

Les cartographies élémentaires réalisées par STEM-EDX sont présentées dans les figures 5.11 (Φ_1^{He}), 5.12 (Φ_2^{He}) et 5.13 (Φ_3^{He}). Contrairement au xénon, l'hélium ne peut pas être détecté par EDX. Ainsi seules les cartographies en silicium, carbone et oxygène sont présentées ici. Les zones présentant une forte concentration en hélium (ou des bulles/cavités) peuvent néanmoins être identifiées par une diminution de l'intensité des autres signaux.

Dans le cas de l'échantillon implanté à faible fluence, aucune modification de la composition n'apparaît sur les différentes cartographies EDX (Fig. 5.11). Seule une légère oxydation en extrême surface est observée mais cette oxydation était déjà présente avant implantation.

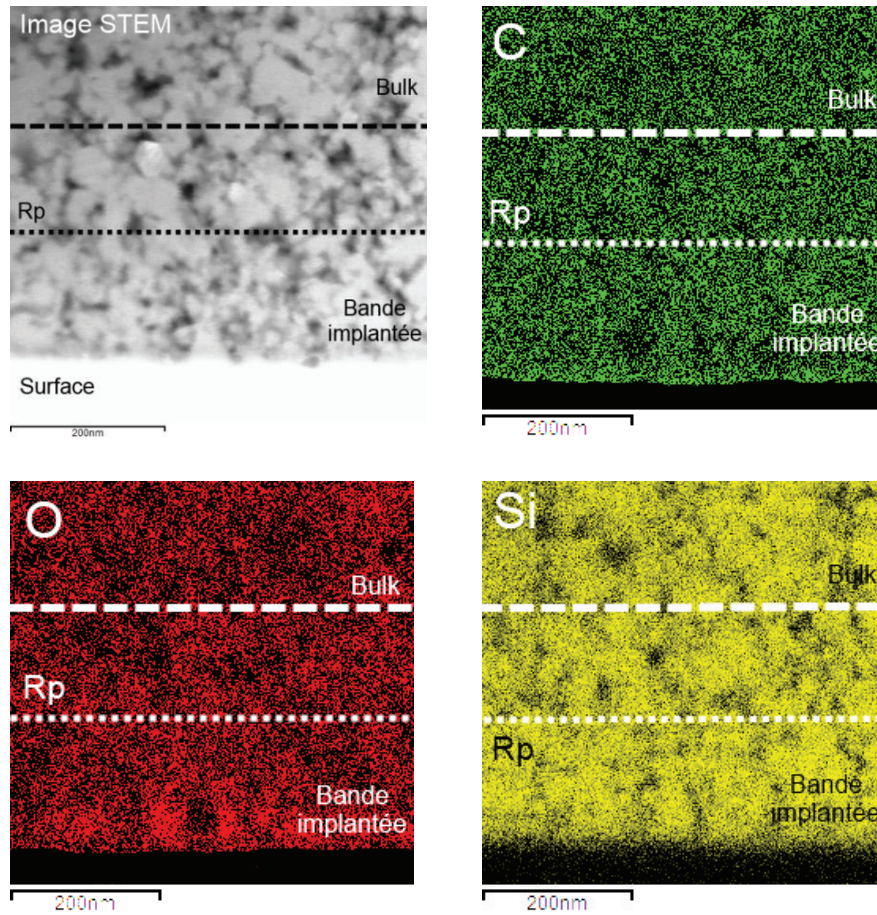


Fig. 5.11 : Image STEM et cartographies X associées en carbone, oxygène et silicium pour l'échantillon implanté à Φ_I^{He} .

Les cartographies de l'échantillon implanté à Φ_2^{He} (Fig. 5.12) indiquent une oxydation plus généralisée dans la zone implantée. L'oxygène est distribué de façon relativement homogène depuis la surface jusqu'à la frontière avec la zone non implantée. Cet enrichissement en oxygène est corrélé avec une légère diminution de la concentration en silicium par rapport au bulk.

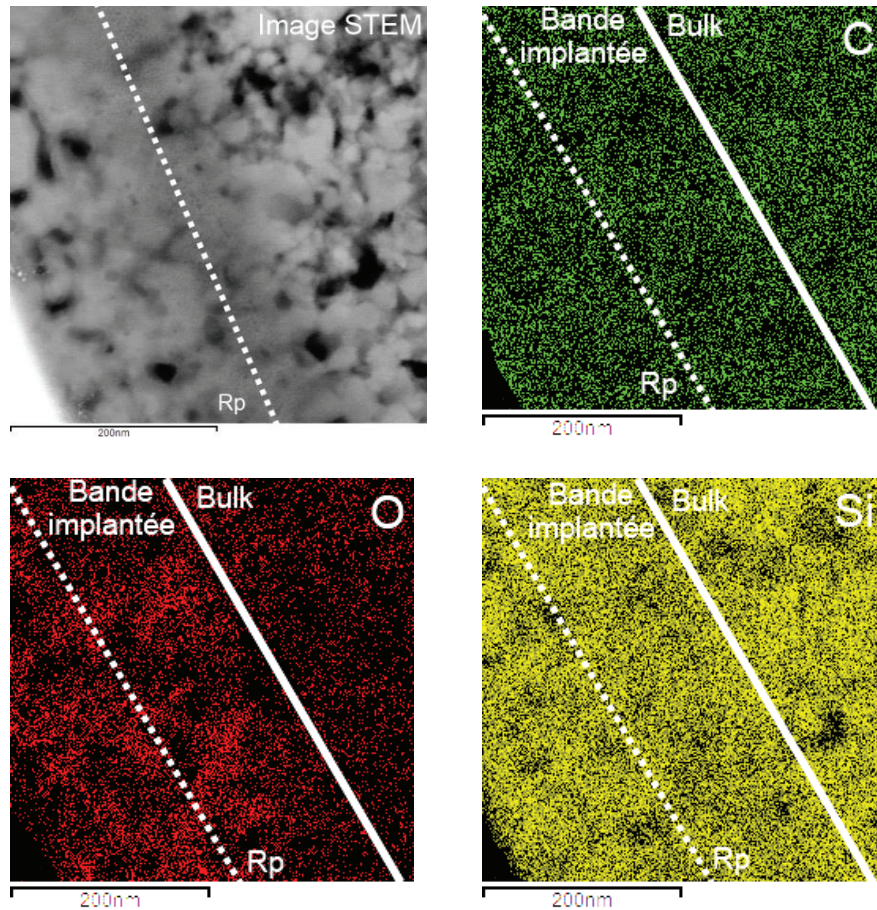


Fig. 5. 12 : Image STEM et cartographies X associées en carbone, oxygène et silicium pour l'échantillon implanté à Φ_2^{He} .

Pour l'échantillon implanté à Φ_3^{He} (Fig. 5.13), une forte oxydation est observée dans l'ensemble de la zone implantée. Les bulles d'hélium/cavités sont clairement visibles en noir sur chacune des cartographies X de la figure 5.13. La zone implantée présente une bande déplétée en carbone, oxygène et silicium sur 200 nm du fait de la présence d'une forte concentration en hélium. Le centre de cette bande déplétée est situé à une profondeur de 230 nm environ, ce qui correspond au centroïde de la distribution des bulles. Dans les 100 premiers nanomètres sous la surface, le taux de silicium et de carbone semble proche de celui du bulk. Des zones contenant du carbone et du silicium et présentant une déplétion en oxygène peuvent être identifiées comme indiqué par les cercles sur la figure 5.13. Ceci indique que du SiC est toujours présent dans la zone implantée malgré l'oxydation.

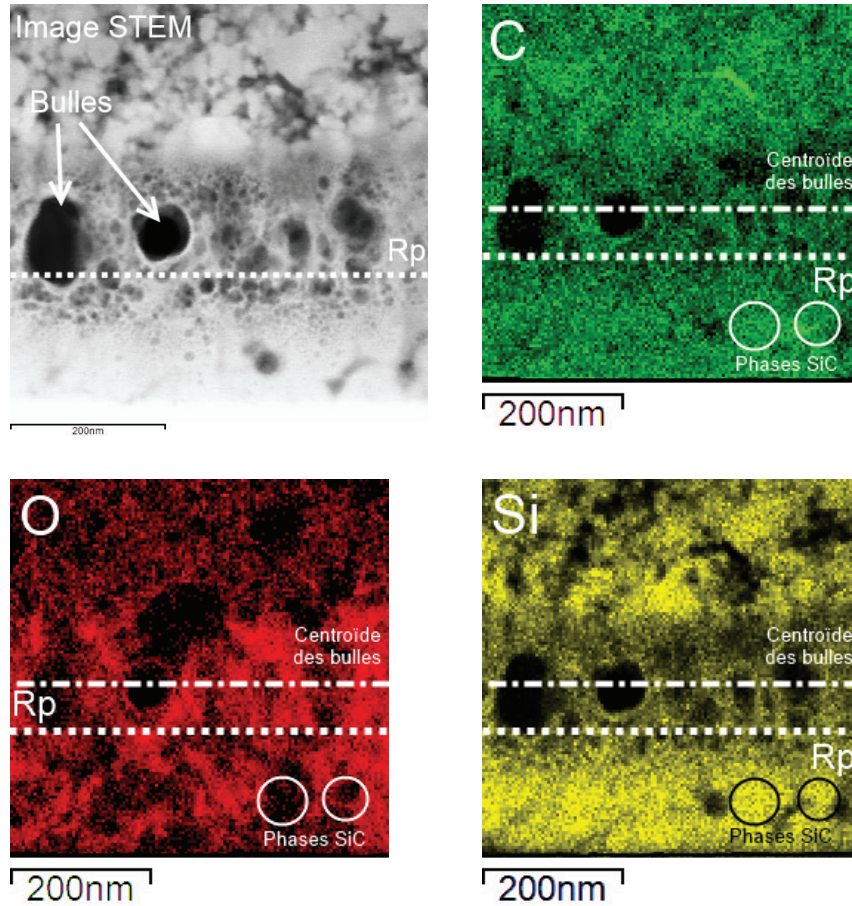


Fig. 5.13 : Image STEM et cartographies X associées en carbone, oxygène et silicium pour l'échantillon implanté à Φ_3^{He} .

2.2. Profils élémentaires

2.2.1. Profils en silicium, carbone et oxygène

L'évolution des profils en concentration sur les premiers micromètres a été suivie par RBS (silicium) et NBS (carbone et oxygène). La composition de l'échantillon implanté à Φ_1^{He} n'ayant pas varié par rapport à l'échantillon vierge, les profils ne sont pas montrés ici. Les profils en profondeur pour les échantillons implantés à Φ_2^{He} et Φ_3^{He} sont donnés respectivement sur les figures 5.14 et 5.15.

L'analyse de l'échantillon implanté à Φ_2^{He} (Fig. 5.14 a)) confirme l'oxydation notable de la zone irradiée. Un taux d'oxygène compris entre 10% atomique et 25% atomique est déterminé entre la surface et une profondeur de $1700 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Ce taux correspond à la coexistence de phases SiO_2 et SiC dans la zone implantée comme indiqué auparavant. Ce taux élevé d'oxygène est bien corrélé avec une diminution de la teneur en carbone (≈ 30 à 47% at.) et en silicium (≈ 40 à 47% at.) sur la même épaisseur.

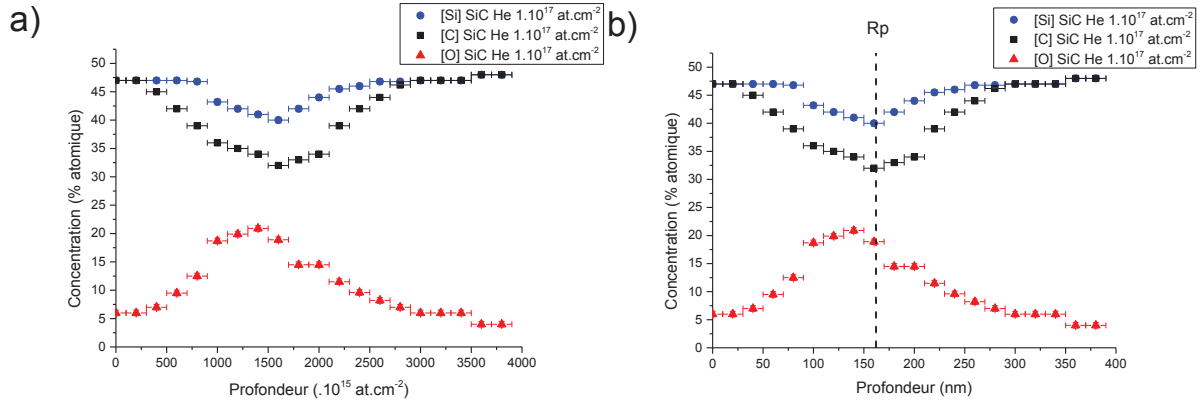


Fig. 5.14 : Profils expérimentaux en carbone, en silicium et en oxygène pour l'échantillon implanté à Φ_2^{He} . a) échelle en at.cm^{-2} et b) échelle en nm obtenue en considérant la densité de SiC.

Après irradiation à haute fluence, la densité de la zone implantée est incertaine. A titre indicatif, les profils représentés en fonction d'une échelle en nanomètre sont donnés sur la figure 5.14 b) en considérant $\rho_{\text{SiC}} = 3,21$ comme étant la densité de la zone irradiée en première approximation. Si l'on se réfère à la figure 5.4, le centroïde de la bande contenant des nanobulles est situé à une profondeur correspondant au R_p théorique (≈ 160 nm). Le minimum pour la concentration en silicium est aussi atteint pour une profondeur similaire, ce qui justifie cette approximation malgré la présence d'oxygène en forte concentration dans la bande implantée.

Pour l'échantillon implanté à Φ_3^{He} (Fig. 5.15), on distingue un creux dans le profil de silicium centré sur une profondeur de $1800 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Cette diminution du taux de silicium correspond à la déplétion en silicium vue sur les cartographies EDX de la figure 5.13. Le centre de cette déplétion est situé à une profondeur d'environ 230 nm. Il est ainsi possible de déterminer une densité moyenne de la zone implantée de $2,54 \pm 0,15$. La densité de la bande implantée est donc située entre celle du SiC ($\rho_{\text{SiC}} = 3,21$) et celle de SiO_2 ($\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2$). Cette densité est utilisée afin d'obtenir l'échelle en nanomètre de la figure 5.15 b). L'oxydation de la bande implantée est similaire à celle observée après l'implantation à Φ_2^{He} . On remarque aussi une déplétion en carbone plus importante à la profondeur de localisation des bulles. Cette observation confirme celle de la figure 5.13 où l'on peut identifier des zones correspondant à la phase SiC.

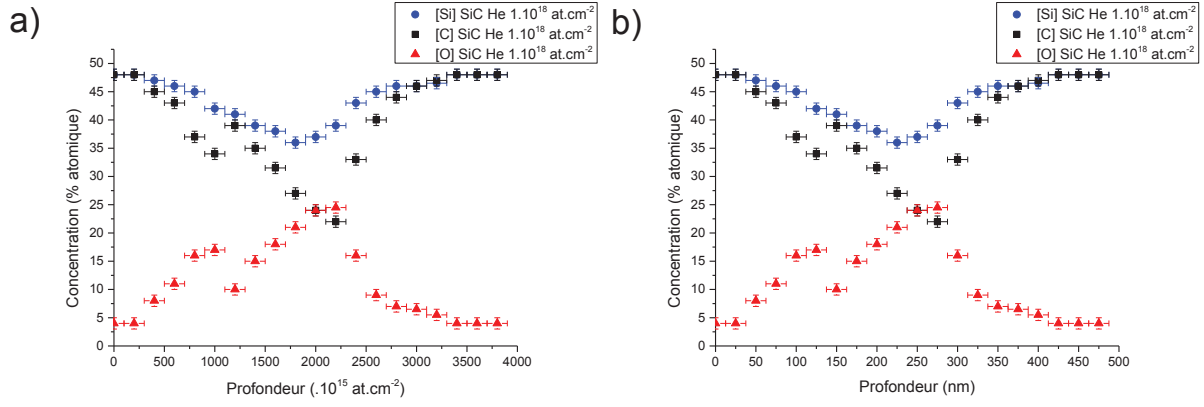


Fig. 5.15 : Profils expérimentaux en carbone, en silicium et en oxygène pour l'échantillon implanté à Φ_3^{He} . a) échelle en at.cm^{-2} et b) échelle en nm obtenue en considérant une densité moyenne de 2,54.

Sur la figure 5.16 est représentée la fluence d'oxygène mesurée dans les échantillons en fonction de la fluence d'hélium implantée. On remarque une forte augmentation de la quantité d'oxygène présente dans la bande implantée jusqu'à la fluence Φ_2^{He} . Pour une fluence Φ_3^{He} , la quantité d'oxygène augmente plus légèrement, ce qui peut être le signe d'une limite de captation d'oxygène sous irradiation dans nos conditions expérimentales. Les fluences totales d'oxygène mesurées pour chaque fluence sont résumées dans le tableau 5.1. A noter que la fluence indiquée pour l'implantation à Φ_1^{He} correspond à une limite de détection, puisqu'aucune modification de la composition chimique n'a pu être observée par RBS et NBS.

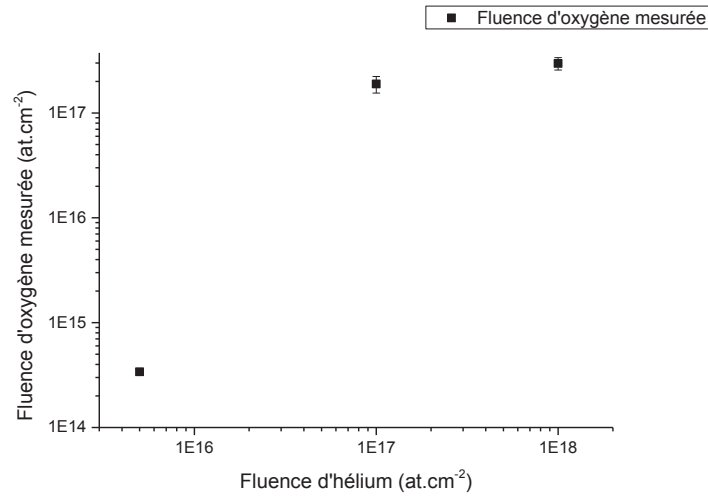


Fig. 5.16 : Fluence d'oxygène mesurée en fonction de la fluence d'hélium.

Fluence hélium	$5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	$1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$1.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$
Fluence d'oxygène mesurée	$< 3,40.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$ (limite de détection)	$(1,89 \pm 0,34) .10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$(2,97 \pm 0,40) .10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$

Tableau 5.1 : Fluence totale d'oxygène mesurée dans la bande implantée pour chaque fluence d'hélium.

2.2.2. Profils en hélium

Afin de déterminer les fluences d'hélium ainsi que les profils en profondeur associés, deux méthodes ont été mises en œuvre : une première méthode se base sur la déplétion observée sur les signaux du silicium (RBS) et du carbone (NBS). La seconde méthode est une mesure plus directe par NRA entre les deutons et l'hélium 3 implanté.

Remarque : Une troisième méthode de dosage par Mi-ERDA avec des ions carbone a aussi été utilisée. Cependant, les nombreuses pannes de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL n'ont pas permis de développer pleinement cette dernière technique, qui nécessite des hautes énergies et un faisceau de carbone. Le descriptif de cette dernière méthode ainsi que les premiers résultats obtenus sont donnés dans l'annexe B.

2.2.2.1. Profils déduits de la déplétion en silicium et en carbone

Dans le cas des échantillons implantés à haute fluence (Φ_2^{He} et Φ_3^{He}), l'implantation entraîne une diminution visible de l'intensité des signaux du silicium et du carbone à hauteur du R_p (Fig. 5.17). Cette déplétion peut être associée à la présence d'hélium sous forme dissoute ou sous formes de bulles. Il est intéressant de déduire des spectres RBS/NBS le profil associé à ces diminutions d'intensité.

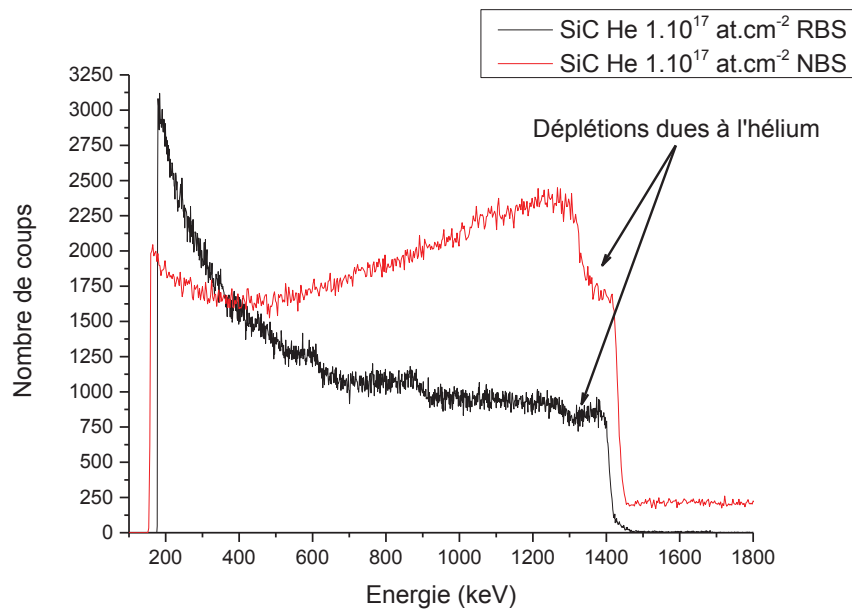


Fig. 5.17 : Spectres expérimentaux RBS et NBS pour l'échantillon implanté à Φ_2^{He} . Les déplétions dues à l'hélium sont clairement visibles.

Le profil d'hélium ainsi obtenu à Φ_2^{He} est présenté sur la figure 5.18. Ce profil est comparé au profil théorique en hélium calculé par le logiciel SRIM (en utilisant la densité de SiC comme densité

de la zone implantée). On constate un bon accord, avec notamment un R_p de $160 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$. La fluence expérimentale mesurée pour cet échantillon par cette méthode est de $(0,96 \pm 0,24) \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$, ce qui est en bon accord avec la fluence théorique.

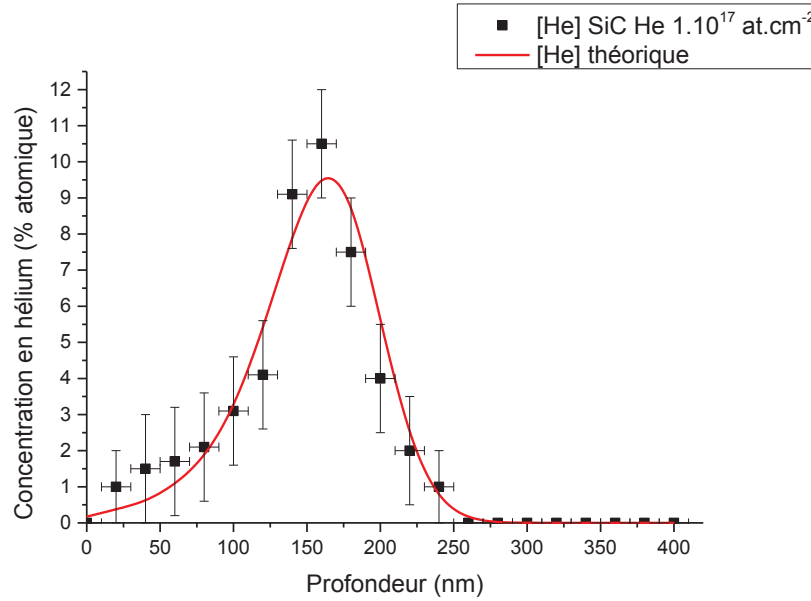


Fig. 5.18 : Profil expérimental en hélium déduit de la déplétion des signaux de carbone, silicium et oxygène pour l'échantillon implanté à Φ_2^{He} .

Le profil d'hélium obtenu est superposé à un cliché STEM sur la figure 5.19. On remarque que le maximum de ce profil correspond assez bien au centre de la bande contenant les bulles d'hélium. La bande de matière comportant des bulles présente une extension en profondeur d'environ 90 nm autour du R_p . L'intersection de cette bande avec le profil indique qu'en dessous de $(4 \pm 1,5)\%$ atomique, il n'y a plus de bulle visible. Cette valeur constitue donc un seuil potentiel de formation de bulles d'hélium dans le SiC pour nos conditions expérimentales. Ce seuil est en accord avec la bibliographie qui indique un seuil de formation de bulles autour de 4% atomique [1]. Le profil de dpa théorique est également indiqué sur la figure 5.19. La frontière entre la zone amorphe et le bulk permet de définir un seuil d'amorphisation d'environ 0,3 dpa pour nos conditions expérimentales. Cette valeur est en accord avec la valeur moyenne de 0,3 dpa trouvées dans la littérature [1, 2].

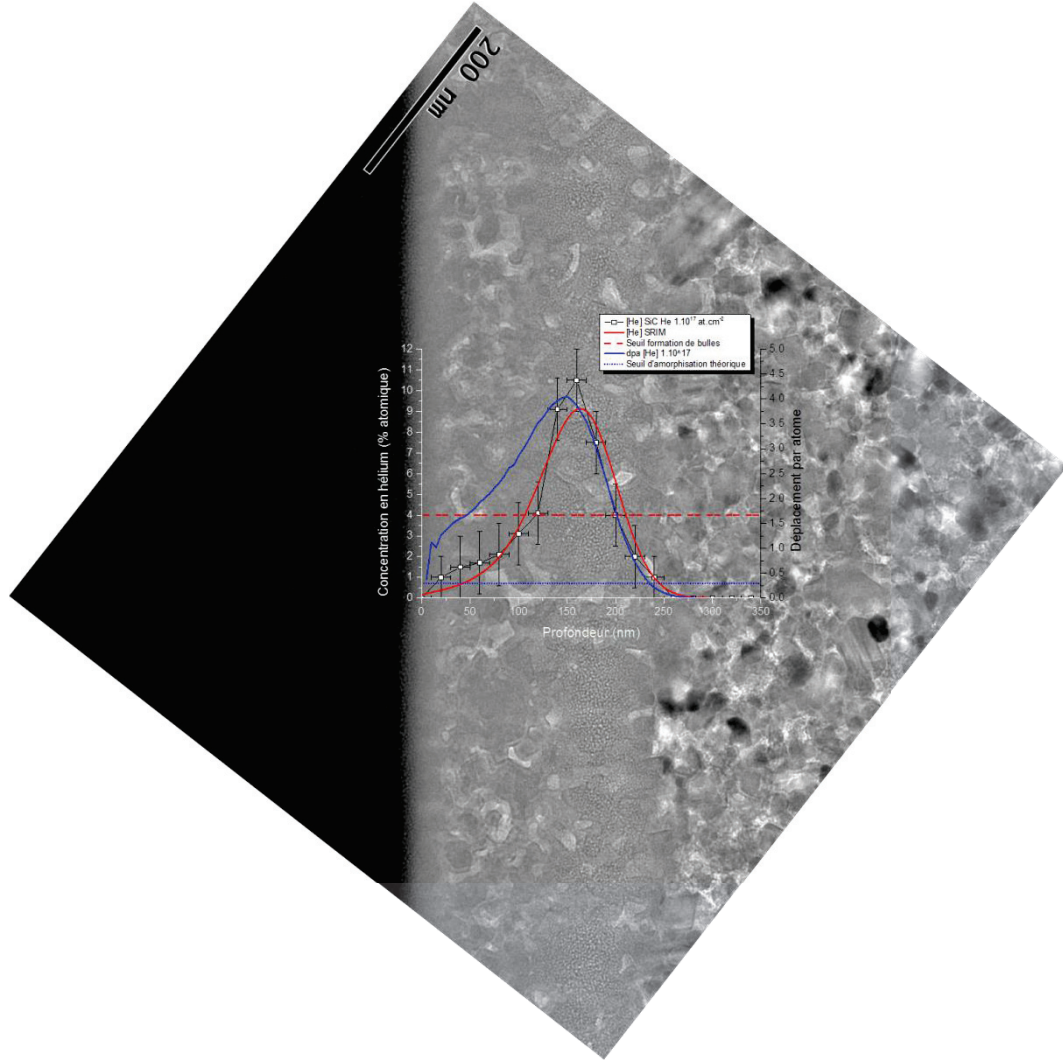


Fig. 5.19 : Superposition des profils expérimental et théorique d'hélium et de l'image STEM de l'échantillon implanté à Φ_2^{He} .

Pour l'échantillon implanté à Φ_3^{He} , le profil expérimental en hélium est assez différent du profil simulé par SRIM (ρ_{SiC}) comme le montre la figure 5.20. L'échelle en profondeur est convertie en utilisant la densité trouvée précédemment ($\rho = 2,54$). Le maximum du profil d'hélium est différent du R_p théorique dans SiC. Le maximum se situe à une profondeur de 200-220 nm, ce qui correspond à la profondeur du centroïde des bulles des figures 5.7 et 5.13. On remarque de plus une nette différence d'intensité, signe d'un fort relâchement en hélium. Ce relâchement était attendu car pour des fluences aussi élevées, la concentration théorique en hélium dépasse 50% atomique. La fluence expérimentale d'hélium est ainsi mesurée à $(2,15 \pm 0,51) \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$, soit un relâchement de $78,5\% \pm 5,1\%$ par rapport à la fluence théorique. Cette valeur de $(2,15 \pm 0,51) \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ correspond à une concentration maximale dans le matériau d'environ 15% atomique qui pourrait être proche de la concentration de saturation de ce dernier.

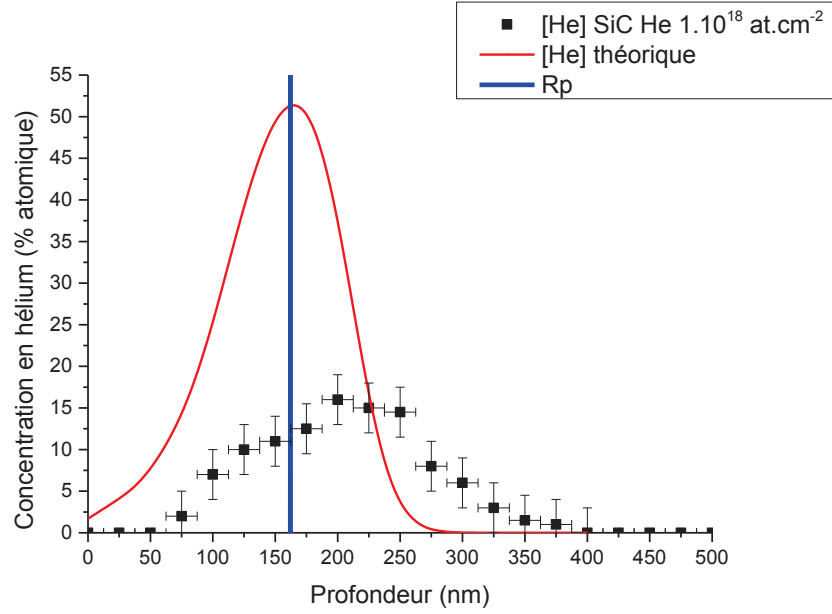


Fig. 5.20 : Profil expérimental en hélium déduit de la déplétion des signaux de carbone, silicium et oxygène pour l'échantillon implanté à Φ_3^{He} . L'échelle en profondeur est obtenue avec une densité de 2,54. Le profil théorique d'hélium et le R_p dans SiC sont aussi indiqués.

Sur la figure 5.21, le profil expérimental d'hélium est superposé à un cliché STEM de la bande implantée. Un assez bon accord est retrouvé entre le profil expérimental et l'image STEM. Une légère augmentation de la concentration est visible au niveau des plus grosses bulles (entre 200 nm et 260 nm). En comparant la profondeur d'apparition des bulles dans le matériau et le profil expérimental en hélium, il est aussi possible de déterminer un seuil de formation de bulles de $(4,5 \pm 2)\%$ atomique, ce qui est en accord avec la valeur trouvée pour l'échantillon Φ_2^{He} .

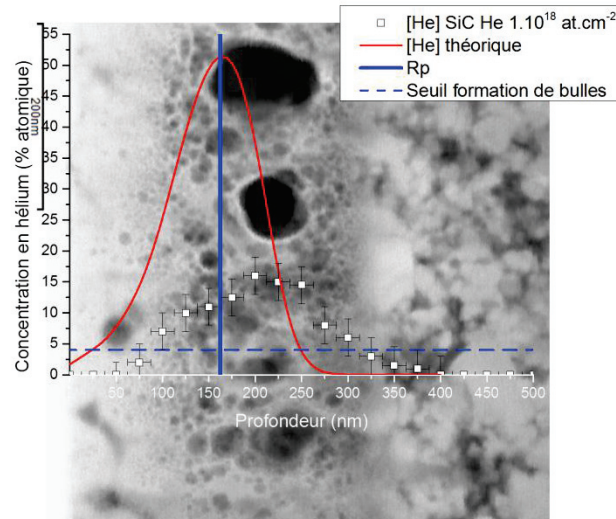


Fig. 5.21 : Superposition des profils expérimental et théorique d'hélium et de l'image STEM de l'échantillon implantée à Φ_3^{He} .

2.2.2.2. Dosage de l'hélium par NRA

Les profils d'hélium ont aussi été déterminés par NRA suivant la réaction $^3\text{He} (d, p) \alpha$ (analyse conjointe du proton et de la particule α). Les spectres expérimentaux des différents échantillons analysés sont présentés sur la figure 5.22. Le descriptif complet de cette méthode de dosage est donné dans le chapitre 2, partie 5.3.2.1.

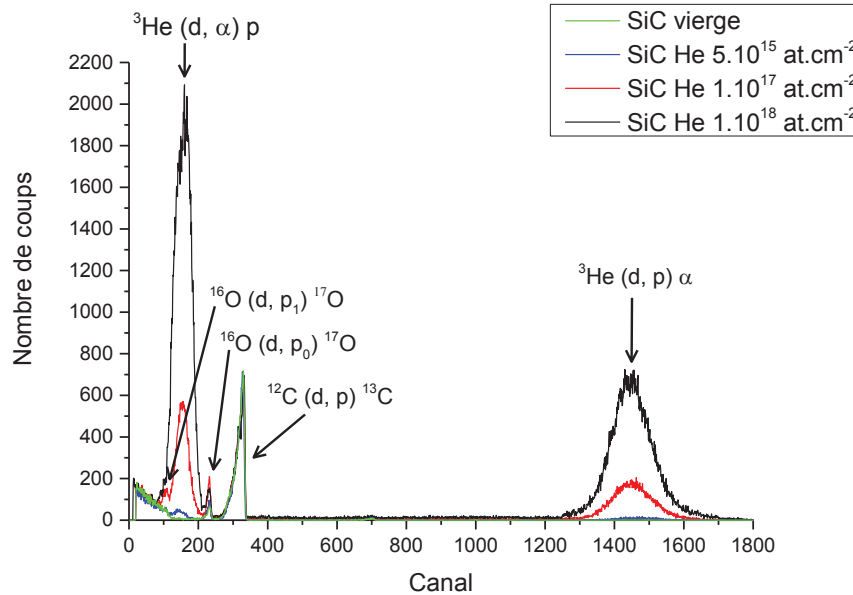


Fig. 5.22 : Spectres NRA obtenus pour un échantillon de SiC vierge et pour les différents échantillons implantés en hélium 3.

Les réactions correspondant aux différents signaux sont aussi indiquées.

Les signaux des protons et des particules α émis par la réaction $^3\text{He} (d, p) \alpha$ sont présentés respectivement sur les figures 5.23 a) et b). En considérant le signal obtenu à Φ_1^{He} comme référence, les fluences mesurées sont respectivement de $(1,05 \pm 0,05) \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ et $(3,64 \pm 0,18) \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ pour les échantillons implantés à Φ_2^{He} et Φ_3^{He} . Un bon accord est trouvé entre $\Phi_2^{\text{He}}_{\text{exp}}$ et $\Phi_2^{\text{He}}_{\text{théorique}}$ comme mesuré précédemment par la méthode de la déplétion (partie 2.2.2.1). Un relâchement d'environ $(63,6 \pm 1,8)\%$ est déterminé à Φ_3^{He} . Ces mesures confirment celles obtenues à partir des spectres RBS/NBS de la partie précédente.

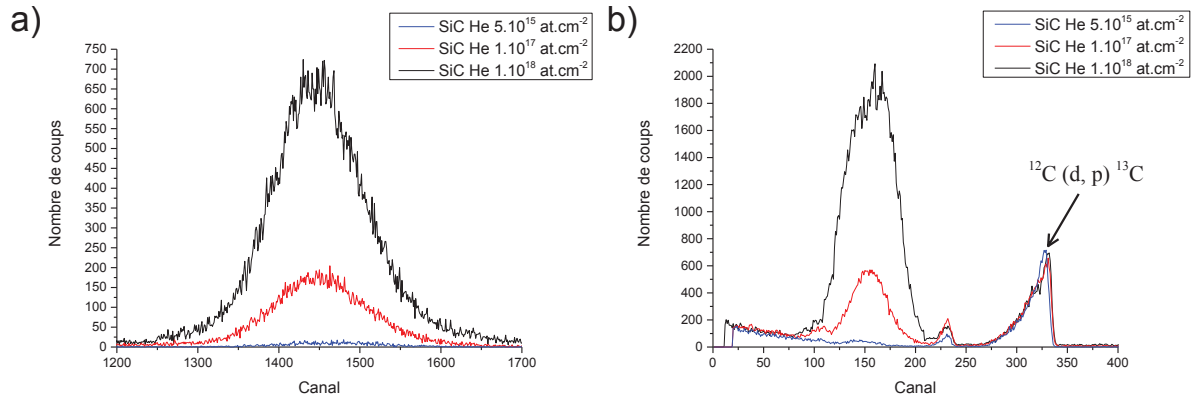


Fig. 5.23 : Signaux des protons (a)) et des α (b)) de la réaction $^3\text{He}(d, p)$ obtenus pour les différents échantillons implantés en hélium 3.

Des fluences expérimentales similaires ont été déduites du signal (d, α) (voir tableau 5.2) et aucune diffusion ni transport n'a pu être mis en évidence. Les fluences mesurées par NRA pour l'échantillon à Φ_3^{He} sont supérieures à celles mesurées grâce à la déplétion des signaux RBS/NBS. Cet écart s'explique par une meilleure sensibilité de la technique NRA.

Fluence implantée	Fluence mesurée par la déplétion en RBS/NBS	Fluence mesurée par la réaction (d, p)	Fluence mesurée par la réaction (d, α)
$1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$(0,96 \pm 0,24).10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$(1,05 \pm 0,05).10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$(0,93 \pm 0,06).10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$
$1.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$	$(2,15 \pm 0,51).10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$(3,64 \pm 0,18).10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$(3,45 \pm 0,20).10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$

Tableau 5.2: Résumé des différentes fluences mesurées pour les échantillons implantés à Φ_2^{He} et Φ_3^{He} .

Bibliographie chapitre 5

[1]: S. J. Zinkle, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 286 (2012) 4.

[2]: K. Hojou, S. Furuno, K. N. Kushita, N. Sasajima, K. Izui, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 141 (1998) 148.

Chapitre 6 : Discussion générale

Les principaux résultats obtenus lors cette étude seront discutés dans ce chapitre. Quatre grands axes de discussion seront abordés. Le premier concerne l'interprétation des résultats obtenus pour le xénon implanté dans SiC à température ambiante. Les évolutions observées à haute température seront ensuite discutées, puis des comparaisons entre le comportement du xénon et celui de l'hélium à température ambiante seront effectuées. Dans chaque cas, une représentation schématique des mécanismes mis en jeu sera proposée. Enfin, les résultats obtenus sur SiC seront comparés à ceux obtenus durant cette étude ou ultérieurement sur TiC dans des conditions similaires.

Table des matières chapitre 6

1) Xénon à température ambiante	190
2) Xénon à haute température.....	193
3) Hélium versus xénon à température ambiante.....	195
4) SiC versus TiC	198
Bibliographie chapitre 6	202

1) Xénon à température ambiante

Les irradiations en xénon à faible fluence ($\Phi_1^{\text{Xe}} = 5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, $[\text{Xe}]_{\text{max}} = 0,43\% \text{ at.}$, $\text{dpa}_{\text{max}} = 20$) provoquent une amorphisation complète du matériau sur toute la zone irradiée comme le montre les diffractogrammes a) et b) de la figure 3.11. Cette amorphisation était attendue car le nombre de dpa lors de l'irradiation est largement supérieur au seuil d'amorphisation à température ambiante ($\approx 0,2 \text{ dpa}$ [1], voir chapitre 1, partie 2.2.1.).

Une légère oxydation du matériau est également observée à Φ_1^{Xe} , à la frontière entre la zone irradiée amorphe et la zone non irradiée cristalline. Cette oxydation peut paraître étonnante au premier abord étant donné que les irradiations sont effectuées à température ambiante et dans une chambre maintenue sous vide secondaire dans laquelle la pression partielle d'oxygène est inférieure à 1.10^{-6} mbar . Se pose alors la question de savoir si l'irradiation et les dégâts qu'elle génère au sein du matériau le rendent plus réactif vis-à-vis de l'oxydation en présence de traces d'oxygène. L'oxydation sous irradiation à température ambiante du SiC a déjà été observée par d'autres auteurs. En effet, Muto et al. [2] ont par exemple observé ce phénomène lors de l'irradiation à température ambiante de couches minces de SiC par des électrons de 1 MeV (avec un endommagement total de 2 dpa). Ce type d'oxydation a également été observé sur un autre carbure covalent, le B_4C par Alimov et al. [3]. Des échantillons de B_4C ont été irradiés avec des ions deutérium de 3 keV sous une pression partielle d'oxygène dans la chambre d'irradiation variant de 10^{-7} mbar à 10^{-5} mbar . Ces auteurs notent alors que la bande irradiée présente une oxydation qui augmente avec la fluence d'irradiation et la pression partielle d'oxygène. On retrouve ici une tendance similaire dans le cadre des irradiations en xénon. En effet, lors des irradiations à Φ_2^{Xe} , la pression partielle d'oxygène dans la chambre est similaire à celle de Φ_1^{Xe} mais l'échantillon subit un endommagement beaucoup plus important. Il en résulte alors une oxydation massive de la zone irradiée, avec la création de phases SiO_2 et d'îlots résiduels de SiC amorphe. Un autre paramètre pouvant expliquer cette oxydation est une augmentation locale de la température induite par l'irradiation. En effet, la densité de courant de $2,54 \mu\text{A.cm}^{-2}$ appliquée ici peut conduire à un léger échauffement local de la surface. Cet échauffement, délicat à évaluer, n'excède en aucun cas 300°C car au-dessus de cette température, l'amorphisation du SiC n'a pas lieu [4]. On peut donc raisonnablement en conclure que les dpa générés par les ions xénon entraînent une augmentation de la réactivité du SiC vis-à-vis de l'oxygène même pour de très faibles pressions partielles d'oxygène. Cela pourrait jouer un rôle important dans le comportement du SiC en réacteur puisque des traces d'oxygène sont présentes dans le cœur des réacteurs, que ce soit dans le caloporteur ou dans les matériaux de structure. L'un des paramètres notables qui différencie nos conditions expérimentales des conditions réacteurs est que dans notre cas, les irradiations ont été menées à température ambiante alors qu'en réacteur, les températures peuvent varier de quelques centaines de degrés à plus de 1000°C pour certains concepts de la génération IV. L'une des principales conséquences de cette

température élevée est que le SiC n'est pas supposé s'amorphiser en condition réacteur. La diffusion de l'oxygène dans du SiC cristallin est supposément très faible à température ambiante [5]. Des irradiations xénon à haute température seraient intéressantes pour éclaircir ce point et étudier plus généralement le comportement de cette espèce dans du SiC non amorphe.

Concernant le comportement de l'espèce xénon en elle-même au sein de la matrice hôte, la détermination précise d'un seuil de formation de bulles n'est pas possible ici. Un plus grand nombre de fluences différentes aurait été nécessaire pour cela. On peut néanmoins constater qu'aucune bulle visible n'a été observée à faible fluence (Φ_1^{Xe}), ce qui situe le seuil au-dessus de 0,43% atomique dans nos conditions expérimentales. Rappelons qu'aucun seuil précis n'est indiqué à notre connaissance dans la littérature. A titre indicatif, Velişa et al. [6] ont indiqué un seuil de formation de bulles supérieur à 6,4% atomique dans le cas de l'argon, dont la mobilité au sein de SiC est supposément proche de celle du xénon. Comme vu précédemment, l'irradiation à haute fluence (Φ_2^{Xe}) a conduit à une oxydation massive du matériau, ce qui complique l'interprétation des résultats. Si l'on s'intéresse tout d'abord à la distribution du xénon au sein des îlots résiduels de SiC amorphe, la présence de nanobulles (Fig. 3.14) semble indiquer que le seuil de concentration a été atteint ($[Xe]_{max} \approx 7,93\%$ at.). Par ailleurs, des bulles de taille beaucoup plus importante ont été observées dans la phase oxyde (SiO_2 amorphe (Fig. 3.10 b)). On peut donc conclure à une différence notable de mobilité de l'espèce au sein de ces deux phases qui conduit à une forte coalescence dans le cas de l'oxyde et à un gonflement conséquent de cette phase. Il est à noter que la nucléation de bulles est également dépendante d'autres paramètres comme la relocalisation des atomes implantés du fait des cascades générées par les ions incidents ou bien les effets thermiques locaux induits au sein de ces mêmes cascades.

Si l'on s'attarde sur le cas de l'oxyde, il est intéressant de noter que les plus grosses bulles sont systématiquement situées aux abords de la surface, ce qui conduit à une déformation notable de cette dernière (formation de cloques). Ce déplacement vers la surface a déjà été mis en évidence par Naas et al. [7] dans le cas d'échantillons de SiO_2 irradiés avec du xénon de 300 keV à une fluence de 1.10^{16} at.cm⁻² ($[Xe]_{max} \approx 3,25\%$ at.). Les auteurs ont observé un déplacement du pic de xénon vers la zone présentant le maximum de dpa. Ce déplacement est favorisé par la formation de complexes xénon-lacune très stables qui peuvent être considérés comme des précurseurs de bulles. Cependant dans cette étude, les auteurs ont utilisé des échantillons de SiO_2 amorphe et les bulles observées étaient sphériques. Dans notre cas, l'échantillon présente une composition hétérogène, certaines contraintes s'exercent sur les bulles situées entre deux îlots SiC, ce qui explique leur forme allongée en direction de la surface (Fig. 3.10 b)).

Un fait remarquable observé lors de ces expériences est que le relâchement du xénon est très faible à Φ_1^{Xe} , mais aussi à Φ_2^{Xe} , malgré les modifications notables de composition et de structure au sein de la zone implantée. L'amorphisation et l'oxydation du matériau conduisent à une phase SiO_2

amorphe qui s'accommode d'un fort gonflement sans qu'il n'y ait la création d'exutoire vers la surface. Nous reviendrons sur ce point lors de la comparaison avec le matériau TiC, qui lui conserve sa cristallinité et sa relative fragilité sous irradiation à température ambiante.

L'ensemble de ces résultats obtenus à température ambiante permettent de proposer le modèle schématique suivant (Fig. 6.1) qui résume les mécanismes à l'origine des modifications de surface lors de l'irradiation xénon.

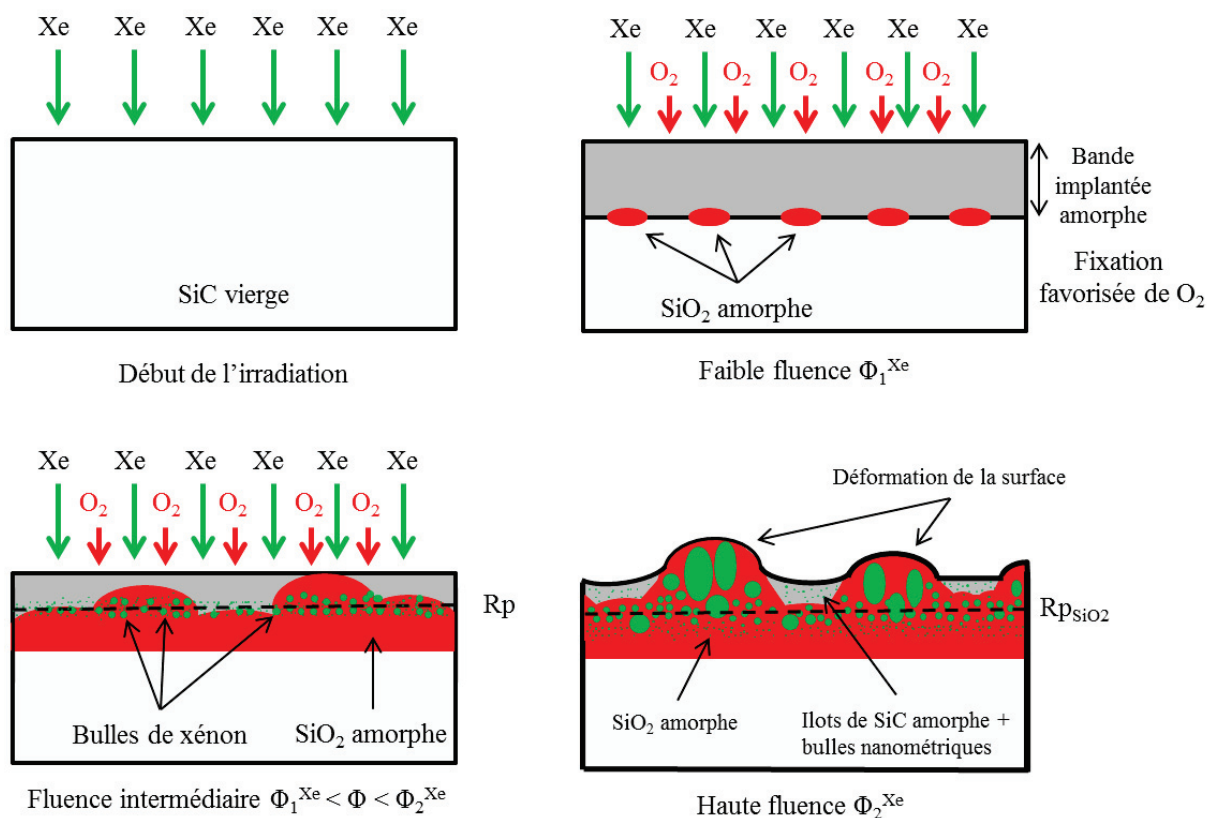


Fig. 6.1 : Schéma du modèle de nucléation de bulles et croissance d'oxyde durant l'implantation en xénon à température ambiante dans SiC.

Trois étapes principales sont proposées ici mais l'évolution de la surface est supposée continue en fonction de la fluence implantée. L'irradiation du matériau entraîne une rapide amorphisation (le seuil d'amorphisation de 0,2 dpa est atteint pour une fluence $\Phi > 5.10^{13}$ at.cm⁻² dans nos conditions expérimentales). La fixation de l'oxygène à l'interface entre la zone implantée et le bulk est favorisée par l'irradiation avec des effets possibles de relocalisation et/ou de diffusion de l'oxygène vers la profondeur. Cette oxydation s'intensifie et s'étend à toute la zone implantée quand la fluence augmente. A une fluence intermédiaire, des nanobulles de xénon commencent à se former dans la zone oxydée (SiO₂ amorphe) et dans le SiC. La croissance des bulles est favorisée dans SiO₂ alors que seules des nanobulles sont observées dans les ilots SiC. Cela entraîne une déformation hétérogène de la surface sous l'effet du gonflement important de la phase oxyde.

2) Xénon à haute température

Les traitements thermiques effectués après les irradiations xénon à température ambiante ont donné lieu à un certain nombre de modifications qui vont être décrites ici.

Du point de vue du matériau lui-même, peu d'évolutions ont été constatées après recuit jusqu'à 1000 °C en termes de degré d'ordre. Quelle que soit la fluence considérée (Φ_1^{Xe} ou Φ_2^{Xe}), la zone irradiée initialement reste amorphe et aucune recristallisation n'est clairement mise en évidence lors de cette étude. Une légère diminution de l'épaisseur de la zone amorphe est obtenue après recuit à 1000 °C pour Φ_1^{Xe} , mais cette variation est trop faible pour l'associer avec certitude à un début de recristallisation. Pour rappel, la recristallisation des échantillons devrait commencer au-dessus de 800 °C. En effet, Bae et al. [8] ont observé une recristallisation de monocristaux de 4H-SiC irradiés en xénon à 150 keV après 2 heures de recuit à 890 °C. Cette recristallisation, débutant à la frontière entre la zone irradiée et le bulk, est complète pour une fluence en xénon de 1.10^{15} at.cm⁻² (dpa = 2,4 et [Xe] = 0,36% at.) et incomplète à 1.10^{16} at.cm⁻² (dpa = 24, [Xe] = 3,52% at.). Dans notre cas, les fluences utilisées conduisent à des concentrations en xénon et une quantité de dpa supérieures aux conditions expérimentales de Bae et al.. La présence d'une grande quantité de xénon dans le matériau est susceptible de fortement retarder voir d'empêcher sa recristallisation. Des traitements thermiques plus longs à 1000 °C ou à plus haute température pourraient être utiles pour mettre en évidence de façon plus probante un éventuel effet lié à la recristallisation, notamment à Φ_1^{Xe} . Dans le cas de Φ_2^{Xe} , le matériau a subi une telle modification de composition qu'il n'est plus possible de le considérer comme un matériau homogène. On peut néanmoins observer que les ilots SiC restent amorphes, de même que les phases SiO₂ jusqu'à 1000 °C.

Cette absence d'évolution à haute température est aussi constatée pour la composition élémentaire (hors xénon) qui reste globalement identique à la composition après implantation. On peut seulement relever une légère baisse de la quantité d'oxygène en fin de zone implantée à Φ_2^{Xe} , peut-être liée à une décomposition de SiO₂ en SiO telle que décrite dans la littérature au-dessus de 1000 °C [9].

Concernant l'évolution de la distribution du xénon lui-même au sein du matériau, les traitements thermiques n'ont aucun impact pour l'échantillon implanté à faible fluence. Aucun relâchement, ni aucune évolution du profil en concentration ne sont observés, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par Friedland et al. à 1.10^{16} at.cm⁻² ([Xe]_{max} ≈ 1% at.) [10]. Par ailleurs, aucune nucléation de bulles n'a eu lieu jusqu'à 1000 °C dans nos conditions expérimentales. En ce qui concerne Φ_2^{Xe} , aucune évolution visible n'est observée en STEM après recuit au sein des ilots de SiC. Ces derniers semblent toujours contenir une quantité notable de xénon notamment sous forme de nanobulles qui ont peu ou pas coalescées. Il n'en va pas de même pour la phase SiO₂, puisqu'un fort relâchement en xénon se produit dès 400 °C. A 1000 °C, le xénon restant dans l'échantillon est

essentiellement contenu dans les ilots de SiC. Ce relâchement conséquent (75% à 1000 °C) en xénon par SiO₂ est associé à une évolution notable en fonction de la température de la distribution des bulles au sein de cette phase. La faible rétention du xénon par la phase SiO₂ à haute température est cohérente avec les observations de Naas et al. [7].

L'évolution de la morphologie de l'échantillon implanté à haute fluence après les différents traitements thermiques est schématisée sur la figure 6.2.

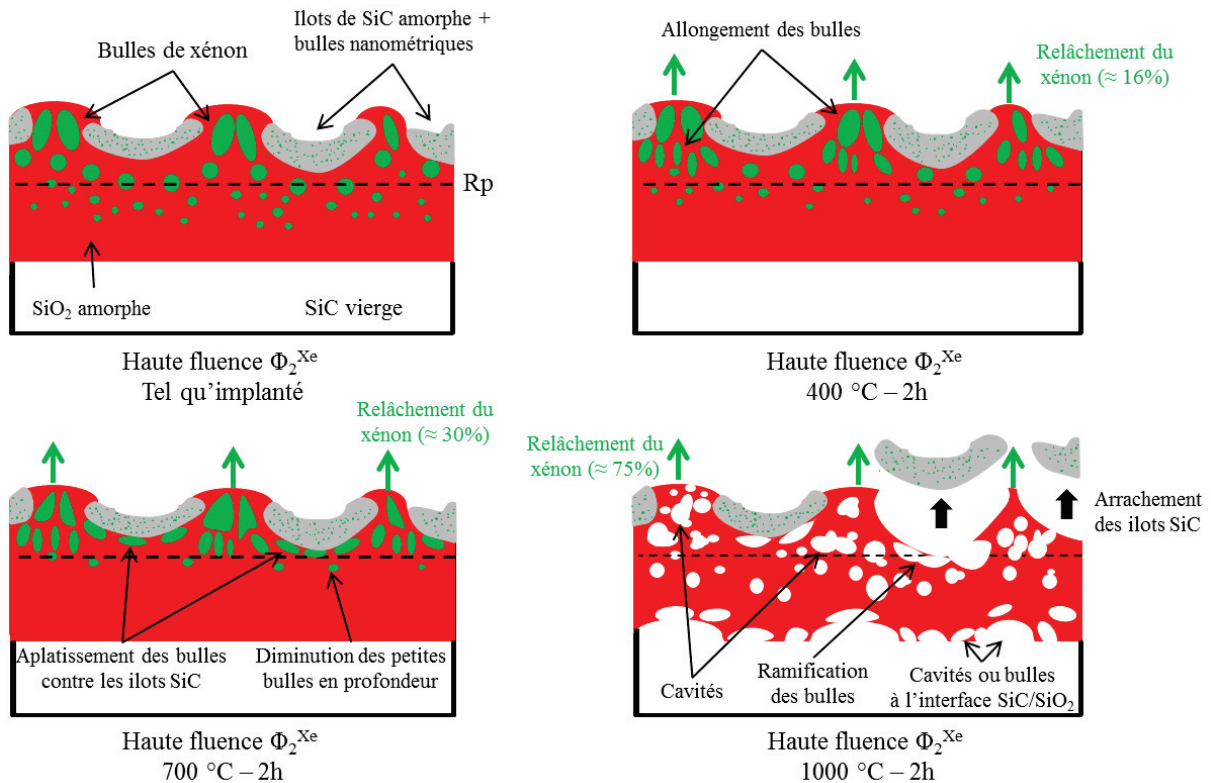


Fig. 6.2 : Modèle schématique de l'évolution de la morphologie de l'échantillon implanté en xénon à haute fluence Φ_2^{Xe} après les différents recuits successifs.

Dans le cas de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} , la morphologie globale de l'échantillon est peu modifiée jusqu'à 700 °C. Dans la phase SiO₂, un allongement des bulles en direction de la surface est observé. Le nombre de petites bulles en profondeur diminue fortement, notamment à 700 °C, ce qui est le signe d'un début de coalescence [7]. La coalescence s'accompagne d'une migration de ces bulles vers la surface. Les bulles situées sous les ilots de SiC s'agglomèrent à la frontière entre ces derniers et la phase SiO₂. Lors du recuit à 1000 °C, une forte ramification de ces bulles est visible aux interfaces avec les ilots SiC et avec le bulk cristallin. Cela se traduit notamment par l'arrachement des ilots SiC et l'on peut imaginer qu'une exfoliation complète de la bande irradiée se produirait en prolongeant le recuit (effet Smart Cut). Tout au long des recuits, le xénon est relâché par les phases SiO₂ avec une forte accélération de ce relâchement à 1000 °C.

Concernant les ilots résiduels de SiC, ils sont peu impactés par les différents traitements thermiques. Ces ilots restent amorphes même après recuit à 1000 °C. Les nanobulles de xénon formées après implantation ne présentent pas de migration ni de coalescence. La grande majorité du xénon contenue dans les phases SiC semble être retenue.

3) Hélium versus xénon à température ambiante

Les implantations hélium à température ambiante ont été effectuées avec trois fluences distinctes : Φ_1^{He} , Φ_2^{He} et Φ_3^{He} (respectivement $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ et $1.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$). Les fluences Φ_1^{He} et Φ_2^{He} sont très comparables à Φ_1^{Xe} et Φ_2^{Xe} mais elles conduisent à un taux de dpa moindre du fait de la nature et de l'énergie de l'ion incident ($\text{dpa}_{\Phi_1^{\text{He}}} = 0,2$, $\text{dpa}_{\Phi_2^{\text{He}}} = 4$, $\text{dpa}_{\Phi_1^{\text{Xe}}} = 19$ et $\text{dpa}_{\Phi_2^{\text{Xe}}} = 390$). Une troisième fluence Φ_3^{He} a été utilisée afin de générer un taux de dpa plus élevé ($\text{dpa}_{\Phi_3^{\text{He}}} = 40$).

D'un point de vue structural, seule l'irradiation à Φ_1^{He} n'a pas conduit à l'amorphisation du matériau. Ce résultat est cohérent avec le seuil d'amorphisation généralement donné dans la littérature pour les irradiations hélium (0,3 dpa, voir chapitre 1 tableau 1.5). Un certain désordre est néanmoins observé à Φ_1^{He} même si cela ne se traduit pas par une amorphisation complète du matériau.

Dans le cas des irradiations xénon, la zone irradiée a subi un effet de mixing et plus aucune porosité ni zone de carbone libre intergranulaire n'est distinguée (Fig. 3.10 a)). C'est moins le cas pour l'hélium, puisque même à Φ_3^{He} , on peut observer des zones de moindre densité aux abords de la surface (probablement du carbone libre, voir Fig. 5.7). On peut stipuler que le degré de désordre augmente avec la fluence pour une espèce irradiante considérée, mais ce serait une erreur de comparer le désordre généré par deux particules différentes au seul regard de la quantité théorique de dpa calculée par SRIM. Parmi les autres paramètres qui interviennent sur les dégâts générés au sein du matériau, on peut citer :

- L'intensité du faisceau incident.
- L'ampleur des cascades de collisions, elles-mêmes liées à la taille de la particule incidente et à son énergie.
- L'échauffement local au sein des cascades de collisions, à nouveau lié à la taille et à l'énergie des particules incidentes.
- L'implantation d'une quantité notable d'espèces irradiantes au sein du matériau à haute fluence qui peut ralentir la réorganisation sous irradiation de ce dernier.
- Le dépôt d'énergie dans le matériau sous forme électronique (effets de guérison pendant l'irradiation).

Un effet collatéral de ces irradiations déjà souligné précédemment est l'oxydation du matériau. Rappelons que le SiC chauffé à 1000 °C hors faisceau sous vide secondaire ne subit aucune oxydation

ni modification de composition (cf. chapitre 3). Sous faisceau hélium, si aucune oxydation n'est décelée à Φ_1^{He} , une forte augmentation de la teneur en oxygène est mesurée à Φ_2^{He} et à Φ_3^{He} sur toute l'épaisseur de la zone irradiée. Il était proposé précédemment que le taux d'oxygène capté par le matériau sous irradiation à température ambiante augmentait avec la quantité de dégâts générée. Si ce raisonnement est valable pour une espèce donnée, cela ne semble pas être le cas si l'on compare deux particules différentes. Le tableau 6.1 résume le taux de dpa, la fluence d'oxygène présente dans les échantillons, le rapport (calculé par SRIM) entre le pouvoir d'arrêt électronique et le pouvoir d'arrêt nucléaire pour les ions incidents dans le matériau, ainsi que d'autres paramètres caractéristiques de chaque fluence d'implantation.

Fluence	Dpa _{max}	Concentration max (théorique/mesurée)	Fluence d'oxygène mesurée	Intensité du faisceau	S _e /S _n
$\Phi_1^{\text{He}} = 5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	0,2	0,54% at. / 0,54% at.	$< 3,40.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$	$0,25 \mu\text{A.cm}^{-2}$	44
$\Phi_2^{\text{He}} = 1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	4	9,74% at. / 9,7% at.	$1,89.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$2,5 \mu\text{A.cm}^{-2}$	44
$\Phi_3^{\text{He}} = 1.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$	40	51,89% at. / 15% at.	$2,97.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$5 \mu\text{A.cm}^{-2}$	44
$\Phi_1^{\text{Xe}} = 5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	19	0,43% at. / 0,43% at.	$1,17.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	$0,27 \mu\text{A.cm}^{-2}$	0,75
$\Phi_2^{\text{Xe}} = 1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	390	7,93% at. / 5,5% at.	$2,05.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$	$2,54 \mu\text{A.cm}^{-2}$	0,75

Tableau 6.1 : Résumé des différents paramètres caractéristiques pour les fluences implantées.

On s'aperçoit que la fixation d'oxygène à Φ_2^{He} est supérieure à celle mesurée à Φ_1^{Xe} , malgré un taux de dpa moindre. En outre l'oxygène est distribué de façon homogène sur toute la zone irradiée pour Φ_2^{He} , alors que pour Φ_1^{Xe} l'oxygène semble s'être fixé à l'interface entre les zones irradiées et non irradiées. Une diffusion de l'oxygène vers la profondeur pourrait intervenir pendant l'irradiation en xénon. Quoi qu'il en soit, des mécanismes différents sont à l'œuvre selon l'espèce irradiante et des processus complexes entrent probablement en jeu. La densité de courant du faisceau incident pourrait jouer un rôle. La différence de dépôt d'énergie entre l'hélium et le xénon pourrait aussi intervenir (l'hélium dépose la majorité de son énergie dans le matériau par ionisation contrairement au xénon). Une étude utilisant des fluences et des espèces supplémentaires et mettant en œuvre différentes pressions partielles d'oxygène et températures d'irradiation serait nécessaire pour mieux comprendre cette oxydation sous irradiation. L'enjeu est de taille car, comme indiqué précédemment, l'oxydation des matériaux utilisés en réacteur nucléaire est susceptible de fortement dégrader leurs propriétés et donc de nuire à la sûreté des installations.

Parmi les autres modifications induites par l'irradiation hélium au sein du matériau se trouve la formation de bulles. Ces dernières sont observées dans le cas de l'hélium partir de Φ_2^{He} . La superposition des profils d'hélium avec les clichés obtenus en STEM dans la zone irradiée permet de déterminer que le seuil de formation de bulles est proche de 4% atomique. Cette valeur est en accord avec la bibliographie et plus particulièrement avec l'étude de Zinkle [11]. Pour le xénon, nous avons déterminé précédemment que le seuil était inférieur à 7,93% atomique. Dans les deux cas, des

nanobulles assez similaires ont été observées dans les phases SiC à ces concentrations. A plus forte fluence en hélium (i.e. Φ_3^{He}), la coalescence conduit à la formation de bulles de taille conséquente (jusqu'à 100 nm) et de forme quasi-sphérique. Cela induit un gonflement visible avec un déplacement de la surface par rapport à sa position initiale (Fig. 5.6). Ce gonflement peut aller jusqu'à 100 nm avec formation de cloques (blistering) à l'endroit des plus grosses bulles (Fig. 5.2 c)). Zinkle a déterminé un seuil de formation de cloques supérieur à 25% atomique [11], ce qui est cohérent avec nos résultats. Dans cette étude, l'auteur a aussi indiqué que, dans un polycristal, l'exfoliation se produit à une fluence 2 à 3 fois plus élevée que pour la formation de cloques. Dans notre cas, aucune exfoliation n'a été observée à une fluence de 1.10^{18} at.cm⁻², ce qui indiquerait que le seuil de formation de cloques serait atteint mais pas le seuil d'exfoliation.

En termes de relâchement, il a été montré que l'hélium est entièrement retenu dans le matériau à Φ_1^{He} et Φ_2^{He} . En revanche à Φ_3^{He} , une quantité importante d'hélium s'est échappée puisqu'un écart de 63% est constaté entre la fluence expérimentale et la fluence théorique. La concentration maximale mesurée au sommet du profil d'hélium est de 15% atomique, ce qui pourrait correspondre à une concentration de saturation du matériau dans notre cas.

L'ensemble des résultats obtenus à température ambiante permettent d'établir le modèle schématique donné sur la figure 6.3. Ce modèle résume l'évolution de la morphologie pendant les irradiations en hélium.

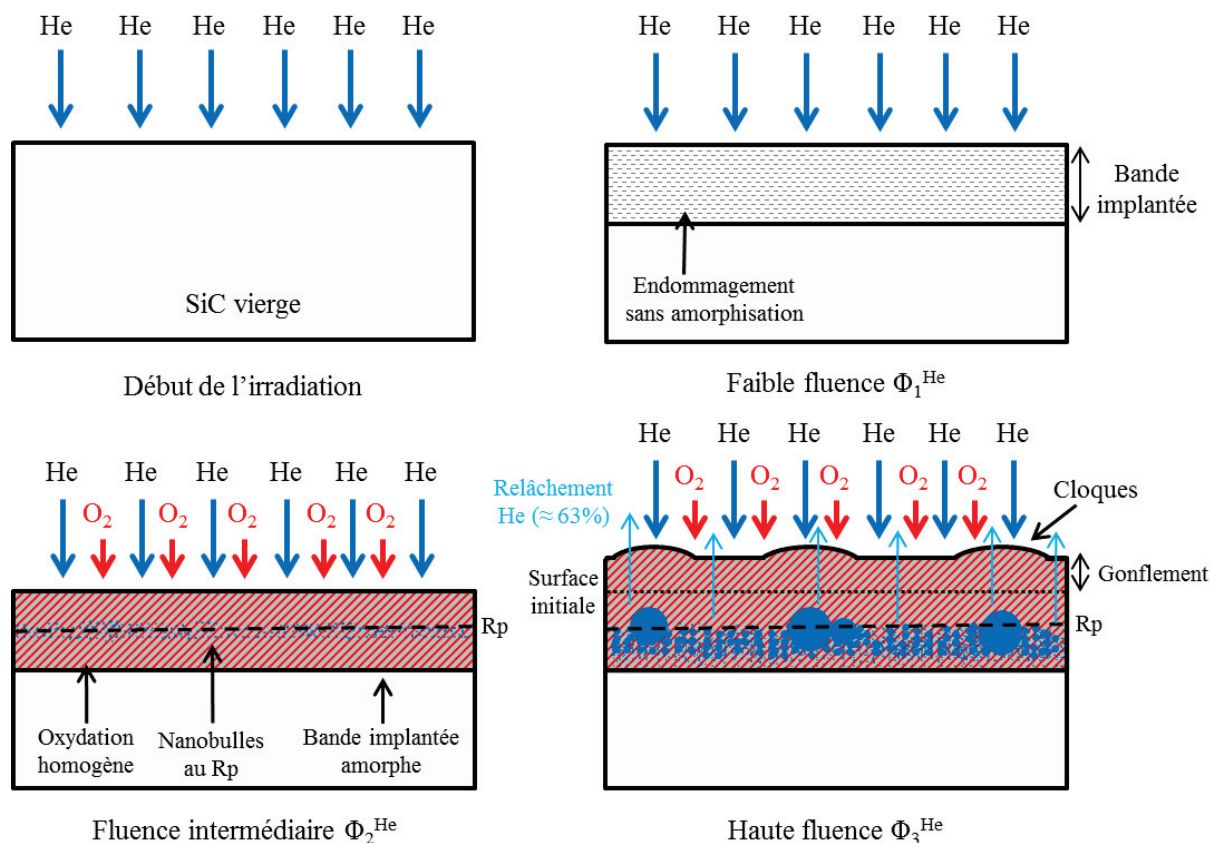


Fig. 6.3 : Schéma du modèle de nucléation de bulles et d'oxydation de la zone irradiée durant l'implantation en hélium à température ambiante dans SiC.

4) SiC versus TiC

Parmi les céramiques autres que SiC envisagées pour une utilisation dans les réacteurs du futur se trouve le carbure de titane TiC. Afin de mettre en évidence un comportement particulier de SiC, j'ai également mené pendant ma thèse des irradiations en hélium sur le matériau TiC en parallèle de celles réalisées sur SiC. L'étude du comportement du xénon dans des conditions similaires aux nôtres à elle déjà fait l'objet de la thèse de M. Gherrab (IPNL, 2010-2013) [12, 13]. Les résultats obtenus en xénon et en hélium sur TiC vont ici être comparés avec ceux obtenus sur SiC.

Concernant le xénon tout d'abord, les irradiations à température ambiante (800 keV, $\Phi_{2\text{ TiC}}^{\text{Xe}} = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$) ont montré que la céramique TiC n'est pas amorphisée contrairement à SiC. Rappelons que TiC est un carbure interstitiel et que son diagramme de phase indique la conservation de sa structure sur une large gamme de stoechiométrie (de $\text{TiC}_{0,47}$ à $\text{TiC}_{0,99}$) [14]. Ceci peut expliquer que ce matériau s'accommode plus facilement que SiC d'une grande quantité de défauts sans pour autant perdre sa cristallinité. M. Gherrab a observé la formation de cloques qu'il a lié à la création de micro-fissures sous la surface à la profondeur du Rp théorique (Fig. 6.4). Le TiC restant cristallin à un

haut taux d'endommagement, une certaine fragilité de ce matériau explique ce phénomène de fissuration sous l'effet de la pression générée par le gaz en subsurface.

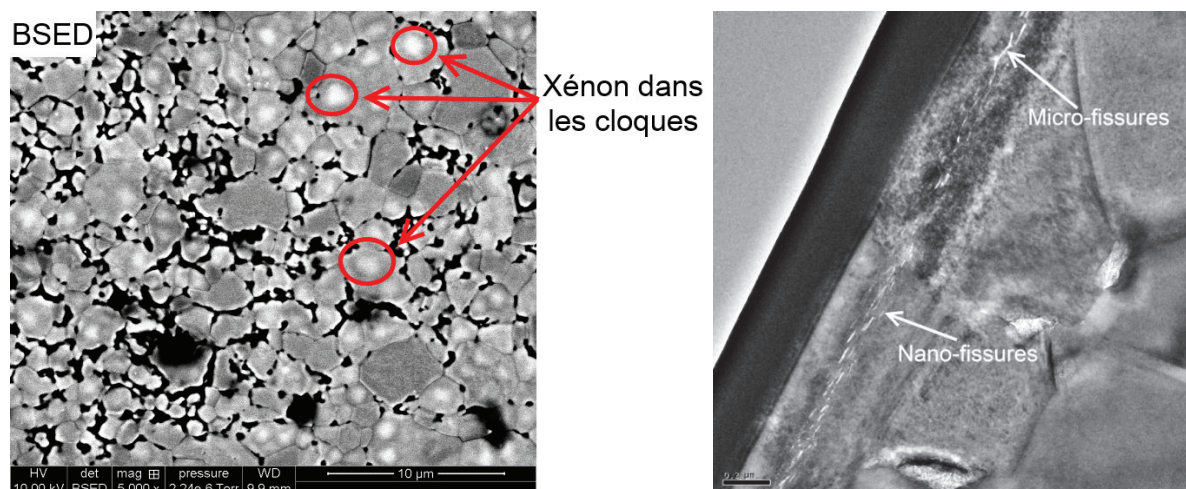


Fig. 6.4 : a) Image MEB de la surface d'un échantillon de TiC implanté en xénon à $1,2 \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$. b) Image MET de ce même échantillon. Des micro-fissures sont visibles sous la surface.

Notons qu'aucune oxydation notable n'a été observée après implantation de xénon à haute fluence dans TiC, contrairement à SiC. Cette meilleure résistance à l'oxydation de TiC sous irradiation à température ambiante est un élément qui vient confirmer que l'amorphisation du matériau est de nature à favoriser la captation d'oxygène.

Concernant le xénon lui-même, un léger relâchement de 10% a été observé. La présence d'une porosité importante au sein des échantillons de TiC est une raison proposée par M. Gherrab pour expliquer ce relâchement pendant l'implantation à haute fluence.

Les traitements thermiques effectués sur TiC après ces implantations en xénon (1000 °C, 10 heures sous vide secondaire) ont conduit à l'éclatement de la plupart des cloques. L'augmentation de pression au sein des micro-fissures formées sous la surface est responsable de ce phénomène et du relâchement d'une partie du xénon situé proche du Rp (relâchement de 28% par rapport au tel qu'implanté). Rappelons que dans le cas du SiC, l'oxydation massive du matériau sous irradiation complique l'interprétation des résultats. La formation de cloques observée après implantation est due aux bulles présentes au sein de la phase SiO_2 . Les îlots résiduels de SiC ont subi peu de gonflement et ne comportent que des nanobulles même après traitement thermique. A nouveau, l'amorphisation du matériau pourrait procurer à ce dernier un caractère ductile de nature à limiter sa fracturation. Il serait intéressant de procéder à des irradiations xénon en température afin d'étudier la réponse de la céramique SiC lorsque sa structure cristalline est conservée.

Les irradiations hélium réalisées sur TiC à température ambiante et à haute fluence (Φ_2^{He} et Φ_3^{He}) ont conduit également à la formation de micro-fissures/nanobulles sous la surface de la

céramique restée cristalline. A noter que des chapelets de nanobulles ont pu être observés sur certains joints de grains (Fig. 6.5).

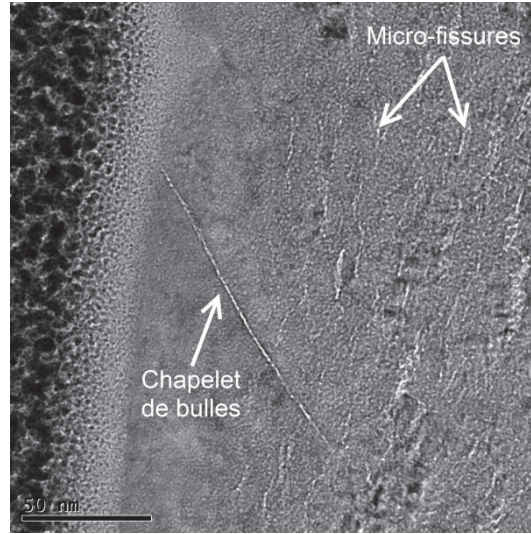


Fig. 6.5 : Image MET d'un chapelet de bulles d'hélium visible à un joint de grains de l'échantillon de TiC irradié à Φ_3^{He} .

Les fluences expérimentales d'hélium et de xénon mesurées pour les deux céramiques sont résumées dans le tableau 6.2.

Φ	Fluence théorique	Fluence mesurée SiC (at.cm ⁻²)		Fluence mesurée TiC (at.cm ⁻²)	
		Après implantation	Après recuit à 1000 °C	Après implantation	Après recuit à 1000 °C
Φ_1^{He}	5.10^{15} at.cm ⁻²	5.10^{15}	-	5.10^{15}	-
Φ_2^{He}	1.10^{17} at.cm ⁻²	$(1,05 \pm 0,05).10^{17}$	-	$(1,07 \pm 0,08).10^{17}$	-
Φ_3^{He}	1.10^{18} at.cm ⁻²	$(3,64 \pm 0,18).10^{17}$	-	$(2,15 \pm 0,19).10^{17}$	-
Φ_1^{Xe}	5.10^{15} at.cm ⁻²	$(4,62 \pm 0,48).10^{15}$	$(4,5 \pm 0,50).10^{15}$	$(4,78 \pm 0,48).10^{15}$	$(4,67 \pm 0,50).10^{15}$
Φ_2^{Xe}	1.10^{17} at.cm ⁻²	$(1,09 \pm 0,09).10^{17}$	$(0,27 \pm 0,06).10^{17}$	-	-
$\Phi_{2\text{TiC}}^{\text{Xe}}$	$1,2.10^{17}$ at.cm ⁻²	-	-	$(1,10 \pm 0,05).10^{17}$	$(0,86 \pm 0,03).10^{17}$

Tableau 6.2 : Résumé des différentes fluences expérimentales mesurées pour SiC et TiC.

Après implantation, on constate dans l'absolu que les deux espèces ne sont pas relâchées à 5.10^{15} at.cm⁻² pour l'une et l'autre des deux céramiques. A $\Phi_2^{\text{He}} = 1.10^{17}$ at.cm⁻², l'hélium est entièrement retenu par SiC et TiC. Pour Φ_2^{Xe} , un relâchement plus élevé en xénon est observé dans le cas de TiC. Comme indiqué précédemment, la présence d'une porosité importante au sein de TiC a été proposée par M. Gherrab pour expliquer ce relâchement à haute fluence ($\approx 10\%$). A $\Phi_3^{\text{He}} = 1.10^{18}$ at.cm⁻², les deux céramiques relâchent une quantité importante d'hélium. A nouveau, la porosité ainsi que la possible présence d'exutoires via les joints de grains, peuvent expliquer la valeur de relâchement plus élevée mesurée sur TiC.

Après traitement thermique à 1000 °C à Φ_2^{Xe} , un relâchement notable du xénon est mesuré pour SiC (75% contre 23% pour TiC). Cette différence de relâchement s'explique par les faibles propriétés de rétention de la phase SiO₂ amorphe comme vu précédemment. Ainsi, l'oxydation et l'amorphisation à température ambiante de la céramique SiC sont de nature à influencer grandement le comportement du matériau vis-à-vis des espèces gazeuses.

Bibliographie chapitre 6

- [1]: W. J. Weber, L. M. Wang, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 106 (1995) 298.
- [2]: S. Muto, H. Sugiyama, T. Kimura, T. Tanabe, T. Maruyama, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 218 (2004) 117.
- [3]: V. Kh. Alimov, R. Kh. Zalavutdinov, A. E. Gorodetsky, A. P. Zakharov, *Journal of Nuclear Materials*, 231 (1996) 69.
- [4]: S. J. Zinkle, L. L. Snead, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 116 (1996) 92.
- [5]: M. di Ventura, S. T. Pantelides, *Journal of Electronic Materials*, 29 (2000) 353.
- [6]: G. Veliša, A. Debelle, L. Thomé, S. Mylonas, L. Vincent, A. Boule, J. Jagielski, D. Pantelica, *Journal of Nuclear Materials*, 451 (2014) 14.
- [7]: A. Naas, E. Ntsoenzok, D. De Sousa-Meneses, B. KHakim, A. Beya-Wakata, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 339 (2014) 46.
- [8]: I.-T. Bae, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, K. E. Sickafus, *Journal of Applied Physics*, 96 (2004) 1451.
- [9]: J. C. Moore, J. L. Skrobiszewski, A. A. Baski, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 25 (2007) 812.
- [10]: E. Friedland, K. Gärtner, T. T. Hlatshwayo, N. G. van der Berg, T. T. Thabethe, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 332 (2014) 415.
- [11]: S. J. Zinkle, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 286 (2012) 4.
- [12]: S. Gavarini, N. Millard-Pinard, V. Garnier, M. Gherrab, J. Baillet, L. Dernoncourt, C. Peaucelle, X. Jaurand, T. Douillard, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 356-357 (2015) 114.
- [13]: Mehdi Gherrab. Study of nano- and micro-structured titanium carbide: elaboration and behavior under $^{40}\text{Ar}^+$ irradiation at high fluence. Chemical Physics. Université Claude Bernard – Lyon I, 2013.
- [14]: H. O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, processing and applications, édité par Noyes Publications (1996).

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre des recherches sur les matériaux envisagés pour servir dans les réacteurs nucléaires du futur. Parmi ces matériaux, nous nous sommes intéressés au carbure de silicium, qui pourrait notamment être utilisé comme matériau d'enrobage et de gainage du combustible dans les réacteurs à fission et comme matériau faisant face au plasma ou constituant les couvertures tritigènes dans les réacteurs à fusion (concept DEMO).

Des pastilles de carbure de silicium (β -SiC) ont été synthétisées par Spark Plasma Sintering. Des irradiations xénon et hélium à température ambiante ont été réalisées au moyen de l'implanteur ionique IMIO 400 de l'IPNL. Plusieurs fluences ont été appliquées : $\Phi_1^{\text{Xe}} = 5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ et $\Phi_2^{\text{Xe}} = 1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ pour le xénon (800 keV) et $\Phi_1^{\text{He}} = 5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$, $\Phi_2^{\text{He}} = 1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ et $\Phi_3^{\text{He}} = 1.10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$ pour l'hélium (30 keV). Dans le cas du xénon, des traitements thermiques ont également été effectués après implantation afin d'étudier les évolutions structurales, microstructurales et chimiques du SiC. Deux aspects ont particulièrement retenu notre attention dans cette étude : d'une part, la réponse du SiC à ces irradiations (désordre, amorphisation, oxydation, blistering...); d'autre part, le comportement de l'espèce implantée elle-même au sein de la matrice hôte (formation de bulles, relâchement, diffusion...).

Une amorphisation complète de tous les échantillons a été observée après irradiation, exception faite de l'échantillon irradié à Φ_1^{He} ($\text{dpa}_{\text{max}} = 0,2$). Un seuil d'amorphisation similaire a été déterminé pour les deux espèces i.e. 0,2-0,3 dpa, ce qui est en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature. Conjointement à l'amorphisation de la zone irradiée se produit une oxydation dont l'ampleur augmente avec le degré de désordre pour une particule incidente donnée. Cette captation d'oxygène à température ambiante est probablement favorisée par les modifications structurales et conduit à la formation d'une phase SiO_2 qui devient majoritaire dans le cas de Φ_2^{Xe} ($\text{dpa} = 390$). Après cette irradiation spécifique, seuls quelques ilots résiduels de SiC amorphe demeurent proches de la surface. Parallèlement, des bulles de xénon se forment au sein de la phase oxyde dont la taille peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Cette forte coalescence des bulles de gaz est favorisée par une mobilité accrue du xénon au sein de la phase oxyde amorphe et par une capacité de cette dernière à se déformer sous la pression du gaz. La coalescence des bulles est moindre dans les ilots SiC dans lesquels ne sont observés que des nanobulles réparties de façon relativement homogène. Ces différences de distribution et de taille des bulles au sein des deux phases SiC et SiO_2 se traduisent par un gonflement hétérogène qui déforme la surface du matériau de façon spectaculaire. Dans le cas de l'hélium implanté à haute fluence (Φ_3^{He}), des bulles se sont également formées en subsurface (jusqu'à 100 nm de diamètre) entraînant la formation de cloques en surface (blistering). De ces résultats ont pu être déduits des informations sur le seuil de formation de bulles au sein de SiC: $[\text{Xe}] \leq 7,93\% \text{ atomique}$ et $[\text{He}] \approx 4\% \text{ atomique}$.

La capacité de rétention des espèces implantées par le matériau a pu être quantifiée par les méthodes nucléaires d'analyse (RBS et NRA). Une rétention complète de ces espèces a été mise en évidence jusqu'à une fluence de 1.10^{17} at.cm⁻², et ce malgré les modifications notables de structure et de composition chimique observées dans certains cas. A la plus haute fluence en hélium (Φ_3^{He}), un important relâchement de l'espèce a été mis en évidence ($\approx 63\%$ par rapport à la fluence théorique) et une concentration maximale de 15% atomique a été mesurée au sommet du profil en concentration. Cette valeur pourrait correspondre à une concentration de saturation en hélium dans nos conditions expérimentales.

Les échantillons implantés en xénon ont par la suite été recuits successivement à 400 °C, 700 °C et 1000 °C (pendant deux heures à chaque température) et sous vide secondaire. A chaque étape, l'échantillon a été caractérisé afin d'évaluer les changements opérés sous l'effet de la température. L'endommagement induit par l'irradiation initiale est tel qu'aucune recristallisation n'a été clairement observée même à 1000 °C. Une migration et une déformation des bulles de xénon contenues dans la phase SiO₂ sont visibles dès 400 °C avec un fort relâchement du xénon. La coalescence de ces bulles au sein de la phase SiO₂ sous les ilots SiC entraîne par endroits des arrachements de matière et la formation de cratères de plusieurs micromètres de diamètre. Peu de coalescence a été observée au sein des ilots SiC dont la population de nanobulles reste inchangée jusqu'à 1000 °C. Ceci est le signe d'une grande capacité de rétention du xénon par le carbure dans ces conditions expérimentales.

Trois grandes perspectives de travail pourraient venir compléter cette étude. Tout d'abord, il a été constaté que la température pouvait jouer un rôle très important lors des recuits post-implantation. Des recuits à plus haute température et/ou sur une plus longue durée pour les échantillons de SiC irradiés en xénon et en hélium pourraient permettre d'analyser plus finement les phénomènes et peut être mettre en évidence une éventuelle recristallisation de SiC. Il pourrait aussi être intéressant de faire varier la température durant l'implantation. Des implantations à température cryogénique (-196 °C) permettraient par exemple de figer les défauts, alors que des irradiations à haute température pourraient favoriser les effets de guérison in-situ. En effet, nous avons vu que le comportement des espèces implantées est très dépendant du degré de désordre généré par l'irradiation au sein du matériau. Des irradiations au-dessus de 300 °C devraient permettre de maintenir la cristallinité de la céramique. Le comportement de l'espèce implantée pourrait en être fortement modifié (voir comparaison avec TiC resté cristallin dans le chapitre 6). La température d'irradiation est également de nature à influencer sur la capacité du matériau à capter l'oxygène puisque cette dernière semble liée au degré de désordre. Tous ces aspects pourraient faire l'objet d'une étude complète dans laquelle l'influence de chaque paramètre serait décorrélée des autres.

Le deuxième point concerne l'utilisation de fluences intermédiaires en hélium et en xénon. Mettre en œuvre quatre ou cinq fluences différentes pour chaque espèce permettrait d'observer une tendance plus détaillée sur leurs comportements au sein du SiC. Un seuil de formation de bulles de xénon pourrait notamment être déterminé avec plus de précision. De plus, cela pourrait nous aider à mieux comprendre le lien entre le degré de désordre et l'oxydation sous irradiation du matériau.

Enfin, dans une optique plus centrée sur la forme du matériau, il serait intéressant de comparer le comportement de ces espèces dans des matériaux à base de SiC mais présentant une structuration différente. Par exemple, dans de nombreux concepts, le SiC est envisagé sous forme de dépôts CVD (Chemical Vapor Deposition). La comparaison entre un matériau fritté et un dépôt CVD pourrait mettre en évidence des différences de comportement, notamment en ce qui concerne l'effet de proximité avec la surface ou avec l'interface SiC/substrat. Les techniques CVD permettent aujourd'hui de maîtriser la texturation des couches ainsi que la taille de grains. Autant de paramètres qui peuvent influencer sur le comportement du matériau et de l'espèce implantée.

Annexe A : Spectres expérimentaux

La section suivante présente les spectres expérimentaux obtenus pour les différents échantillons. Pour les échantillons implantés en xénon et recuits, seuls les spectres à 2500 keV et 5700 keV sont donnés, les analyses à 7500 keV n'ont pu être réalisées en raison de problèmes récurrents sur l'accélérateur de l'IPNL. Pour la même raison, seul le spectre à 2500 keV est présenté dans le cas des échantillons recuits à 1000 °C.

1) Echantillon implanté en hélium à 5.10^{15} at.cm⁻²

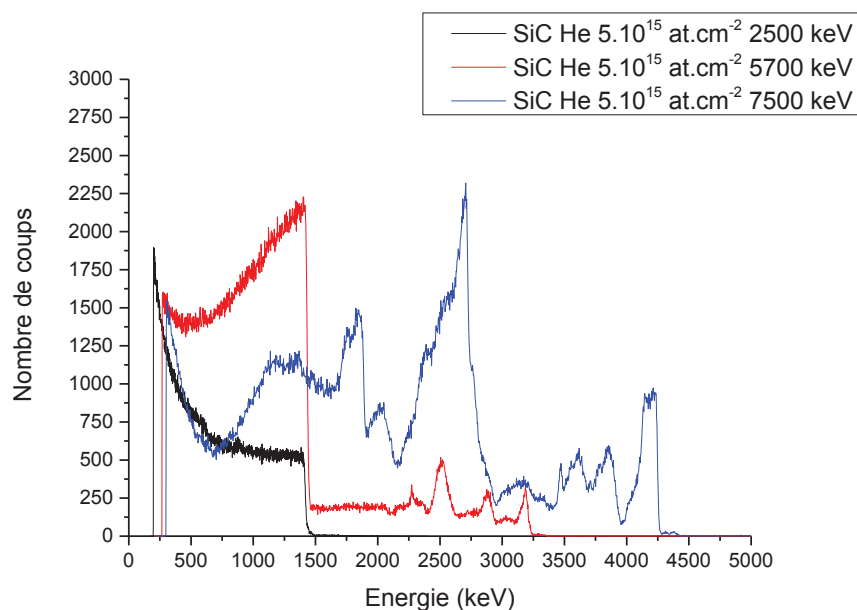


Fig. A.1 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en hélium à 5.10^{15} at.cm⁻².

2) Echantillon implanté en hélium à 1.10^{17} at.cm⁻²

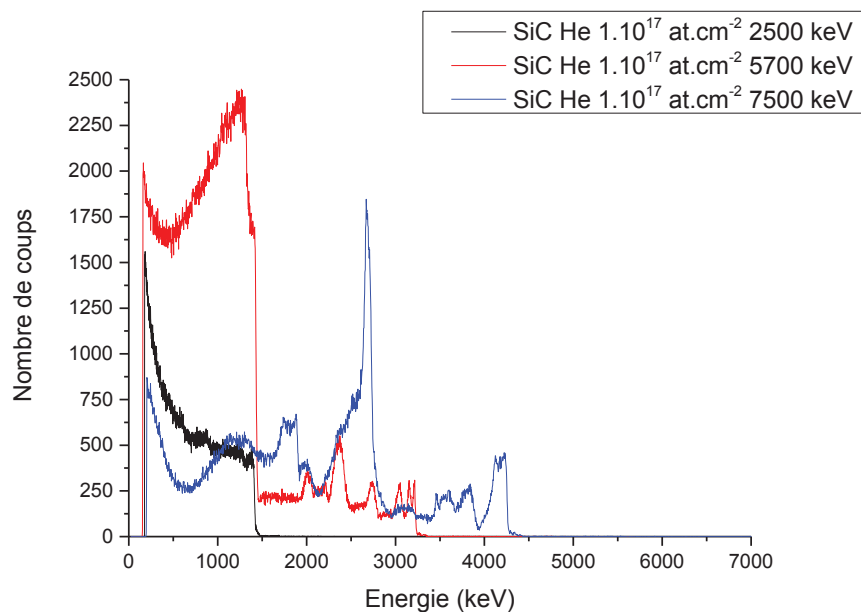


Fig. A.2 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en hélium à 1.10^{17} at.cm⁻².

3) Echantillon implanté en hélium à 1.10^{18} at.cm⁻²

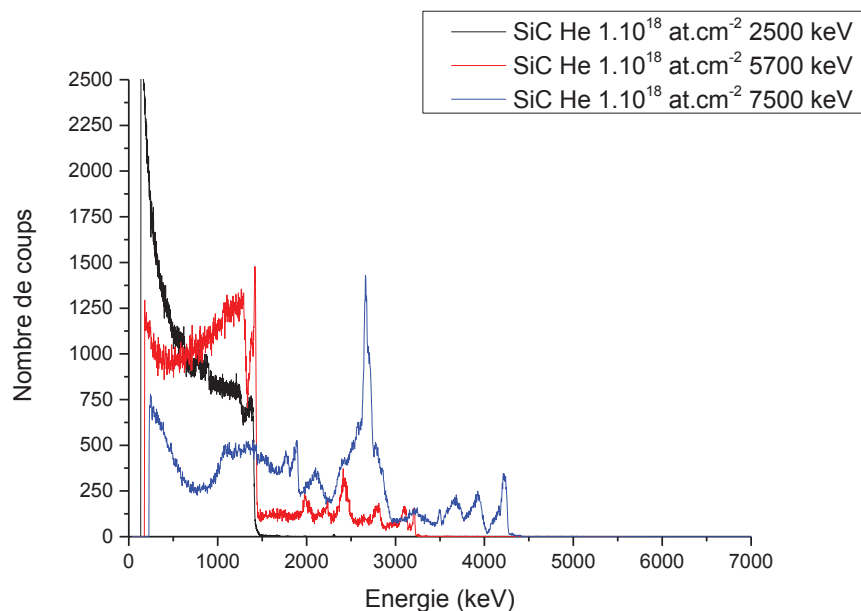


Fig. A.3 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en hélium à 1.10^{18} at.cm⁻².

4) Echantillon implanté en xénon à $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$

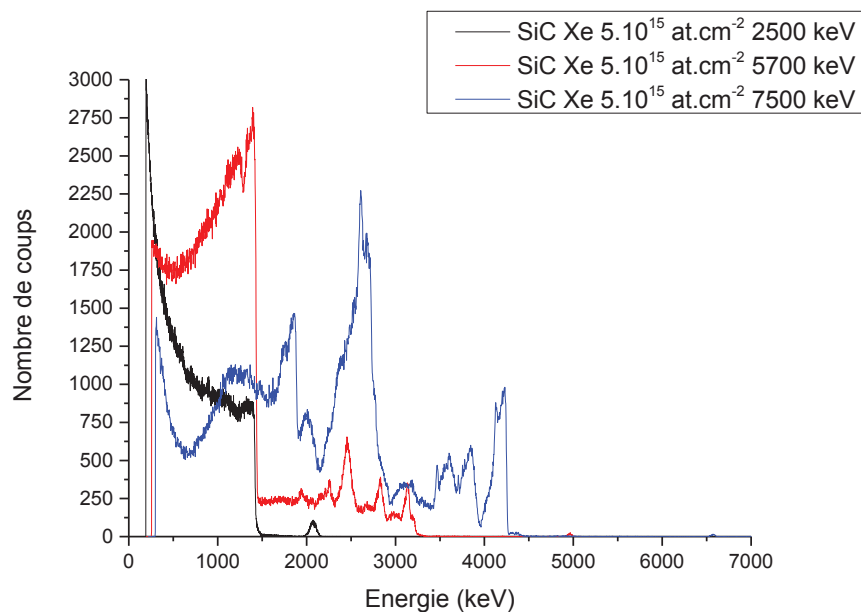


Fig. A.4 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

5) Echantillon implanté en xénon à $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ recuit à 400 °C

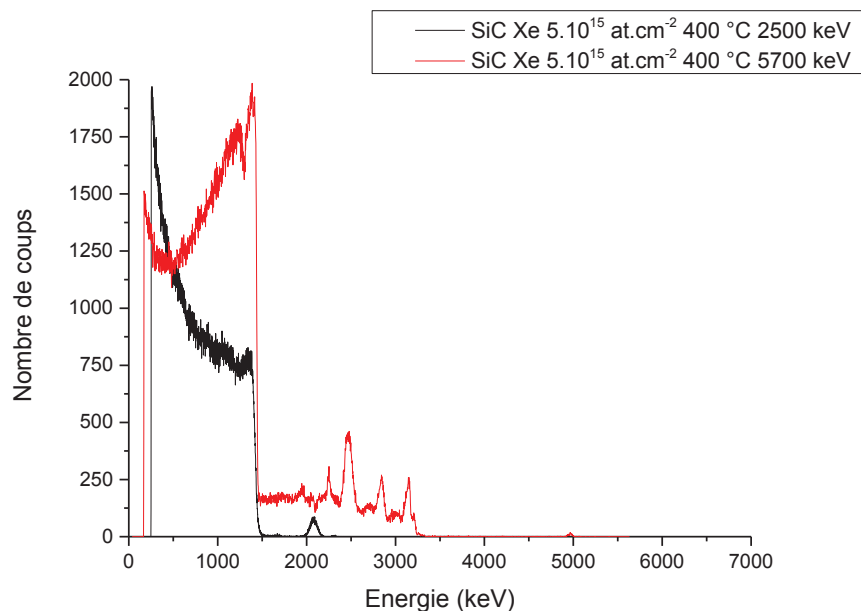


Fig. A.5 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à $5.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ recuit à 400 °C.

6) Echantillon implanté en xénon à 5.10^{15} at.cm⁻² recuit à 700 °C

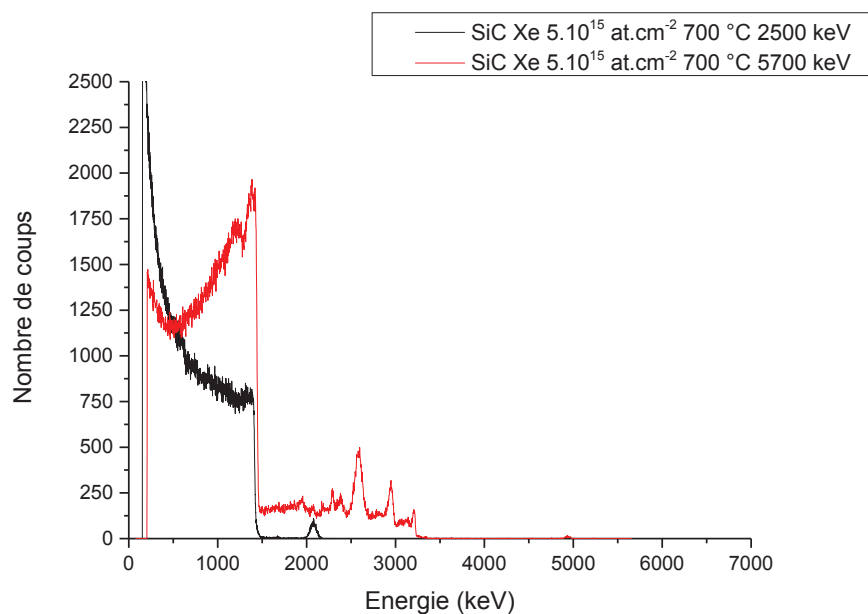


Fig. A.6 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à 5.10^{15} at.cm⁻² recuit à 700 °C.

7) Echantillon implanté en xénon à 5.10^{15} at.cm⁻² recuit à 1000 °C

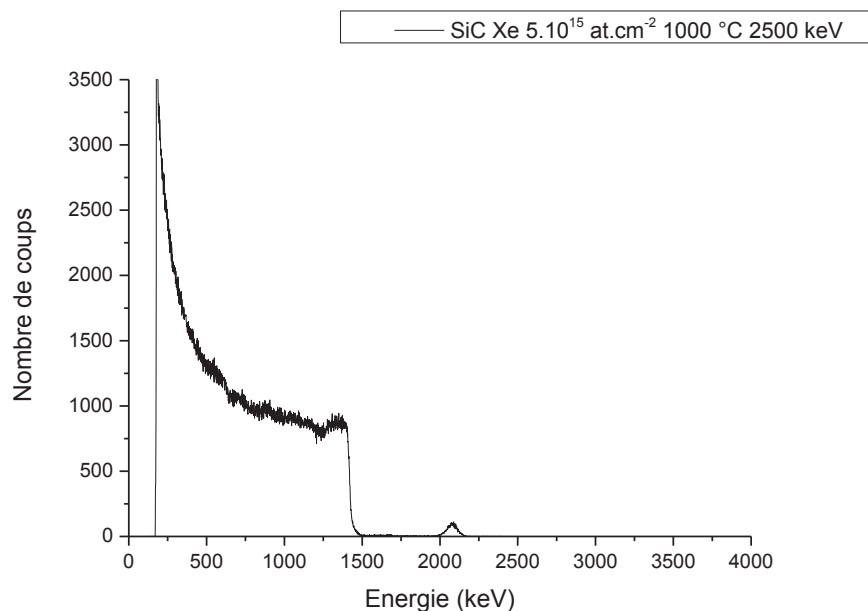


Fig. A.7: Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à 5.10^{15} at.cm⁻² recuit à 1000 °C.

8) Echantillon implanté en xénon à 1.10^{17} at.cm $^{-2}$

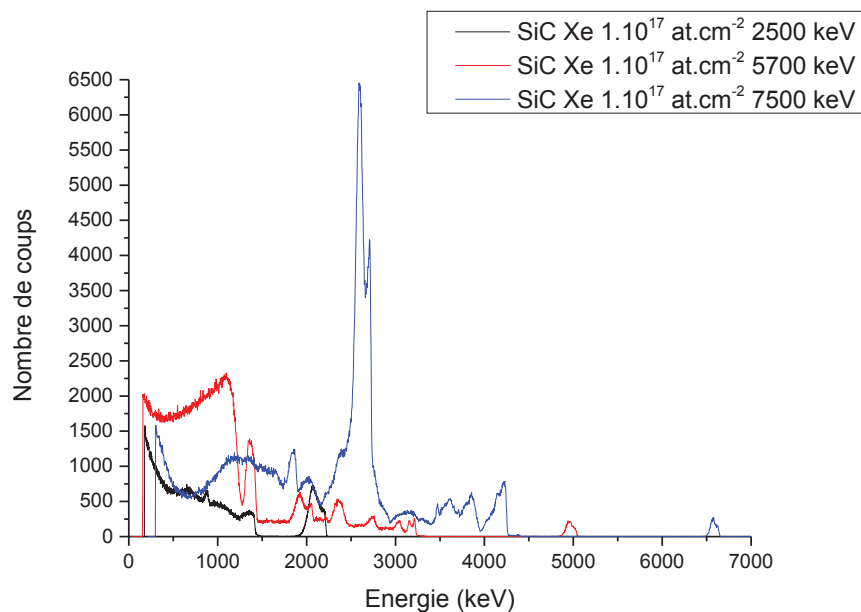


Fig. A.8 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à 1.10^{17} at.cm $^{-2}$.

9) Echantillon implanté en xénon à 1.10^{17} at.cm $^{-2}$ recuit à 400 °C

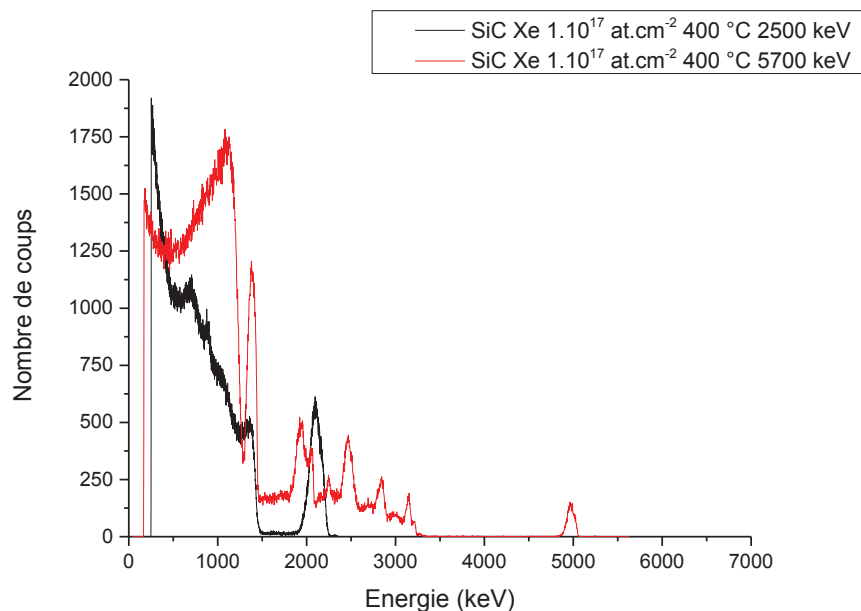


Fig. A.9 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à 1.10^{17} at.cm $^{-2}$ recuit à 400 °C.

10) Echantillon implanté en xénon à 1.10^{17} at.cm⁻² recuit à 700 °C

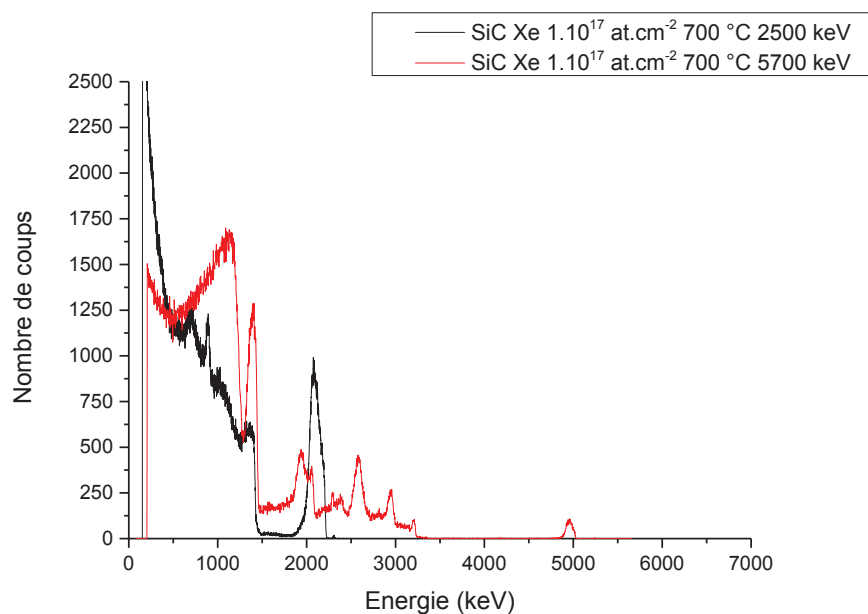


Fig. A.10 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à 1.10^{17} at.cm⁻² recuit à 700 °C.

11) Echantillon implanté en xénon à 1.10^{17} at.cm⁻² recuit à 1000 °C

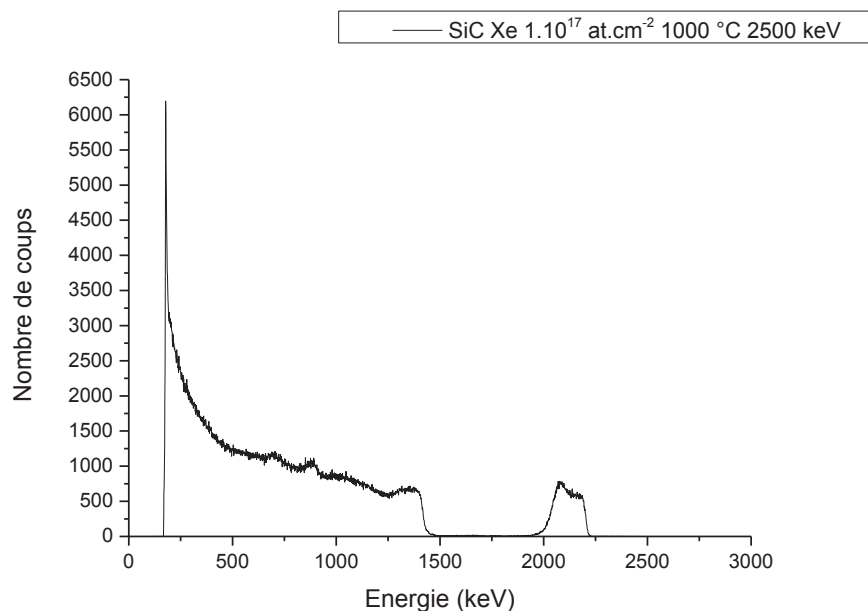


Fig. A.11 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à 1.10^{17} at.cm⁻² recuit à 1000 °C.

Annexe B : Dosage de l'hélium par Mi-ERDA

1) Analyse par Détection de Recul Élastique (ERDA)

Basée sur la diffusion élastique et l'interaction d'un ion incident sur les noyaux cibles, l'analyse par détection de recul élastique (Elastic Recoil Detection Analysis ou ERDA) nécessite l'utilisation d'ions plus lourds que les éléments cibles à doser et d'un angle d'incidence faible afin de favoriser l'éjection des atomes cibles. Cette méthode, permet d'obtenir le profil en profondeur d'éléments légers tels que les isotopes de l'hydrogène, voire de l'hélium. Dans le cas d'ions incidents lourds et énergétiques, on peut envisager l'obtention de profils d'éléments jusqu'à $Z = 50$.

Il existe trois types d'ERDA en fonction de la masse de la particule incidente. Lorsque l'on utilise des ions lourds (comme ^{35}Cl , ^{127}I ou ^{197}Au), on parle de Hi-ERDA (Heavy incident Ion ERDA [1]). Cette technique, qui fut la première utilisée, nécessite des accélérateurs assez puissants afin de donner une énergie suffisante aux ions incidents pour sonder la matière. La technique la plus utilisée est la Light incident Ion ERDA (Li-ERDA) [2]. Elle utilise un faisceau incident d'hélium et permet de doser l'hydrogène et le deutérium. La dernière méthode est la Mi-ERDA (Medium heavy Ion ERDA). Cette technique utilisant des ions de masse intermédiaire n'a été développée que récemment [3]. Elle peut ainsi permettre de doser des éléments plus lourds que l'hydrogène sans pour autant nécessiter des accélérateurs très puissants comme pour la Hi-ERDA.

Du fait d'un angle d'incidence faible, les atomes de la matrice sont diffusés et détectés aux angles avant. Il faut donc choisir une géométrie permettant une détection optimale. La géométrie couramment utilisée est indiquée sur la figure A.1. Les angles choisis sont généralement $\theta = 15^\circ$ et $\theta' = 15^\circ$. Cette technique possède une bonne sensibilité: il est ainsi possible de doser des éléments légers avec une concentration de l'ordre de 0,1% atomique.

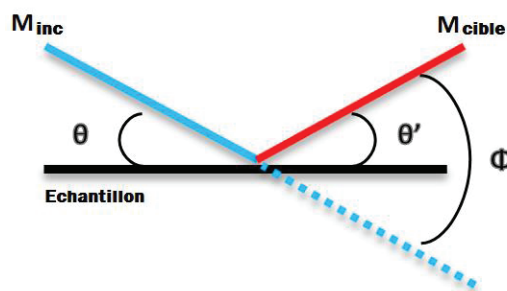


Fig. B.1 : Schéma de la géométrie classique en ERDA.

Les particules incidentes étant des ions lourds, une partie de ces ions va être rétrodiffusée par l'échantillon. L'utilisation d'un écran devant le détecteur est donc obligatoire, afin de protéger le détecteur et d'isoler le signal de l'élément à doser.

Dans le cadre de cette thèse, le développement d'une seconde technique de dosage de l'hélium par Mi-ERDA a été étudié avec un faisceau d'ions carbone de 7,5 MeV. Ce dosage doit permettre de venir confirmer les quantités d'hélium implantées initialement dans les échantillons à haute fluence. Ce développement a fait l'objet du stage de master 2 SYVIC de L. DERNONCOURT en 2014. Le spectre ERDA théorique obtenu avec du SiC implanté en ^3He à une fluence de $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ est représenté sur la figure A.2.

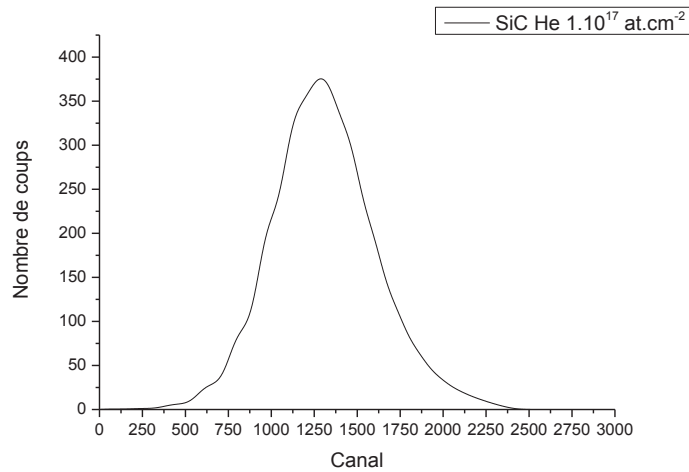


Fig. B.2 : Spectre simulé en ERDA carbone de 7,5 MeV d'un échantillon de SiC implanté en hélium à une fluence de $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$.

Le stage de L. DERNONCOURT a permis de mettre en évidence la présence d'une pollution d'hydrogène en surface des échantillons. Le signal de cet hydrogène interfère avec le signal de l'hélium 3 comme indiqué sur la figure A.3, rendant délicat l'analyse des résultats.

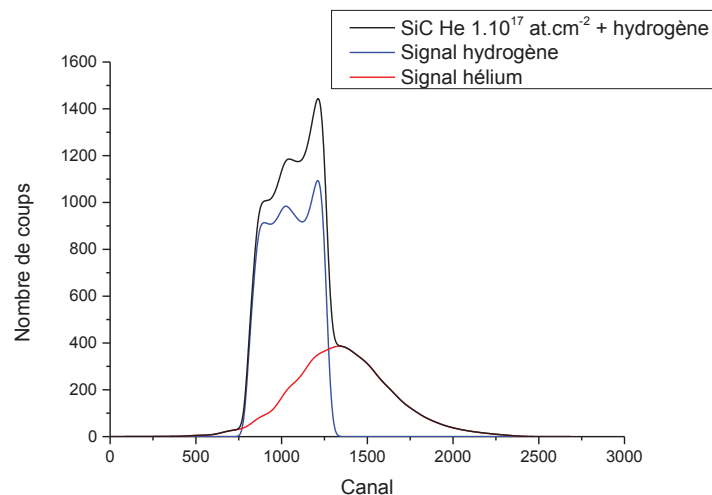


Fig. B.3 : Spectre simulé en ERDA carbone de 7,5 MeV d'un échantillon de SiC implanté à une fluence de $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$ en hélium et présentant une pollution de surface en hydrogène.

Les différents paramètres utilisés pour la Mi-ERDA sont résumés dans le tableau A.1.

Ion incident et énergie	Carbone de 7,5 MeV
Nature de l'écran et épaisseur	Mylar de 6,8 μm
Angle incident	15° par rapport à la surface
Angle de détection	15° par rapport à la surface
Profondeur sondée	Environ 430 nm
Résolution en profondeur	Environ 40 nm

Tableau B.1 : Résumé des paramètres choisis pour la réalisation de l'ERDA par des ions carbone.

2) Mesure de la fluence implantée à Φ_2^{He}

Afin de confirmer les fluences d'hélium, une analyse complémentaire par Mi-ERDA avec des ions carbone de 7,5 MeV a été réalisée sur l'échantillon implanté à Φ_2^{He} . Le spectre expérimental de cette analyse est présenté sur la figure A.4. L'analyse ERDA n'a pas été réalisée sur l'échantillon implanté à Φ_1^{He} à cause d'une trop faible concentration en hélium. Une panne de l'accélérateur 4 MV de l'IPNL a empêché l'analyse sur l'échantillon à Φ_3^{He} .

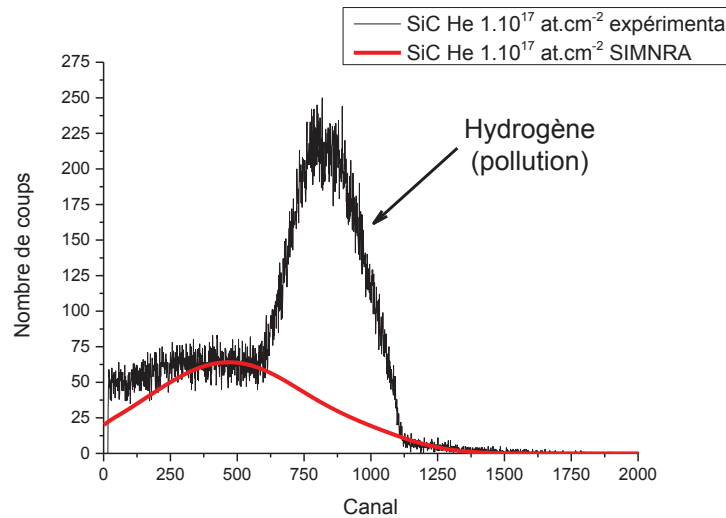


Fig. B.4 : Spectre expérimental et ajustement par le logiciel SIMNRA issue de l'analyse ERDA de l'échantillon implanté à Φ_2^{He} .

La pollution en hydrogène est clairement visible sur le spectre expérimental. L'ajustement réalisé avec le logiciel SIMNRA est en rouge sur la figure A.4. La composition en éléments majeurs utilisée est celle déduite des mesures RBS et NBS de l'échantillon implanté à Φ_2^{He} . Un assez bon accord est trouvé entre le spectre simulé et le spectre expérimental (le profil en hydrogène n'a pas été simulé pour cette analyse). Les mesures n'ont pas pu être effectuées sur les autres échantillons en raison des nombreuses pannes de l'accélérateur de l'IPNL.

Bibliographie annexe B

- [1]: J. L'Ecuyer, C. Brassard, C. Cardinal, J. Chabbal, L. Deschênes, J. P. Labrie, B. Terreault, J. G. Martel, R. St-Jacques, *Journal of Applied Physics*, 47 (1976) 381.
- [2]: S. Yamaguchi, S. Nagata, K. Takahiro and S. Yamamoto, *Journal of Nuclear Materials*, 220-222 (1995) 878.
- [3]: E. Markina, M. Mayer and H. T. Lee, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interaction with Materials and Atoms*, 269 (2011) 3094.

Liste des figures

Fig. 1.1: Evolution des réacteurs du parc électronucléaire en fonction du temps [1].....	23
Fig. 1.2: Schéma des six concepts retenus pour la quatrième génération de réacteurs nucléaires [2]...	25
Fig. 1.3 : Sections efficaces des principales réactions de fusion.	33
Fig. 1.4 : Schéma du principe de confinement magnétique dans un tokamak.....	34
Fig. 1.5 : Schémas à l'échelle des réacteurs Tore Supra, JET, ITER et DEMO (de gauche à droite)...	34
Fig. 1.6 : Image MEB d'un composite SiC/SiC _f composé de fibres de SiC (1), d'une interphase pyrocarbone (2) et d'une matrice SiC (3) [56].	36
Fig. 1.7 : Diagramme de phases du SiC [57].....	37
Fig. 1.8 : Structure tétraédrique du carbure de silicium [58].....	37
Fig. 1.9 : Structure cristallographiques des principaux polytypes de SiC (3C, 4H, 6H et 15R) [60]. ...	38
Fig. 1.10 : Diagramme de stabilité des polytypes de SiC en fonction de la température [63].	39
Fig. 1.11 : Schéma de la structure cristalline du 3C-SiC.....	39
Fig. 1.12 : Variation de la ténacité du β -SiC en fonction de la taille de grains d'après [60].....	40
Fig. 1.13 : Variation de la ténacité du β -SiC en fonction de la température d'après [60].	41
Fig. 1.14 : Variation du module d'élasticité du SiC en fonction de la porosité d'après [60].	41
Fig. 1.15 : Variation du module d'élasticité du SiC en fonction de la température d'après [60].	42
Fig. 1.16 : Variation de la dureté Vickers du SiC en fonction de la porosité et de la température.	43
Fig. 1.17 : Evolution du coefficient de dilatation thermique du SiC en fonction de la température d'après [60].....	44
Fig. 1.18 : Variation de la conductivité thermique du SiC en fonction de la température pour différentes tailles de grains moyennes d'après [60].	46
Fig. 1.19 : Transition oxydation passive-oxydation active du SiC pour différents auteurs (courbes tracées à partir des données du Tableau 1.7). L'extrapolation jusqu'à 1000 °C est tracée en pointillé pour chaque courbe.	56
Fig. 1.20 : Gains de REP actuelles en Zircaloy 4.	58
Fig. 1.21 : Schéma du concept Sandwich, le SiC est présent dans les couches 1 et 3 [56].	59
Fig. 1.22 : Schéma du concept de gaine Triplex [164].	60
Fig. 1.23 : Concept aiguille possible pour un GFR [167].	61
Fig. 1.24 : a) Assemblage hexagonal possible pour un GFR. On remarque que les plaques sont arrangées en losange. b) Eclaté d'une plaque macro-structurée pour un GFR. Les pastilles combustibles sont en rouges [166].	61
Fig. 1.25 : Cœur envisagé pour le GFR-2400 composés d'assemblages hexagonaux. Le SiC serait un des composants des assemblages combustibles [4].	62
Fig. 1.26 : a) Assemblage hexagonal envisagé pour le GFR-2400, b) schéma d'un crayon combustible [4].	62

Fig. 1.27 : Schéma d'une particule TRISO [168].	63
Fig. 1.28 : Images des différents assemblages combustibles composés de particules TRISO : a) concept à blocs prismatiques et compacts et b) concept à boulets [166].	64
Fig. 1.29: Schéma d'un Tokamak. Les couvertures tritigènes sont en jaunes et le divertor apparait en marron.	65
Fig. 1.30 : Image MEB d'un composite W/SiC/W [182].	66
Fig. 1.31 : Schéma d'un élément d'une couverture tritigène de type « Self Cooled Lithium Lead ». Les parties SiC sont en violet et en rouge. Le mélange de lithium et de plomb circule dans la partie rouge et entre les parties rouges et violettes.	66
Fig. 1.32 : Schéma d'un élément d'une couverture tritigène de type « Dual Coolant Lithium Lead » [134].	67
Fig. 1.33 : Disque de frein en composite C/C-SiC d'une Porsche Carrera GT.	68
Fig. 1.34 : Maquette de la turbine LEAP.	68
Fig. 1.35 : a) Prototype de véhicule spatial IXV, le bouclier thermique étant la partie noire sur le prototype. b) Miroir principal du télescope Herschel.	69
Fig. 1.36 : Schéma de la structure cristalline du TiC [198].	70
Fig. 1.37 : Diagramme de phase de TiC.	70
Fig. 1.38 : Variation de la conductivité thermique du TiC en fonction de la température [53].	71
Fig. 1.39 : Schéma de la démarche expérimentale suivie lors de cette thèse	73
Fig. 2.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un réacteur de pyrolyse laser	91
Fig. 2.2 : Image MET de la poudre initiale. Les grains de poudre initiaux ont une taille de 16,6 nm [4].	92
Fig. 2.3 : Fraction du volume total occupée par les particules en fonction de leur taille (trait plein) et nombre de particules en fonction de leur taille (en pointillé) [4].	93
Fig. 2.4 : Schéma de la technique de frittage SPS [8].	94
Fig. 2.5 : Four tubulaire de l'IPNL utilisé pour les différents recuits.	96
Fig. 2.6 : Profils théoriques d'implantation en hélium et en xénon dans SiC pour les fluences de 5.10^{15} at.cm ⁻² et 1.10^{17} at.cm ⁻² .	97
Fig. 2.7 : Profil théorique d'implantation en hélium dans SiC à une fluence de 1.10^{18} at.cm ⁻² .	98
Fig. 2.8 : Profils théoriques de dpa en hélium et en xénon.	99
Fig. 2.9 : Schéma du principe de fonctionnement d'un MEB.	103
Fig. 2.10 : Schéma montrant les différentes particules pouvant être détectées avec un MEB.	104
Fig. 2.11 : a) Profondeur d'émission des différentes particules pouvant être détectées avec un MEB. b) Variation de la profondeur sondée en fonction de la tension d'accélération du faisceau incident.	104
Fig. 2.12 : Photographies des MEB utilisés lors de cette thèse. a) MEB FEI QUANTA 250 FEG. b) MEB Zeiss Merlin compact.	105
Fig. 2.13 : a) Coupe transverse d'un MET. b) MET JEOL® 2100F utilisé lors de cette thèse.	106

Fig. 2.14 : a) Image MEB de la fabrication d'une lame mince. b) Image MEB d'une lame mince déposée sur une grille de microscopie [22].	107
Fig. 2.15 : Images MEB d'une lame mince de SiC vue de côté (a)) et du haut (b)). La partie grise en surface sur l'image a) est le dépôt de platine utilisé pour protéger la surface.	107
Fig. 2.16 : a) Image en MET-HR d'un échantillon de SiC implanté en hélium 1.10^{17} at.cm ⁻² . b) FFT de l'image précédente. Les flèches rouges indiquent une orientation cristalline choisie pour une FFT inverse. c) FFT inverse suivant l'orientation cristalline choisie.	108
Fig. 2.17 : Figures de diffraction: a) d'un échantillon de SiC polycristallin, b) d'un grain unique de TiC et c) d'un échantillon de SiC amorphe.	109
Fig. 2.18 : Figure de diffraction d'un échantillon de platine (a)) et profil d'intensité associé (b)). Les pics détectés par le logiciel sont indiqués en vert. Les plans atomiques associés sont aussi indiqués	110
Fig. 2.19 : Schéma des analyses en diffraction réalisées. La taille de chaque zone analysée correspond à la taille du diaphragme de sélection d'aire.	111
Fig. 2.20 : a) Image C-TEM d'un échantillon de SiC implanté en hélium à 1.10^{17} at.cm ⁻³ . b) Image STEM-HAADF du même échantillon et c) cartographie X en silicium associée.	112
Fig. 2.21 : Photographies de la voie de faisceau de l'accélérateur Van de Graaff 4 MV de l'IPNL (a)) et de la chambre multi-analyses utilisée pour les analyses par faisceau d'ions (b)).	113
Fig. 2.22 : Résolution en profondeur pour les expériences de RBS à 2,5 MeV.	114
Fig. 2.23 : Exemple de spectre expérimental (points noirs) et de spectre simulé (ligne rouge) d'un échantillon de SiC implanté en xénon.	115
Fig. 2.24 : Schéma de la géométrie NRA utilisée ($\theta = 20^\circ$ et $\theta' = 20^\circ$).	116
Fig. 2.25 : Section efficace de la réaction $^3\text{He} (d, p)$ [27].	116
Fig. 2.26 : Convolution entre la section efficace de la réaction $^3\text{He} (d, p) \alpha$ et le profil d'implantation en hélium des échantillons de SiC.	117
Fig. 2.27 : Exemple de spectre expérimental d'un échantillon de SiC implanté en hélium 3. Les signaux des principales réactions sont indiqués.	118
Fig. 2.28 : Sections efficaces à 172° des réactions a) $^{12}\text{C} (\alpha, \alpha) ^{12}\text{C}$ et b) $^{16}\text{O} (\alpha, \alpha) ^{16}\text{O}$ [29].	119
Fig. 2.29 : Diffraction des rayons X sur un cristal selon les conditions de Bragg.	120
Fig. 2.30 : Image MEB de la surface d'un échantillon de TiC après recuit de guérison.	122
Fig. 2.31 : Profils théoriques d'implantation en hélium et en xénon dans TiC pour les fluences de 5.10^{15} at.cm ⁻² et 1.10^{17} at.cm ⁻² ($1,2.10^{17}$ at.cm ⁻² dans le cas du xénon).	123
Fig. 2.32 : Profil théorique d'implantation en hélium dans TiC à une fluence de 1.10^{18} at.cm ⁻² .	123
Fig. 2.33 : Profils théoriques de dpa en hélium et en xénon dans le TiC.	124
Fig. 2.34 : Comparaison entre les spectres NRA bruts du SiC et du TiC implantés en hélium à 1.10^{17} at.cm ⁻² .	125
Fig. 2.35 : Convolution entre la section efficace de la réaction $^3\text{He} (d, p) \alpha$ et le profil d'implantation en hélium des échantillons de SiC et de TiC.	125

Fig. 3.1 : Images MEB d'un échantillon vierge après le recuit de guérison à deux grossissements : a) x2500 et b) x50000.....	130
Fig. 3.2 : Image MET du matériau initial. Un diffractogramme de cette zone est présenté en encart.	131
Fig. 3.3 : Distribution de la taille des grains sur 660 grains.....	131
Fig. 3.4 : Images MET en haute résolution d'une séparation entre les grains. Les plans graphène (entourés en rouge) sont clairement visibles sur l'image b). Les plans atomique d'un grain de SiC (en bleu) sont aussi visibles sur cette images.	132
Fig. 3.5 : Spectres RBS et NBS expérimentaux d'un échantillon de SiC vierge. Etant un élément relativement léger, le silicium possède de nombreuses résonances [3].....	133
Fig. 3.6 : Figure de diffraction d'un échantillon de SiC(a)) et profil radial d'intensité associé (b)). Les pics détectés par le logiciel sont indiqués en vert. Les plans atomiques associés sont aussi indiqués.	134
Fig. 3.7 : Spectre DRX d'un échantillon vierge de SiC.	135
Fig. 3.8 : Images MEB des échantillons irradiés en xénon a) à Φ_1^{Xe} et b) à Φ_2^{Xe}	136
Fig. 3.9 : Image SEM-BSE de l'échantillon irradié en xénon Φ_2^{Xe}	136
Fig. 3.10 : Images MET des échantillons irradiés en xénon a) à Φ_1^{Xe} et b) à Φ_2^{Xe}	137
Fig. 3.11 : Clichés de diffraction de l'échantillon irradié en xénon à Φ_1^{Xe} . Les différents clichés correspondent aux zones repérées sur la figure 3.10 a).....	137
Fig. 3.12 : Superposition d'une image MET de l'échantillon irradié à Φ_1^{Xe} et des profils théoriques en xénon et de dpa.....	138
Fig. 3.13 : Clichés de diffraction de l'échantillon irradié en xénon à Φ_2^{Xe} . Les différents clichés correspondent aux zones repérées sur la figure 3.10 b).....	138
Fig. 3.14 : Image STEM de l'échantillon Φ_2^{Xe} . Les bulles sont en blanc et les cavités en noir. La présence de bulles nanométriques est aussi à noter.....	139
Fig. 3.15 : Traitement d'image effectué sur l'échantillon Φ_2^{Xe} avec le logiciel Image J. a) Image STEM de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} . b) Image MET avec le contour des bulles repéré. c) Contour des bulles extrait de l'image.....	140
Fig. 3.16 : Histogramme de la distribution de la taille des bulles pour l'échantillon à Φ_2^{Xe}	140
Fig. 3.17 : Histogramme de la distribution de l'orientation des bulles par rapport à la surface pour l'échantillon à Φ_2^{Xe}	141
Fig. 3.18 : Image STEM et cartographies en xénon, oxygène, silicium et carbone associées de l'échantillon implanté à Φ_1^{Xe}	142
Fig. 3.19 : Image STEM et cartographies en xénon, silicium, carbone et oxygène associées de l'échantillon implanté Φ_2^{Xe}	144
Fig. 3.20 : Profils expérimentaux en carbone, en silicium et en oxygène pour les échantillons implantés à Φ_1^{Xe} (a)) et à Φ_2^{Xe} (b)).	145
Fig. 3.21 : Profils expérimentaux en carbone, en silicium et en oxygène pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} . L'échelle en profondeur est convertie en prenant en compte la densité de SiO ₂	146

Fig. 3.22 : Superposition de l'image MET et des profils expérimentaux en carbone, en silicium et en oxygène pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe}	146
Fig. 3.23 : Profils expérimental et théorique en xénon pour l'échantillon implanté à Φ_1^{Xe}	147
Fig. 3.24 : a) Profils expérimental et théorique en xénon pour la fluence Φ_2^{Xe} après conversion de la profondeur en prenant comme densité celle de SiO_2 . b) Distribution bimodale du profil en xénon pour une fluence de $1.10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	148
Fig. 3.25 : Superposition du profil de xénon expérimental et de l'image MET de l'échantillon à Φ_2^{Xe}	148
Fig. 4.1 : Images MEB de la surface de l'échantillon irradié à Φ_1^{Xe} :a) après implantation, b) après le traitement thermique de 2 heures à 400 °C, c) après le traitement thermique de 2 heures à 700 °C et d) après le traitement thermique de 2 heures à 1000 °C.	152
Fig. 4.2 : Images MET de l'échantillon irradié à Φ_1^{Xe} :a) après implantation, b) après le traitement thermique de 2 heures à 400 °C, c) après le traitement thermique de 2 heures à 700 °C et d) après le traitement thermique de 2 heures à 1000 °C.	153
Fig. 4.3 : Epaisseur de la zone amorphe dans l'échantillon irradié en xénon à Φ_1^{Xe} en fonction de la température.....	154
Fig. 4.4 : Profils en silicium, carbone et oxygène pour l'échantillon tel qu'implanté et après recuit à 700 °C pour la fluence Φ_1^{Xe}	155
Fig. 4.5 : Profils en xénon pour l'échantillon implanté à Φ_1^{Xe} après implantation (en noir) et après les traitements thermiques à 400 °C et 700 °C (respectivement en rouge et en bleu).	156
Fig. 4.6 : Images MEB de la surface de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} :a) après implantation, b) après le traitement thermique de 2 heures à 400 °C, c) après le traitement thermique de 2 heures à 700 °C et d) après le traitement thermique de 2 heures à 1000 °C.	157
Fig. 4.7 : Images MEB en électrons secondaires (a)) et en électrons rétrodiffusés (b)) de la surface de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} après le traitement thermique de 2 heures à 1000 °C.....	158
Fig. 4.8 : Images MEB des arrachements en surface de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} après 2 heures à 1000 °C.....	158
Fig. 4.9 : Images MET de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} :a) après implantation, b) après le traitement thermique de 2 heures à 400 °C, c) après le traitement thermique de 2 heures à 700 °C et d) après le traitement thermique de 2 heures à 1000 °C.	159
Fig. 4.10 : Cliché MET d'une zone de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} présentant un arrachement.....	160
Fig. 4.11 : Image STEM des nanobulles présentes dans les ilots de SiC de l'échantillon irradié à Φ_2^{Xe} recuit 2 heures à 1000 °C.	160
Fig. 4.12 : Fit ellipse appliqué sur les échantillons à Φ_2^{Xe} :a) après irradiation, b) après le traitement thermique de 2 heures à 400 °C, c) après le traitement thermique de 2 heures à 700 °C et d) après le traitement thermique de 2 heures à 1000 °C.	161

Fig. 4.13 : Histogramme de la répartition de la taille des bulles en fonction du traitement thermique.	162
Fig. 4.14 : Distribution de l'orientation des bulles par rapport à la surface de l'échantillon pour les différents traitements thermiques.	163
Fig. 4.15 : Image STEM et cartographies en xénon, oxygène, silicium et carbone associées pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} en xénon après le traitement thermique à 400 °C.	164
Fig. 4.16 : Image STEM et cartographies en xénon, oxygène, silicium et carbone associées pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} en xénon après le traitement thermique à 700 °C.	164
Fig. 4.17 : Image STEM et cartographies en xénon, oxygène, silicium et carbone associées pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} en xénon après le traitement thermique à 1000 °C.	165
Fig. 4.18 : Profils en silicium, carbone et oxygène tel qu'implanté et après le traitement thermique à 400 °C (a)) et à 700 °C (b)) pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} .	166
Fig. 4.19 : Profils en xénon pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} après implantation (en noir) et après les recuits à 400 °C et 700 °C (respectivement en rouge et en bleu).	166
Fig. 5.1 : Images MEB de la surface des échantillons irradiés à a) Φ_1^{He} , b) Φ_2^{He} et c) Φ_3^{He} .	170
Fig. 5.2 : Images MET des échantillons irradiés à a) Φ_1^{He} , b) Φ_2^{He} et c) Φ_3^{He} . Les zones indiquées (carrés rouges) correspondent aux zones analysées en diffraction SAED.	171
Fig. 5.3 : Clichés de diffraction de l'échantillon irradié en hélium à Φ_1^{He} . Les différents clichés correspondent aux zones repérées sur la figure 5.2 a).	172
Fig. 5.4 : Images MET (a)) et STEM (b) de la bande irradiée de l'échantillon à Φ_2^{He} .	172
Fig. 5.5 : Clichés de diffraction de l'échantillon irradié en hélium à Φ_2^{He} . Les différents clichés correspondent aux zones repérées sur la figure 5.2 b).	173
Fig. 5.6 : Image MET de la limite entre une zone non irradiée et une zone irradiée à Φ_3^{He} .	173
Fig. 5.7 : Image STEM de la zone irradiée de l'échantillon à Φ_3^{He} .	174
Fig. 5.8 : Clichés de diffraction de l'échantillon irradié en hélium à Φ_3^{He} . Les différents clichés correspondent aux zones repérées sur la figure 5.2 c).	174
Fig. 5.9 : Traitement d'image effectué sur l'échantillon Φ_3^{He} avec le logiciel Image J. a) Image MET de l'échantillon irradié à Φ_3^{He} , b) image binaire présentant les bulles extraites de l'image par le logiciel.	175
Fig. 5.10 : Histogramme de la distribution de la taille des bulles pour l'échantillon à Φ_3^{He} .	176
Fig. 5.11 : Image STEM et cartographies X associées en carbone, oxygène et silicium pour l'échantillon implanté à Φ_1^{He} .	177
Fig. 5.12 : Image STEM et cartographies X associées en carbone, oxygène et silicium pour l'échantillon implanté à Φ_2^{He} .	178
Fig. 5.13 : Image STEM et cartographies X associées en carbone, oxygène et silicium pour l'échantillon implanté à Φ_3^{He} .	179

Fig. 5.14 : Profils expérimentaux en carbone, en silicium et en oxygène pour l'échantillon implanté à Φ_2^{He} . a) échelle en at.cm^{-2} et b) échelle en nm obtenue en considérant la densité de SiC.....	180
Fig. 5.15 : Profils expérimentaux en carbone, en silicium et en oxygène pour l'échantillon implanté à Φ_3^{He} . a) échelle en at.cm^{-2} et b) échelle en nm obtenue en considérant une densité moyenne de 2,54.	181
Fig. 5.16 : Fluence d'oxygène mesurée en fonction de la fluence d'hélium.	181
Fig. 5.17 : Spectres expérimentaux RBS et NBS pour l'échantillon implanté à Φ_2^{He} . Les déplétions dues à l'hélium sont clairement visibles.....	182
Fig. 5.18 : Profil expérimental en hélium déduit de la déplétion des signaux de carbone, silicium et oxygène pour l'échantillon implanté à Φ_2^{He}	183
Fig. 5.19 : Superposition des profils expérimental et théorique d'hélium et de l'image STEM de l'échantillon implanté à Φ_2^{He}	184
Fig. 5.20 : Profil expérimental en hélium déduit de la déplétion des signaux de carbone, silicium et oxygène pour l'échantillon implanté à Φ_3^{He} . L'échelle en profondeur est obtenue avec une densité de 2,54. Le profil théorique d'hélium et le Rp dans SiC sont aussi indiqués.....	185
Fig. 5.21 : Superposition des profils expérimental et théorique d'hélium et de l'image STEM de l'échantillon implantée à Φ_3^{He}	185
Fig. 5.22 : Spectres NRA obtenus pour un échantillon de SiC vierge et pour les différents échantillons implantés en hélium 3. Les réactions correspondant aux différents signaux sont aussi indiquées.....	186
Fig. 5.23 : Signaux des protons (a)) et des α (b)) de la réaction $^3\text{He}(\text{d}, \text{p})\alpha$ obtenus pour les différents échantillons implantés en hélium 3.	187
Fig. 6.1 : Schéma du modèle de nucléation de bulles et croissance d'oxyde durant l'implantation en xénon à température ambiante dans SiC.	192
Fig. 6.2 : Modèle schématique de l'évolution de la morphologie de l'échantillon implanté en xénon à haute fluence Φ_2^{Xe} après les différents recuits successifs.....	194
Fig. 6.3 : Schéma du modèle de nucléation de bulles et d'oxydation de la zone irradiée durant l'implantation en hélium à température ambiante dans SiC.....	198
Fig. 6.4 : a) Image MEB de la surface d'un échantillon de TiC implanté en xénon à $1,2 \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$. b) Image MET de ce même échantillon. Des micro-fissures sont visibles sous la surface.....	199
Fig. 6.5 : Image MET d'un chapelet de bulles d'hélium visible à un joint de grains de l'échantillon de TiC irradié à Φ_3^{He}	200
Fig. A.1 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en hélium à $5 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	207
Fig. A.2 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en hélium à $1 \cdot 10^{17} \text{ at.cm}^{-2}$	208
Fig. A.3 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en hélium à $1 \cdot 10^{18} \text{ at.cm}^{-2}$	208
Fig. A.4 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à $5 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$	209
Fig. A.5 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à $5 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ recuit à 400°C	209

Fig. A.6 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à 5.10^{15} at.cm ⁻² recuit à 700 °C.....	210
Fig. A.7: Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à 5.10^{15} at.cm ⁻² recuit à 1000 °C.....	210
Fig. A.8 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à 1.10^{17} at.cm ⁻²	211
Fig. A.9 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à 1.10^{17} at.cm ⁻² recuit à 400 °C.....	211
Fig. A.10 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à 1.10^{17} at.cm ⁻² recuit à 700 °C.....	212
Fig. A.11 : Spectres expérimentaux de l'échantillon de SiC implanté en xénon à 1.10^{17} at.cm ⁻² recuit à 1000 °C.....	212
Fig. B.1 : Schéma de la géométrie classique en ERDA.	213
Fig. B 2 : Spectre simulé en ERDA carbone de 7,5 MeV d'un échantillon de SiC implanté en hélium à une fluence de 1.10^{17} at.cm ⁻²	214
Fig. B.3 : Spectre simulé en ERDA carbone de 7,5 MeV d'un échantillon de SiC implanté à une fluence de 1.10^{17} at.cm ⁻² en hélium et présentant une pollution de surface en hydrogène.	214
Fig. B.4 : Spectre expérimental et ajustement par le logiciel SIMNRA issue de l'analyse ERDA de l'échantillon implanté à Φ_2^{He}	215

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Principales caractéristiques des concepts de réacteurs de la génération IV [2, 36, 37]...	31
Tableau 1.2 : Principales propriétés de quelques céramiques envisagées dans les réacteurs nucléaires [53].	35
Tableau 1.3 : Paramètres de maille et densité de différents polytypes de SiC [53].	39
Tableau 1.4 : Comparaison des propriétés électriques du SiC, du silicium et de l'arséniure de gallium [53].	46
Tableau 1.5 : Résumé des différents seuils d'amorphisation en fonction de la particule incidente et de l'énergie. La température critique d'amorphisation est aussi indiquée.	49
Tableau 1.6 : Résumé des différentes températures de recristallisation pour le SiC amorphe.	51
Tableau 1.7 : Tableau récapitulatif des pressions partielles d'oxygène de transition en fonction de la température pour différentes études.	55
Tableau 2.1 : Protocole de séchage des pastilles de SiC après dispersion.	92
Tableau 2.2 : Protocole de polissage des échantillons de SiC.	95
Tableau 2.3 : Paramètres d'implantation en hélium et xénon, simulés par SRIM, pour les différentes fluences étudiées. L'intensité du faisceau lors de l'implantation est aussi indiquée.	99
Tableau 2.4 : Paramètres appliqués pour les recuits thermiques post implantation.	100
Tableau 2.5 : Tableau comparant les distances interréticulaires du platine données par le logiciel et les distances théoriques.	110
Tableau 2.6 : Paramètres d'implantation en hélium et xénon dans le TiC pour les différentes fluences étudiées simulés par SRIM.	124
Tableau 3.1 : Concentration atomique des différents éléments constitutifs du SiC étudié. Ces valeurs sont comparées avec celles de la poudre initiale et celles des frittés synthétisés dans [2, 4].	133
Tableau 3.2 : Tableau comparant les distances interréticulaires données par le logiciel et les distances interréticulaire théoriques pour le 3C-SiC.	134
Tableau 3.3 : Fluence totale d'oxygène mesurée dans la bande implantée pour chaque fluence de xénon.	147
Tableau 4.1 : Fluences expérimentales en xénon déduites avec le logiciel SIMNRA pour l'échantillon implanté à Φ_1^{Xe} après les différents traitements thermiques.	156
Tableau 4.2 : Résumé des différents paramètres mesurés pour les bulles de xénon dans l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} après les différents recuits.	162
Tableau 4.3 : Fluences en xénon mesurées pour l'échantillon implanté à Φ_2^{Xe} après les différents traitements thermiques.	167
Tableau 5.1 : Fluence totale d'oxygène mesurée dans la bande implantée pour chaque fluence d'hélium.	181

Tableau 5.2: Résumé des différentes fluences mesurées pour les échantillons implantés à Φ_2^{He} et Φ_3^{He}	187
Tableau 6.1 : Résumé des différents paramètres caractéristiques pour les fluences implantées.	196
Tableau 6.2 : Résumé des différentes fluences expérimentales mesurées pour SiC et TiC.	200
Tableau B.1 : Résumé des paramètres choisi pour la réalisation de l'ERDA par des ions carbone....	215

