



Comportement des silices mésoporeuses sous irradiations ioniques

Yu Lou

► To cite this version:

Yu Lou. Comportement des silices mésoporeuses sous irradiations ioniques. Autre. Université Montpellier, 2016. Français. NNT : 2016MONTT228 . tel-01809035

HAL Id: tel-01809035

<https://theses.hal.science/tel-01809035>

Submitted on 6 Jun 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur

Délivré par ETABLISSEMENT

Université de Montpellier

**Préparée au sein de l'école doctorale
Sciences Chimiques Balard (ED459)**

**Et de l'unité de recherche
Institut de Chimie Séparative de Marcoule**

Spécialité : Chimie des Matériaux

**Présentée par
Yu LOU**

**Comportement des Silices Mésoporeuses
sous Irradiations Ioniques**

Soutenue le 9 décembre 2016 devant le jury composé de

Pr. Bruno CANUT	INL/INSA Lyon	Rapporteur
Pr. Luca MALFATTI	DADU/Univ.Sassari	Rapporteur
Pr. André AYRAL	IEM/Montpellier	Examineur
Dr. Xavier DESCHANELS	CEA/Marcoule	Directeur de thèse
Dr. David SIMEONE	CEA/Saclay	Co-directeur de thèse
Dr. Sandrine DOURDAIN	CEA/Marcoule	Encadrante
Dr. Jean-Marc DELAYE	CEA/Marcoule	Membre invité
Dr. Marjorie Bertholus	CEA/Cadarache	Membre invitée

Résumé

Dans le cadre de la recherche de nouvelles solutions pour le traitement des effluents radioactifs, la stratégie dite de « séparation – conditionnement » qui consiste à mettre en oeuvre un support poreux fonctionnalisé pour la sorption des radionucléides, qui pourrait également servir de matériau précurseur pour l'élaboration d'une matrice de conditionnement, est une alternative qui présente des perspectives intéressantes. Dans ce contexte, la silice mésoporeuse est un matériau qui présente plusieurs atouts : une grande surface spécifique fonctionnalisable, une élaboration à basse température et enfin, la possibilité de confiner le radionucléide par fermeture de la porosité via l'application d'une contrainte chimique, mécanique, thermique... Au cours de ces différentes étapes, du fait de la présence de radionucléides, la structure mésoporeuse serait soumise à l'auto-irradiation, c'est pourquoi il est important de connaître l'évolution d'une telle structure dans ces conditions.

L'objectif de cette thèse était donc de comparer les comportements de différentes silices mésoporeuses sous des conditions d'irradiations variées qui donnent lieu à deux effets principaux, l'effet balistique (nucléaire) et l'effet inélastique (électronique). Pour atteindre cet objectif, les irradiations externes par des ions lourds ont été utilisées pour simuler les processus d'auto-irradiation. Les techniques de caractérisation post-irradiation (réflectivité des rayons-X, adsorption gazeuse) ont été mises en œuvre. Une compaction totale de la structure mésoporeuse a été observée en régime balistique pour une dose d'environ $\sim 10^{22}$ keV/cm³ ($\sim 1,4$ dpa). Lors des irradiations en régime électronique, les ions présentant un pouvoir d'arrêt inférieur à 1keV/nm n'ont pas d'effet important sur l'évolution de la structure mésoporeuse, seuls les ions présentant un pouvoir d'arrêt élevé (Ni-638 MeV, dE/dx ~ 5 keV/nm), supérieur au seuil de formation des traces dans la silice thermique, induisent une densification de la structure. Jusqu'à une dose $E_{\text{élec.}} = 10^{21}$ keV/cm³ le phénomène de saturation n'a pas été observé. Ces résultats indiquent une bonne résistance de ces structures aux dommages créés par l'irradiation. L'effet de la morphologie et de la taille des pores ont également été observés : bien que peu significatifs, ils sont apparus différents selon le régime d'irradiation.

L'origine de ces comportements n'a pas été clairement établie. Les effets purement thermiques des irradiations ne peuvent pas être invoqués car une étude comparative a montré que les processus de densification étaient totalement différents. Une approche de modélisation par Dynamique Moléculaire classique a permis de reproduire avec succès l'effondrement des mésopores, ce qui apporte un début d'explication dans le cas de l'endommagement en régime balistique. En régime électronique, les résultats obtenus sont cohérents avec les résultats bibliographiques.

Mots clés

Irradiation ionique/ Silice mésoporeuse/ Séparation-Conditionnement/ Dommage d'irradiation/ Dynamique Moléculaire

Abstract

In the search of new solutions to treat radioactive effluent, the so-called “separation-conditioning” strategy, which consists in implementing a functionalized porous matrix for the radionuclide adsorption, is an interesting alternative way. Such porous matrix could even act as long term conditioning matrix in a second step. For this purpose, mesoporous silica presents several advantages like enormous functionalisable surface area, low temperature synthesis and possible pore closure through chemical, mechanic or thermal processes, favoring hence long term conditioning. With the presence of radionuclide, the mesoporous structure will be exposed to self-irradiation. This is why it's important to evaluate the structure evolution under such conditions.

The objective of this thesis is to compare different mesoporous structures under various irradiation conditions which induce two major effects, the ballistic (nuclear) effect and the inelastic (electronic) effect. In order to achieve these objectives, external irradiations with heavy ions were applied to simulate self-irradiation processes. Adapted post-irradiation characterizations, like X-ray reflectivity and gas adsorption, were carried out. In the ballistic regime, a total compaction due to mesopores' collapse is observed at a dose of about $\sim 10^{22}$ keV/cm³ (~ 1.4 dpa). In the electronic regime, ions of stopping power inferior to 1keV/nm do not induce obvious effect on the mesoporous structure evolution. Only the Ni-638 MeV with stopping power ~ 5 keV/nm above track formation threshold induces a significant collapse effect but no total compaction was observed until the maximum studied dose about $E_{elec.}=10^{21}$ keV/cm³. These results indicate a good resistance of these structures against irradiation damage. Effect of pore shape and size has also been investigated: while not very significant, they appear different depending on the radiation regime.

The origins of these structural behaviors are still not clearly understood. A comparative study between irradiation and thermal effects showed that the latter, act as a minor effect because it implies completely different densification process. Additionally, a study with classic Molecular Dynamics modelling for purely ballistic effects was undertaken. Although with the presence of some parametrical incoherence, it allows to successfully reproduce mesopores collapse and to propose preliminary mechanisms explanation in case of ballistic regime. In the electronic regime, the results are compatible with literature.

Key words

Ionic irradiation/ Mesoporous silica/ Separation-Conditioning/ Irradiation damage/ Molecular Dynamics

Remerciements

Je remercie tout d'abord mon directeur de thèse, Dr. Xavier DESCHANELS qui m'a accueilli chaleureusement dans l'équipe et m'a dirigé tout au long de la thèse. Il m'a appris de nombreuses connaissances scientifiques et non scientifiques. Il m'a aidé à développer des compétences précieuses.

Je remercie ma co-encadrante de thèse, Dr. Sandrine DOURDAIN qui m'a aidé dans de nombreux aspects pratiques des travaux de thèse, avec une grande patience. Elle m'a aussi appris à garder courage. Je remercie mon co-directeur de thèse, Dr. David SIMEONE, pour ses conseils précieux.

Je remercie les autres collègues du laboratoire. Je remercie Mme. Cyrielle REY pour les soutiens techniques. Je la remercie notamment m'avoir permis de résoudre des situations « surprenantes » et embêtantes dues parfois à mes erreurs expérimentales. Je remercie Dr. Guillaume TOQUER, Dr. Diane REBISCOUL et Dr. Jérémy CAUSSE de l'équipe. Je remercie également l'ancienne directrice de l'équipe, Dr. Agnès GRANDJEAN.

Je remercie les ingénieurs de soutien techniques sans lesquels il n'aurait jamais été possible d'effectuer la plupart des travaux de cette thèse. Je remercie M. Bruno CORSO, M. Alban JONCHERE, M. Henri-Pierre BRAU, Dr. Nicolas Mollard, Dr. Yves SERRUYS, Dr. Clara GRYGIEL et Dr. Isabelle MONET.

Je remercie les collègues thésards du bureau pour leur bonne ambiance ainsi que leurs encouragements. Je remercie Mlle. Tamir SUKHBAATAR, Dr. Moustapha COULIBALY, Dr. Marie Guillot et Dr. Julien REY et Dr. Anamul Haq MIR. Je ne cite pas tous les autres avec lesquels j'ai passé moins de temps, mais je les remercie également.

Je remercie toute l'équipe de direction de l'institut, et tout particulièrement Mme. Vainina RUSSELLO et Mme. Hélène MARTIN pour leur soutien administratif et moral.

Enfin, je remercie mes parents pour leur soutien moral. Je remercie ma femme, chère Kaidi, qui m'a accompagné pour les meilleurs temps de ma vie.

Pour tout ce que j'oublie, je vous prie de me pardonner.

Sommaire

Résumé	2
Abstract	3
Remerciements	4
Sommaire	5
Introduction.....	11
I. Chapitre I. Connaissances fondamentales et études bibliographiques	14
Introduction du chapitre	14
1. Matériau mésoporeux.....	14
1.1 Définition de mésoporosité.....	14
1.2 Silice mésoporeuse organisée	14
1.3 Processus de la formation des structures mésoporeuses organisées	15
1.3.1 Interaction entre tensioactifs.....	16
1.3.2 Voie sol-gel	18
1.3.3 Interaction entre les micelles de tensioactifs (template) et le précurseur de silice	19
1.3.4 Description des tensioactifs utilisés dans cette thèse.....	20
1.4 Dip-coating : une méthode spécifique pour déposer des couches minces mésoporeuses	20
2. Interaction ion-matière	21
2.1 Avantage des faisceaux d'ions.....	22
2.2 Interactions ion-matière [20]	22
2.2.1 Pouvoir d'arrêt (Stopping Power).....	22
2.2.2 Parcours de l'ion.....	24
2.3 Collision balistique.....	24
2.4 Collision électronique.....	25
2.4.1 Régime de grande vitesse $v_1 \gg v_0 Z_1^{2/3}$	26
2.4.2 Régime de vitesse intermédiaire	26
2.4.3 Régime de faible vitesse	26
2.5 Création des défauts	27
2.5.1 Défaut par collision élastique (balistique ou nucléaire).....	27
2.5.2 Défaut par collision électronique	28
2.6 Code TRIM/SRIM.....	30
3. Etude bibliographique	30

3.1. Silice vitreuse	30
3.2. Silice vitreuse sous irradiation.....	30
3.2.1 Défauts ponctuels.....	30
3.2.2 Compaction du réseau de SiO ₂ caractérisée par infrarouge	31
3.2.3 Description des évolutions des propriétés par modèle Marples	32
3.3 Silice mésoporeuse sol-gel et stabilisation de la structure	33
3.4 Silice mésoporeuse sous irradiation.....	33
3.4.1 Verres Vycor nanoporeux irradiés par des ions de haute énergie.....	33
3.4.2 Couches minces mésoporeuses organisées irradiés par des ions de haute énergie	35
3.4.3 Gel de silice nanoporeux sous irradiation et condensation du réseau par radiolyse	36
3.5 Autre matériaux poreux sous irradiations ioniques	37
3.5.1 Mousse métallique sous irradiations balistiques	37
3.5.2 Compaction des glaces poreuses sous irradiation balistique et électronique.....	38
3.5.3 Evolution des propriétés des siliciums mésoporeux sous irradiation électronique	39
3.6 Modélisation de la silice vitreuse sous irradiation	40
3.7 Résumé de l'étude bibliographique	40
II. Chapitre II. Méthode de recherche	41
Introduction du chapitre	41
1. Elaboration des échantillons	41
1.1 Choix de forme d'échantillon	41
1.2 Préparation des couches épaisses (pastilles) de poudre compactée.....	41
1.2.1 Préparation des poudres de silice mésoporeuse	41
1.2.2 Préparation des couches épaisses de poudres compactées : étude de pastillage	43
1.2.3 Mise en place des couches épaisses pour l'irradiation	46
1.3 Préparation des couches minces de silices mésoporeuses.....	47
1.3.1 Morphologies des couches.....	47
1.3.2 Protocole de dip-coating des couches minces	48
1.3.2d Protocole de dip-coating de couche mince non poreuse	49
1.4. Stabilisation et traitement thermique des couches minces.....	50
1.4.1 Résultats préliminaires	50
1.4.2 Recuit des couches minces.....	51
1.4.3 Efficacité du traitement thermique - « Perte de masse » sous irradiation	53
2. Irradiation ionique : présentation des accélérateurs.....	53
2.1 Grand accélérateur national des ions lourds (GANIL)	53

2.2 Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation (JANNuS) ...	54
3. Techniques de caractérisation post-irradiation	55
3.1 Adsorption gazeuse	55
3.1.1 Modèle Brunauer–Emmett–Teller (BET) pour la surface spécifique	55
3.1.2 Méthode t-plot	57
3.1.3 Méthode BJH et distribution de taille de pores	59
3.1.4 Deuxième méthode de calcul de distribution de taille de pores : théorie de fonction de densité	61
3.1.5 Etude préliminaire : choix de température de dégazage	61
3.2.1 Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)	62
3.2.2 Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering (GI-SAXS)	64
3.2.3 Technique de réflectivité des rayons-X (RRX)	65
3.2.3.1 Configuration de RRX	65
3.2.3.2 Avantages de RRX.....	66
3.2.3.3 Principe de RRX.....	66
3.2.3.4 Résumé des informations générales obtenues à partir de la courbe de RRX	69
3.2.3.5 Traitement du signal brut de RRX	70
3.2.3.6 Traitement des résultats de RRX pour les couches minces mésoporeuses irradiées	71
3.3 Spectroscopie Infrarouge	74
3.3.1 Principe de l'infrarouge	74
3.3.2 Instrumentation d'infrarouge.....	75
3.3.3 Manipulation de FTIR	75
3.3.4 Traitement des données de FTIR.....	76
3.4. Microscopie électronique à balayage.....	76
4. Méthodes de base de modélisation	77
4.1 Potentiel d'interaction	77
4.1.1 Potentiels utilisés pour les études d'irradiation.....	77
4.1.2 Potentiel pour la création de la boîte modélisée	78
4.2 Dynamique moléculaire	78
4.2 Monte-Carlo	79
4.3 Conditions aux limites	79
4.3.1 Conditions aux limites périodiques	79
4.3.2. Convention de l'image adjacente	80
4.4 Ensembles statistiques	80

III.	Chapitre III Comportement des silices mésoporeuses sous irradiation électronique	81
	Introduction du chapitre	81
	1. Evolution de la structure mésoporeuse	83
	1.1 Couches épaisses.....	83
	1.1.1 Isotherme d'adsorption d'azote.....	83
	1.1.2 Diagramme de SAXS	84
	1.1.3 Surface spécifique, volume poreux et distribution de pore.....	85
	1.2 Couches minces.....	89
	1.2.1 Evolution caractérisée par réflectivité des rayons-X.....	89
	1.2.2 Caractérisation complémentaires : GI-SAXS, MEB et AFM	92
	2 Evolution du réseau SiO ₂ (mur).....	94
	2.1 Rappel bibliographique	95
	2.2 Résultats d'infrarouge	95
IV.	Chapitre IV Couches minces de silice mésoporeuse sous irradiation balistique	98
	Introduction du chapitre	98
	1. Conditions expérimentales et limitation.....	98
	1.1 Echantillons irradiés	98
	1.2 Conditions d'irradiation.....	99
	1.3 Limitation des méthodes mises en œuvre	101
	1.3.1 Problème de « perte de masse » et influence de l'humidité ambiante pendant la mesure	101
	1.3.2 Comparaison des irradiations effectuées lors de deux campagnes (2015 et 2016)	102
	1.3.3 Stabilité des structures après irradiation	103
	1.3.4 Etude de l'effet du flux d'irradiation	103
	2. Evolution de la structure mésoporeuse sous irradiation balistique	104
	2.1 Influence de la fluence	105
	2.2 Influence de la rigidité de structure	109
	2.3 Influence de l'énergie de l'ion.....	110
	2.4 Influence de la structure – Morphologie et organisation des mésopores.....	112
	3. Etude du réseau SiO ₂ du mur.....	114
	3.1 RRX des couches non poreuses	114
	3.2 Analyse par spectroscopie RAMAN	115
	3.3 Mesure Infrarouge.....	117
	3.3.1 Rappel bibliographique et problématique rencontrée.	117

3.3.2 Spectre d'infrarouge des couches de silice mésoporeuses.....	118
3.3.3 Spectre d'infrarouge des couches de silice non poreuse sol-gel	118
3.3.4 Spectre d'infrarouge des couches de silice non poreuse thermique.....	119
3.3.5 Etude comparative	120
3.3.6 Etude comparative en fonction de l'énergie des ions Au.....	122
V. Chapitre 5 Modélisation des effets balistique d'irradiation.....	123
Introduction du Chapitre.....	123
1. Création de la boîte initiale de modélisation	123
2. Simulation de d'irradiation.....	124
2.1 Méthode générale de la simulation de l'irradiation.....	124
2.2 Série de cascades de déplacement	125
2.2.1. Introduction du projectile	125
2.2.2. Paroi de refroidissement	126
2.3 Relaxation post-série de cascades.....	127
2.3.1 Description de la relaxation.....	127
2.3.2 Contrainte accumulée et efficacité de relaxation	127
2.3.3 Problème de l'état initial de la boîte pour la simulation.....	128
3. Analyse des résultats.....	128
3.1 Evolution de la boîte.....	128
3.2 Analyse de la surface des pores par les volumes de Voronoï	132
3.2.1 Diagramme de Voronoï	132
3.2.2 Organisation des atomes en surface des pores	133
3.2.3 Nombre d'atomes avec un grand volume local (Voronoï)	134
3.3 Dimension de la boîte.....	135
3.4 Analyse des liaisons covalentes du réseau de silice	137
3.4.1A Evolution de l'angle Si-O-Si	137
3.4.1B Distribution de l'angle Si-O-Si.....	138
3.4.2 Oxygène non pontant (NBO).....	139
3.4.3 Silicium lié à cinq oxygènes (Si5)	140
4. Discussion	141
VI. Chapitre VI. Discussion	142
Introduction du chapitre	142
1. Influence du régime d'irradiation sur l'endommagement des silices.....	142

1.1 Comparaison des résultats expérimentaux obtenus sur les matériaux non poreux avec les données bibliographiques	143
1.2 Endommagement des silices mésoporeuses par des ions Au ($0,5 < E < 12 \text{ MeV}$)	145
1.2.1 Endommagement des silices mésoporeuses par des ions Au 0,5MeV	145
1.2.2 Influence de l'énergie des ions sur l'endommagement des silices mésoporeuses et non poreuse classique	146
1.2.3 Relation entre l'endommagement et la morphologie des silices mésoporeuses	148
1.3 Couches épaisses sous irradiation purement électronique	148
1.3.1 Comparaison des structures SBA-15 et MCM41	149
1.3.2 Influence du pouvoir d'arrêt sur l'endommagement de SBA-15	150
1.4 Comparaison régime balistique et électronique	151
2. Comparaison entre les effets thermiques macroscopiques et d'irradiation.	153
2.1 Effet d'échauffement macroscopique et d'irradiation électronique sur les couches épaisses	154
2.2 Effet thermique macroscopique et d'irradiation des couches minces	156
2.2.1 Présentation des effets de recuit (thermique macroscopique) des couches minces	156
2.2.2 Effet électronique, balistique et thermique sur couches minces.....	157
3. Comparaison Modélisation-Expérience	160
3.1 Variation volumique	160
3.2 Angle Si-O-Si	161
3.3 Conclusion des comparaisons d'expérience-modélisation	162
Conclusion générale	163
VII. Annexe	166
1 Présentation du code SRIM/TRIM	166
2. Connaissances de base sur la technique d'adsorption gazeuse.....	168
2.1 Type d'isotherme d'adsorption/désorption	168
2.2 Hystérèse d'isotherme d'adsorption/désorption.....	168
2.3 Modèle de Langmuir	169
3. Principes détaillés de la réflectivité des rayon-X (RRX)	170
3.1. Equation de Fresnel et la réflectivité pour une surface simple.....	170
3.2. Réflectivité de multicouches et formalisme matriciel ou de Parratt	172
Références	174

Introduction

Malgré les polémiques relatives aux différents accidents qui se sont produits ces dernières décennies (Fukushima, Tchernobyl), l'énergie nucléaire fournit toujours une quantité importante d'énergie dans le monde entier, et son développement potentiel est toujours d'actualité. Cependant, l'un des grands enjeux de l'électronucléaire concerne la gestion des déchets radioactifs qu'il produit. A ce jour, deux méthodes ont été employées industriellement pour leur gestion. La première, utilisée pour les déchets de faible ou moyenne activité, consiste à enrober les déchets dans une matrice. Des matrices métalliques ont été utilisées pour l'enrobage des coques provenant du retraitement du combustible nucléaire, des ciments ont été développés pour immobiliser des déchets technologiques, enfin des bitumes ont été utilisés pour l'enrobage de boues issues du traitement des effluents liquides. Un autre concept est utilisé pour le conditionnement des déchets de haute activité provenant du retraitement du combustible nucléaire. Dans cette approche, le radionucléide est incorporé dans le réseau cristallin ou amorphe d'une structure minérale céramique [1] ou amorphe [2]. Ces procédés que l'on peut qualifier de « traditionnel », présentent certaines limitations. On peut par exemple citer la problématique des radionucléides volatiles tels que l'iode ou le césium dont le taux de fuite est élevé par ces procédés, et qui nécessitent des recyclages contraignants. Le volume important des effluents aqueux produits lors du refroidissement des réacteurs de Fukushima est également une problématique difficile à gérer par les procédés traditionnels.

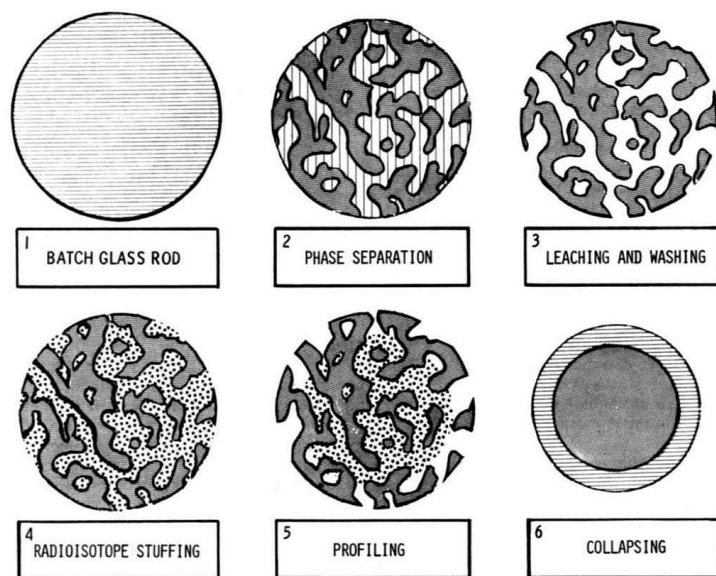


Figure 0-1: Schéma de principe du procédé proposé par Simmons [3] pour conditionner les effluents radioactifs.

Au cours des dernières décennies, le développement de composites à l'échelle nanométrique et de matériaux mésoporeux a fourni un certain nombre de nouvelles possibilités pour le confinement des déchets nucléaires [4], [5]. Dans cette logique, on peut citer les travaux anciens de Simmons [3] qui proposait d'infiltrer un verre mésoporeux de type Vycor par des effluents radioactifs et de fermer la structure par un traitement thermique à une température intermédiaire d'environ 900°C, afin d'obtenir une matrice de conditionnement (**Figure 0-1**). Plus près de nous, les voies de synthèse des matériaux mésoporeux mettent en œuvre des méthodes de type « chimie douce », qui consistent à utiliser des procédés de synthèse sol-gel et des basses températures. [4] Ces conditions de synthèse, constituent un premier avantage pour le conditionnement des espèces volatiles telles que l'iode ou le césium. Par ailleurs, les

matériaux mésoporeux ont des surfaces spécifiques très élevées, qui proviennent de l'élimination par traitement thermique ou lavage des agents structurants utilisés lors de leur synthèse. Ces surfaces spécifiques peuvent être fonctionnalisées par greffage de groupements fonctionnels afin d'absorber plus efficacement et sélectivement les radionucléides. Enfin, ces structures mésoporeuses peuvent être fermées par un traitement thermique, mécanique, ou chimique dans des conditions douces, qui a l'image du concept proposé par Simmons, ce qui pourrait conduire à l'obtention d'une matrice de conditionnement. Cette stratégie nouvelle pour la gestion des déchets radioactifs, dite « séparation-conditionnement » pose la question du comportement du matériau sous auto-irradiation.

L'objectif de ce travail a été d'étudier le comportement sous irradiation d'un matériau mésoporeux. Bien évidemment la question du choix de la nature du matériau s'est posée à nous. Nous avons choisi d'étudier la silice mésoporeuse car, d'une part ce matériau possède une structure vitreuse, qui a bien des égards, présente des similitudes avec le verre R7T7 utilisé en France pour le conditionnement des déchets nucléaires de haute activité, et d'autre part il présente une grande diversité de structures poreuses tant du point de vue de la symétrie (Hexagonale 2D, 3D, amorphe...) que de la géométrie (taille des pores). Les irradiations externes par des ions lourds ont été utilisées pour simuler les processus d'auto-irradiation. L'avantage de cette approche est qu'elle permet d'obtenir des matériaux peu ou pas radioactifs ce qui facilite leur étude ultérieure. Par ailleurs l'intensité du faisceau permet d'atteindre une dose importante, comparable à celle obtenue lors d'un stockage géologique, dans un temps raisonnable (quelques jours ou même quelques heures). Afin d'être plus démonstratif, nous avons comparé sur la **Figure 0-2** le dommage (dose totale et dpa), produit au cours du temps de stockage, à une silice qui aurait incorporé 10% de ^{239}Pu , avec celui occasionné par une irradiation externe par des ions or d'énergie 0,5 MeV à une fluence de $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Nous observons que quelques heures d'irradiation par des ions suffisent pour simuler 100~1000 années de stockage. Les irradiations par des ions permettent également de simuler les deux effets principaux du dépôt d'énergie par des particules irradiantes, à savoir les effets balistiques (nucléaire) et les effets inélastiques (électroniques).

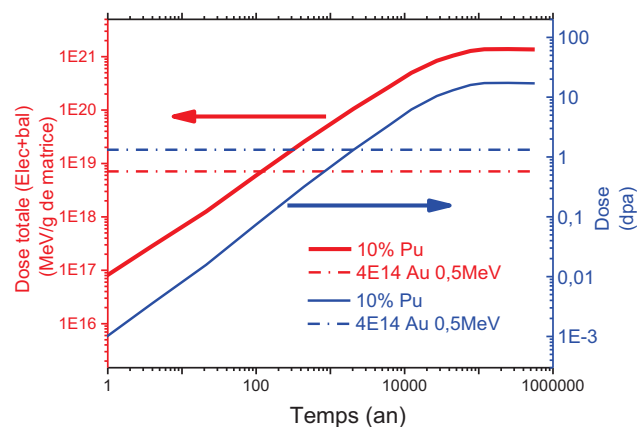


Figure 0-2. Dose estimée dans la silice avec 10% ^{239}Pu . Gauche : exprimée en fonction de la dose totale. Droite : exprimée en fonction du dpa. Les données de 10% ^{239}Pu sont issues de la référence [6].

Ce manuscrit est composé de six chapitres.

Dans le chapitre I, les connaissances de base sur la silice mésoporeuse, l'interaction ion-matière, et la bibliographie sur la silice sous irradiation seront présentées.

Dans le chapitre II, les méthodes et techniques expérimentales utilisées dans ce travail, à savoir : l'élaboration des échantillons, la description des accélérateurs et les techniques de caractérisation post-irradiation seront décrites.

Dans le chapitre III, les résultats des irradiations par des effets purement électroniques seront présentés.

Dans le chapitre IV, les résultats des irradiations par des effets essentiellement balistiques produits par des ions Au $0,5 \text{ MeV} < E < 12 \text{ MeV}$ seront présentés.

Dans le chapitre V, la modélisation par dynamique moléculaire de l'irradiation purement balistique sera présentée.

Dans chapitre VI, les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres précédents seront comparés avec des résultats bibliographiques et discutés afin d'obtenir une interprétation globale du comportement de la silice mésoporeuse sous irradiation.

I. Chapitre I. Connaissances fondamentales et études bibliographiques

Introduction du chapitre

Dans ce chapitre les connaissances de base sur la silice mésoporeuse, l'interaction ion-matière et les résultats bibliographiques du comportement de la silice sous irradiation seront présentées. A noter qu'il y a très peu de travaux qui traitent du comportement des matériaux mésoporeux sous irradiation.

1. Matériau mésoporeux

1.1 Définition de mésoporosité

La porosité à l'échelle nanométrique est officiellement définie par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme suit: [7]

- Taille de pores (diamètre) < 2 nm – microporosité.
- Taille de pores entre 2 nm et 50 nm – mésoporosité.
- Taille de pores > 50 nm – macroporosité.

Ces différentes catégories de pores nanométriques ont été mesurées par des techniques spécifiques d'adsorption gazeuse et les techniques de diffusion des rayons-X qui seront présentées dans le Chapitre II.

1.2 Silice mésoporeuse organisée

On peut considérer que la silice mésoporeuse est constituée de deux parties, le squelette de silice, appelé aussi le mur, et l'espace entre, appelé le pore. La taille mésoscopique des pores génère une surface spécifique très élevée pour le matériau, qui peut atteindre plus de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette surface est recouverte de groupements silanols ($-\text{Si}-\text{OH}$) qui permettent sa fonctionnalisation par différentes techniques de greffage. [8] Cette fonctionnalisation de la surface présente un grand intérêt pour d'éventuelles applications industrielles de ces matériaux (catalyse, séparation etc...).[4]

Bien que des silices mésoporeuses aient été obtenues avant les années 90 [9], la silice mésoporeuse à structure très organisée a été synthétisée pour la première fois en 1992 par les scientifiques à Mobil Oil Company. [10] Ces matériaux font partie de la famille des M41S. Cette famille de matériaux est dite « révolutionnaire » puisqu'elle possède des pores très structurées, ayant des tailles pouvant atteindre 10 nm, ce qui est largement supérieur aux matériaux poreux classiques, tels que la zéolite ($< 1,5$ nm). Cette augmentation de la taille des pores offrait de nouvelles perspectives d'application. Cette famille est constituée des matériaux de morphologies des pores très variées, dont la MCM-41 (mésopores cylindriques de l'empilement hexagonale, $p6mm$), la MCM-48 (mésopores tubulaire de symétrie cubique, $1a\bar{3}d$), et la MCM-50 (mésopores cylindriques de structure laminaire, $p2$) sont les plus connues. (voir la **Figure I-1**)

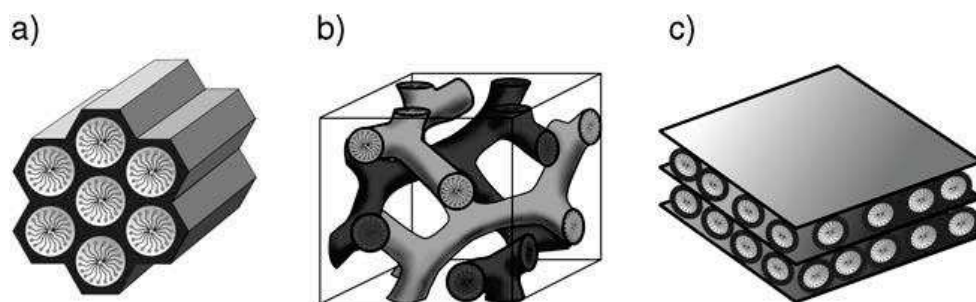


Figure I-1. Trois membres de la famille M41S (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) MCM-50. Dessin provenant de la référence [11].

Quelques années après la découverte de la famille M41S, une autre équipe à l'Université de Californie Santa Barbara a synthétisé une autre famille de silice mésoporeuse, baptisée SBA en référence de leur université. [12] La particularité de ces matériaux est que la taille de pores a pu atteindre 30 nm.

1.3 Processus de la formation des structures mésoporeuses organisées

Le processus de la formation des structures mésoporeuses est basé sur le mécanisme d'auto-assemblage coopératif (Cooperative Templating Mechanism, voir **Figure I-2**). Pour cela, un tensioactif structurant et un précurseur de silice sont mélangés en milieu aqueux. Le tensioactif s'agrège et conduit à la formation de micelles organisées pouvant être de forme lamellaire, cylindrique ou sphérique..., selon les conditions opératoires (concentration, pH). Le précurseur de silice réticule, on dit également polycondense, autour des micelles appelées alors « template », ce qui conduit à la formation du squelette de silice (mur) qui fige ainsi la structure. Enfin, le tensioactif peut être éliminé par un rinçage ou pyrolyse (recuit à haute température) en laissant place à un réseau de pores. Dans le même temps, le réseau de silice peut encore être rigidifié par un vieillissement naturel ou un recuit thermique supplémentaire.

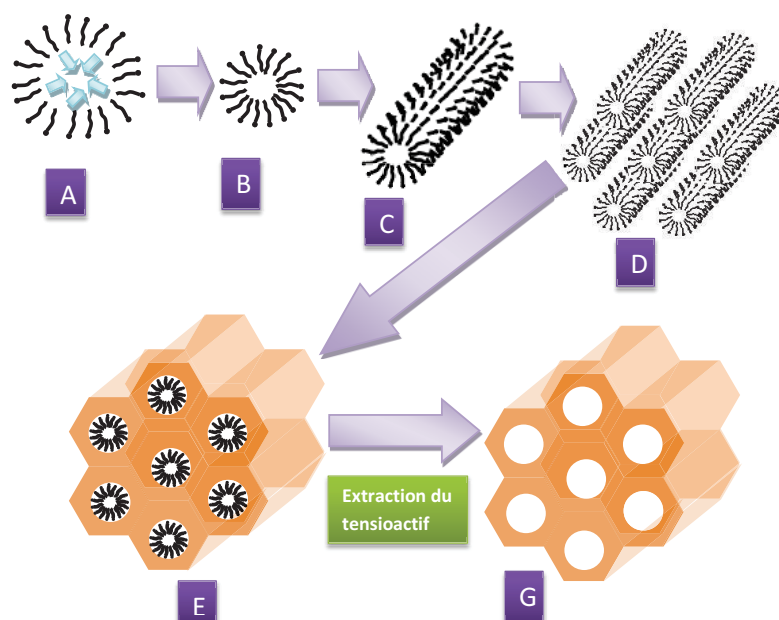


Figure I-2. Représentation du processus d'auto-assemblage coopératif. A et B : les molécules tensioactives s'agrègent. C : les micelles forment des bâtonnets. Notons que la forme n'est pas nécessairement cylindrique mais dépend des conditions expérimentales. D : Les micelles s'approchent pour former la structure organisée. C'est la mésophase (e.g. hexagonal). E : Les précurseurs de silice polycondensent autour des micelles en formant le mur. F : obtention d'une structure mésoporeuse après élimination du tensioactif.

1.3.1 Interaction entre tensioactifs

Comme décrit précédemment, il faut deux agents coopératifs : le tensioactif et le précurseur de silice, pour former la structure mésoporeuse. Dans ce paragraphe, nous allons préciser le type d'interaction existant entre les molécules tensioactives et le milieu environnant.

Les tensioactifs, appelé aussi surfactants sont des molécules amphiphiles. Ils présentent une partie hydrophile et une partie hydrophobe, ou dite lipophile. Il existe quatre types de tensioactifs selon la nature de leur partie hydrophile. (voir la **Figure I-3**)

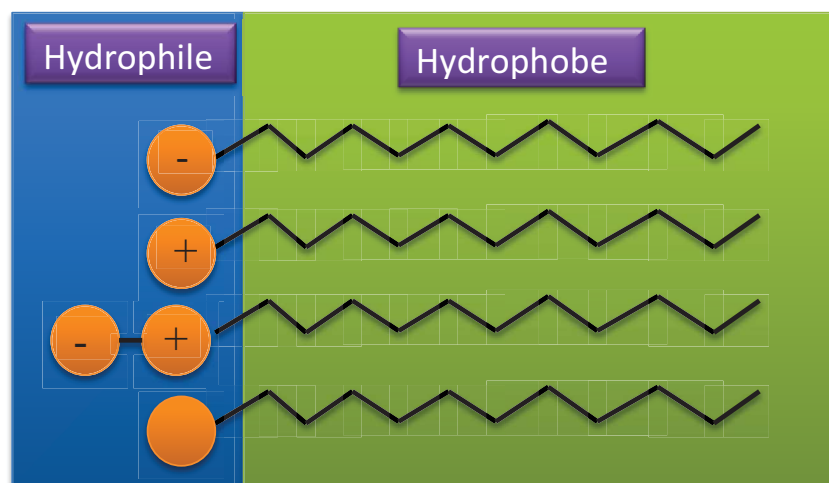


Figure I-3. Classification des tensioactifs selon la tête hydrophile. De haut à bas : anionique, cationique, zwiterionique, non-ionique.

Du haut au bas, on trouve :

- Tensioactif anionique.
- Tensioactif cationique comme le CTAB utilisé dans cette étude.
- Tensioactif zwiterionique.
- Tensioactifs non-ioniques comme le P123 et F127 utilisés dans cette étude.

Dans la solution aqueuse, les tensioactifs dont la partie hydrophile présente une affinité vis-à-vis des molécules d'eau s'organisent et se rapprochent pour protéger leur partie hydrophobe et ainsi minimiser l'énergie libre du système.

Griffin a défini le paramètre, HLB (indice **b**alance **h**ydrophile **l**ipophile), qui quantifie le caractère hydrophile/hydrophobe du composé. [13]

$$HLB = 20 \frac{M_H}{M_H + M_L}$$

- M_H – masse molaire de la partie hydrophile,
- M_L – masse molaire de la partie lipophile (hydrophobe)

Si $HLB = 20$, la molécule est complètement hydrophile tandis que si $HLB = 0$, elle est complètement hydrophobe. Un HLB autour de 10 facilite l'agrégation des molécules tensioactives.

Au-dessus d'une certaine concentration, dite Critical Micelle Concentration (CMC), les molécules tensioactives s'organisent sous forme de micelles (**Figure I-2 A, B et C**). La CMC dépend de la température et du type de tensioactif. L'augmentation de concentration du tensioactif entraîne une compaction et donne lieu à une organisation, dite mésophase (**Figure I-2 D**). La mésophase obtenue dépend également de la température. (**Figure I-4**)

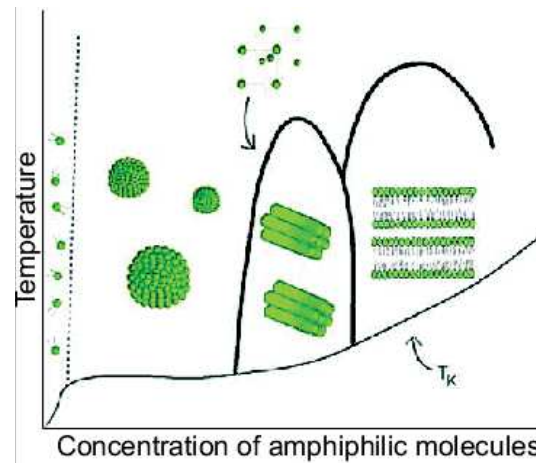


Figure I-4. Exemple de diagramme de phase du tensioactif.

Il faut noter que chaque diagramme de phase est caractéristique d'un tensioactif. Outre le paramètre *HLB* décrit précédemment, un paramètre de packing *g* a été proposé par Israelachvili et al en prenant compte de la géométrie des molécules tensioactives pour prédire la forme et l'organisation des micelles. [14] (**Figure I-5**)

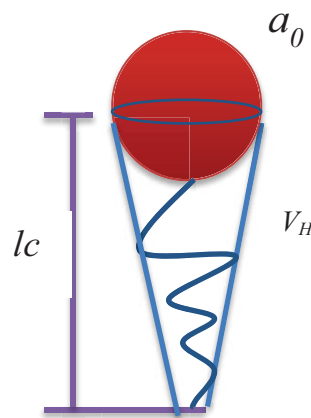


Figure I-5. Représentation des paramètres de géométrie de molécule tensioactive

$$g = \frac{V_H}{a_0 \cdot l_c}$$

- V_H - volume occupé par la partie hydrophobe,
- a_0 - aire occupée par la tête hydrophile,
- l_c - longueur de la chaîne hydrophobe,

Les différentes mésophases qui se forment en fonction du paramètre *g* sont présentées dans le **Tableau I-1**. Notons que le rayon de courbure de la micelle augmente avec le paramètre de packing *g*.

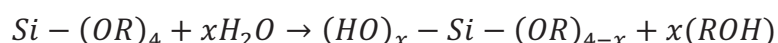
Tableau I-1. Forme de micelle et mésophase formée en fonction du paramètre g .

Paramètre de packing (g)	Forme de micelle	Mésophase
$g < 1/3$	Sphérique	Cubique ($Pm3m$ ou $Im3m$)
$1/3 < g < 1/2$	Cylindrique	Hexagonale ($P6m$ ou $P6mm$)
$1/2 < g < 1$	Cylindrique	Cubiques tubulaires ($Pm3n$, $Ia3d$ ou $Im3m$)
$g = 1$	Lamellaire	Lamellaire
$g > 1$	Micelle inverse	Inverse

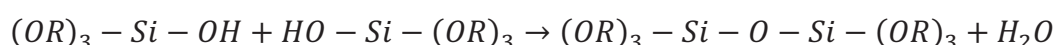
1.3.2 Voie sol-gel

Dans ce paragraphe, il sera question du précurseur de silice. La polymérisation du réseau de silice résulte d'un processus sol-gel que l'on qualifie parfois de « chimie douce », car le solide est synthétisé à basse température à partir d'un précurseur de silice liquide.

Le sol est une suspension colloïdale de particules dans un liquide. La préparation de cette suspension nécessite un précurseur constitué d'un atome métallique ou métalloïde entouré d'un ligand. [15] Pour la silice, le TEOS (Tétra Etoxy Ortho Silicate, $Si-(OCH_2CH_3)_4$) est le précurseur le plus souvent utilisé. En ajustant le pH, ce précurseur est hydrolysé selon la réaction suivante :



Plusieurs précurseurs hydrolysés se relient entre eux en créant des dimères, des trimères voire des polymères qui aboutissent à la création des liaisons covalentes successives.



Cette condensation conduit à la formation des particules colloïdales constitutives du sol. Au cours de ce processus, la croissance des particules colloïdales rend le sol de plus en plus visqueux jusqu'à la formation d'un réseau macroscopique. On obtient ainsi un gel.

A cette étape, le gel contient encore une partie importante du sol, des groupements non-hydrolysés et non-condensés. Une étape de vieillissement conduit à un rétrécissement du gel et à sa densification, appelé synérèse, par la formation continue de liaisons covalentes et l'exclusion de l'eau. Cette étape contribue au renforcement mécanique du matériau. Le vieillissement peut être assisté par un séchage normal qui donne un « xérogel » (gel sec). Un aérogel est obtenu par un séchage en conditions « supercritique ». Dans cette thèse un séchage normal a été mis en œuvre pendant des durées qui ont pu atteindre deux mois pour les couches minces et 48 h pour les poudres MCM-41 et SBA-15. Dans les chapitres suivants, nous verrons que l'état du réseau de silice doit être pris en considération pour évaluer le comportement des silices sous irradiation. En effet la voie de synthèse sol-gel conduit à un état métastable qui peut fortement évoluer en fonction du vieillissement des échantillons. C'est pourquoi, afin d'être « stabilisés », les échantillons ont subi un recuit thermique à une température de 400°C qui permet de conserver la structure mésoporeuse. Malgré ce traitement, le réseau de silice sera encore considéré comme métastable par rapport à la silice thermique classiquement recuite à très haute température (1000°C). Il est aussi intéressant d'indiquer que le vieillissement peut être accompli par irradiation ionique. On parle alors de radiolyse. L'irradiation n'a pas été mise en œuvre dans cet objectif au cours de ce travail.

1.3.3 Interaction entre les micelles de tensioactifs (template) et le précurseur de silice

Les interactions tensioactif-tensioactif et précurseur-précurseur ont été décrites précédemment. Il est important de connaître l'interaction tensioactif-précurseur car c'est ce phénomène qui est à l'origine de la formation de la structure mésoporeuse organisée.

Hoffmann et al. ont indiqué que pour qu'une micelle de tensioactif (template) soit bien entourée de précurseur de silice sans séparation de phase, il faut une interaction attractive entre la tête de molécule tensioactive et les molécules de précurseur. [11] Cinq interactions sont suggérées par Huo et al. pour lesquelles il a établi une nomenclature.[16]. Si le précurseur de silice en milieu basique est un anion, et si le tensioactif est cationique, l'interaction est attractive et notée T^+P^- (T-tensioactif, P-précurseur de silice, **Figure I-6, a**). Si les deux espèces sont cationiques, un anion X^- doit être présent pour contrebalancer l'interaction répulsive (**Figure I-6, b**). L'interaction est notée $T^+X^-P^+$. On peut également imaginer ces interactions en milieu acide, soient T^-P^+ et $T^-X^+P^-$ (**Figure I-6, c et d**). Dans tous les cas décrits ci-dessus, l'interaction est d'origine électrostatique. Il existe aussi des interactions par la liaison hydrogène. (**Figure I-6, e**) Il faut noter que l'interface entre les tensioactifs et les précurseurs de silice n'est pas toujours lisse. Dans certaines conditions, des chaînes carbonées du tensioactif pénètrent dans le précurseur de silice, ce qui laisse des micropores après leur élimination. Nous verrons dans le Chapitre III que les micropores peuvent évoluer sous irradiation et qu'ils ont certainement un rôle important dans la différence de comportement observé entre la silice mésoporeuse et la silice thermique classique, sous irradiation

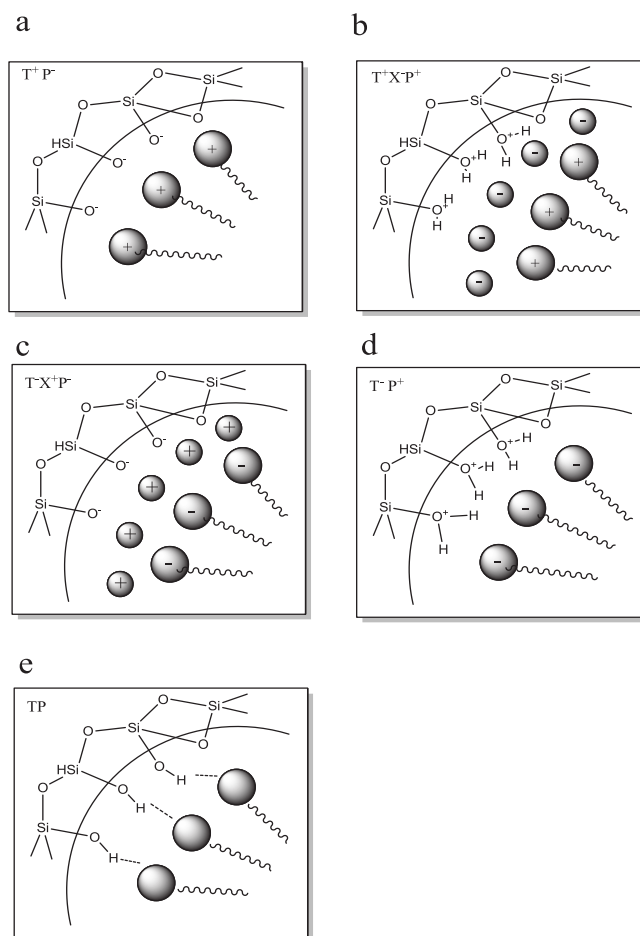


Figure I-6 : Interaction entre la tête du tensioactif et le précurseur de silice. [11]

1.3.4 Description des tensioactifs utilisés dans cette thèse

1.3.4a Tensioactifs non-ioniques : le P123 et le F127

Les deux tensioactifs non-ioniques utilisés dans cette thèse sont le P123 et le F127, de formule :

P123: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$

F127: $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{69}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{99}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{69}\text{H}$.

Ces tensioactifs s'appellent pluroniques triblocs puisqu'ils sont constitués d'un bloc de poly(propylène glycol) hydrophobe entouré de deux blocs de poly(éthylène glycol) hydrophiles. On trouve souvent l'écriture PEO-PPO-PEO avec $\text{EO} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ et $\text{PO} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$.

La fraction hydrophile du F127 est beaucoup plus longue que celle du P123. Cette différence structurale donne lieu à deux types de structure poreuse. Le polymère tribloc P123 est utilisé pour synthétiser la poudre SBA-15 qui présente des pores cylindriques d'empilement 2D-hexagonale (P6mm) ayant un diamètre de l'ordre de 8 nm et la couche mince qui présente des pores cylindriques d'empilement 2D-hexagonale (P6mm) ayant un diamètre de l'ordre de 4 nm. Alors que le F127 est utilisé pour obtenir la couche mince qui possède des pores sphériques d'empilement 3D-hexagonale (P6₃/mmc) de diamètre de l'ordre de 4 nm.

1.3.4.b Tensioactif cationique : le CTAB



Figure I-7. Motif de CTAB, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$

Le CTAB (bromure de cétyltriméthyl ammonium) sert à synthétiser la fameuse structure MCM-41 de la famille M41S. Le CTAB désigne lui-même une famille des molécules tensioactives qui a en commun la présence d'une chaîne « cétyl » au sein de sa structure. Dans cette thèse, on utilise surtout le bromure de hexadécyltriméthyl ammonium. Le motif du CTAB est présenté sur la **Figure I-7**, il est composé d'une tête ammonium hydrophile et d'une queue hydrophobe de type hexadécyl. D'autres MCM-41, ayant une chaîne « cétyl » plus longue, ont été également préparées, à partir du protocole présenté dans la référence [17], pour faire varier la taille des pores en vue de prochaines irradiations.

1.4 Dip-coating : une méthode spécifique pour déposer des couches minces mésoporeuses

Lors d'irradiation en régime balistique, l'épaisseur des échantillons doit être suffisamment faible pour garantir un endommagement homogène dans l'épaisseur. C'est pourquoi des couches minces d'une centaine de nanomètres d'épaisseur ont été élaborées.

Contrairement à la préparation des poudres de type MCM-41 et SBA-15, la couche mince mésoporeuse nécessite l'utilisation de méthodes particulières de dépôt (coating) tels que le Spray-coating, le Meniscus-coating, le Spin-Coating et le Dip-coating. [18] Nous avons utilisé uniquement le dip-coating. C'est aussi par ce même procédé que C.J. Brinker et al. ont obtenu les premières couches minces mésoporeuses organisées.[19]

Le dip-coating exploite le mécanisme d'Auto-assemblage induit par l'évaporation du solvant dit : Evaporation-Induced Self Assembly (EISA). Une solution très diluée de précurseur de silice et de tensioactif est préalablement préparée. Le substrat est trempé dans la solution et tiré à vitesse constante et sous un taux d'humidité contrôlé. L'évaporation du solvant déclenche une augmentation progressive de la concentration du tensioactif. Lorsque la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte, les micelles se forment et s'organisent. (voir la **Figure I-8**)

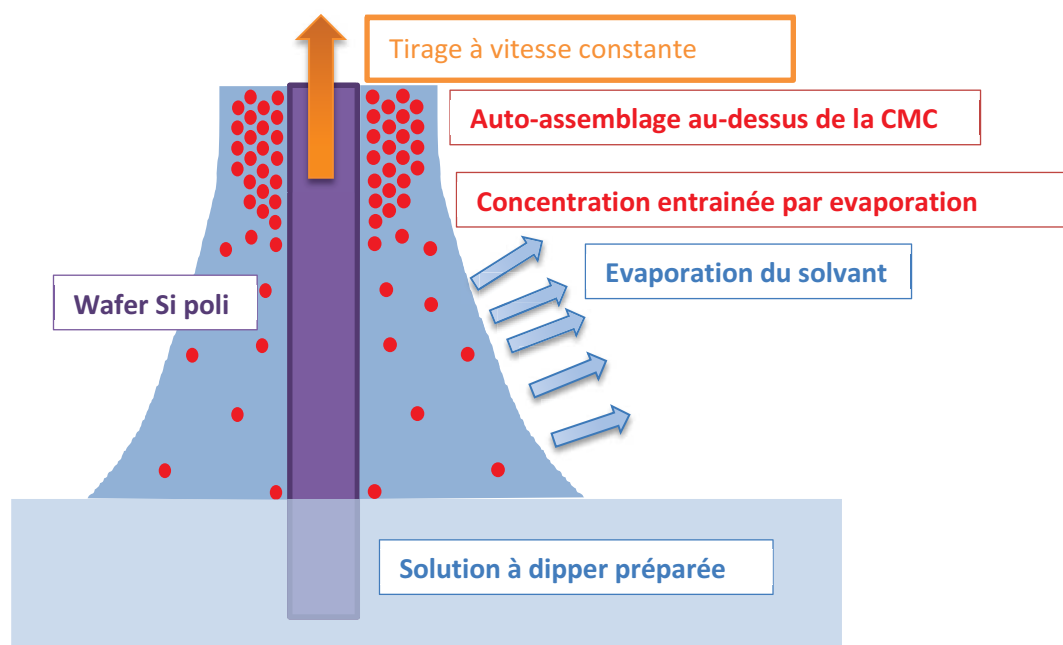


Figure I-8. Illustration du dip-coating et du mécanisme d'auto-assemblage induit par l'évaporation.

L'obtention de la structure organisée nécessite cependant des opérations synchronisées dont la durée a nécessité une optimisation (dissolution du précurseur de silice dans l'acide, pré-hydrolyse, ajout du tensioactif, vieillissement de la solution).

2. Interaction ion-matière

Dans cette partie, nous présenterons les différents aspects liés à l'irradiation. L'irradiation externe par des ions lourds qui est la méthode utilisée dans ce travail pour simuler l'auto-irradiation sera présentée de façon plus complète. Les principes de l'interaction ion-matière seront détaillés.

2.1 Avantage des faisceaux d'ions

Plusieurs types d'irradiations peuvent être mises en œuvre pour étudier le comportement des matériaux (neutrons, rayonnement gamma, faisceau d'électrons et faisceau d'ions). Dans ce travail, nous avons utilisé des irradiations par faisceau d'ions, car cette technique possède plusieurs avantages :

- Les accélérateurs qui produisent des faisceaux d'ions permettent de déposer une dose très importante dans un temps relativement court. A titre d'exemple, le vieillissement sur une durée de quelques dizaines de milliers d'années d'une matrice de conditionnement du fait de l'endommagement occasionné par le noyau de recul de la désintégration alpha d'un actinide, peut être simulé en quelques heures ou quelques jours par une irradiation externe avec des ions or (voir l'Introduction Générale).
- Les faibles énergies utilisées sur certains accélérateurs (JANNUS) limitent la probabilité de réaction nucléaire avec le noyau de la cible, ce qui évite l'activation des échantillons. Ceci permet de réaliser des caractérisations post-irradiation dans des laboratoires « classiques ».
- Les programmes de calcul (SRIM) permettent un dimensionnement aisé des irradiations (nature et énergie de l'ion) ce qui permet de dissocier des paramètres physiques tels que le dépôt d'énergie par processus balistiques, électroniques.

2.2 Interactions ion-matière [20]

Lorsqu'un ion rapide traverse un milieu, il lui transfère progressivement son énergie cinétique par deux types d'interaction : la collision élastique qui est une interaction entre les noyaux de l'ion et celui de l'atome cible (appelée également effet balistique ou effet nucléaire) et la collision inélastique qui est une interaction entre le cortège électronique de l'ion incident et celui des atomes cibles (appelé également effet électronique). Ces phénomènes sont caractérisés par le pouvoir d'arrêt (dE/dx) qui quantifie l'énergie transférée par unité de longueur, par l'ion incident au milieu. L'énergie transférée conduit par la suite à la création de défauts dans la cible (défauts ponctuels et défauts étendus). Ces défauts sont à l'origine de l'endommagement du matériau qui peut se traduire par une amorphisation des structures cristallines, une variation volumique (densification, gonflement), une modification des propriétés mécaniques, une augmentation de la diffusion atomique... Il existe également d'autres types d'interaction pour les ions de très haute énergie (effet Tcherenkov, réaction nucléaire), mais elles ne seront pas prises en considération dans ce travail compte tenu de l'énergie des ions incidents.

2.2.1 Pouvoir d'arrêt (Stopping Power)

Le pouvoir d'arrêt, comme son nom l'indique, caractérise la capacité de ralentissement de l'ion incident (projectile) lors de son interaction avec la cible. Cette grandeur correspond à un transfert d'énergie, c'est pour cette raison qu'elle est souvent appelée dépôt d'énergie. Le pouvoir d'arrêt (dE/dx) est le paramètre généralement utilisé pour caractériser l'irradiation. Dans de certains cas, il peut aider à prédire l'endommagement occasionné à la cible.

Le pouvoir d'arrêt est défini comme l'énergie moyenne $\langle \Delta E \rangle$, transférée par l'ion à la cible, sur un parcours d'ion suffisamment petit δx à un temps donné.

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\langle \Delta E \rangle}{\delta x}$$

On peut exprimer cette grandeur par la relation suivante

$$\frac{dE}{dx} = N \int_0^{T_m} T \sigma_T dT$$

N – nombre de collisions par unité de volume.

T_m – énergie maximale transférée.

T – énergie transférée.

σ_T – section efficace de transfert d'énergie. Cette grandeur représente la probabilité de transférer une certaine quantité d'énergie T à un atome du milieu. La section efficace fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Elle est fonction de l'énergie transférée T .

Dans cette thèse ainsi que dans de nombreux articles, dE/dx est noté S . Comme le pouvoir d'arrêt trouve son origine de la collision élastique et dans la collision inélastique entre le projectile et la cible, il se divise en deux termes.

$$S = S_N + S_E$$

S_N : Pouvoir d'arrêt **nucléaire**, aussi appelé pouvoir d'arrêt balistique ou élastique. Ce terme correspond à l'interaction élastique entre l'ion et le noyau de l'atome du milieu.

S_E : Pouvoir d'arrêt **électronique**, aussi appelé pouvoir d'arrêt inélastique. Ce terme correspond à l'interaction inélastique entre l'ion et les électrons de l'atome du milieu.

Pour un milieu donné, la prépondérance de ces deux pouvoirs d'arrêt dépend de l'énergie cinétique (vitesse) de l'ion incident. (**Figure I-9**) Dans le régime à faible vitesse, le pouvoir d'arrêt nucléaire (balistique) prédomine alors que dans le régime de plus haute vitesse, le pouvoir d'arrêt électronique est prépondérant. Pour simplifier, les collisions électroniques se produisent en début de parcours de l'ion et les collisions élastiques à la fin.

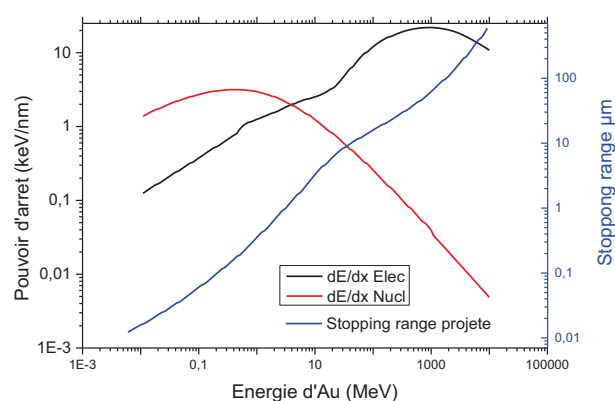


Figure I-9. Pouvoir d'arrêt électronique, pouvoir d'arrêt nucléaire et parcours moyen projeté en fonction de l'énergie de l'ion Au, dans SiO₂ à 2,2 g/cm³. Calcul TRIM.

2.2.2 Parcours de l'ion

L'ion perd progressivement son énergie cinétique par les deux processus présentés ci-dessus. L'aboutissement de ces processus est l'arrêt (l'implantation) de l'ion dans le solide, s'il est suffisamment épais. Le pouvoir d'arrêt permet de calculer le parcours de l'ion à partir de l'expression suivante :

$$R = \int_0^{E_1} \frac{dE}{S(E)}$$

R – parcours de l'ion (Stopping Range)

E_1 – énergie cinétique initiale de l'ion

Le parcours de l'ion n'est pas toujours rectiligne, notamment pour l'irradiation balistique. Ceci résulte du fait que, notamment à faible vitesse, les fluctuations de perte d'énergie ne sont plus négligeables devant la perte d'énergie moyenne définie par le pouvoir d'arrêt. Ce phénomène entraîne une diffusion de l'ion appelé « struggling » en anglais. La distribution de parcours projeté et angulaire due à la fluctuation statistique peut être calculée. Le parcours projeté moyen est celui de l'ion le long de sa direction initiale. Il est noté R_p .

Notons que le faisceau d'ion peut présenter un angle d'incidence variable par rapport à la surface de l'échantillon. Dans ce travail, nous travaillons toujours à l'incidence normale. En conséquence, la valeur R_p correspond à la profondeur d'implantation de l'ion par rapport à la surface de l'échantillon.

2.3 Collision balistique

La collision balistique, est le choc entre l'ion incident et les noyaux du milieu. Dans un tel choc, l'énergie cinétique totale (ion + noyau) reste inchangée au cours de la collision. Lorsqu'un atome du milieu reçoit une énergie au-dessus d'un certain seuil, il peut être éjecté de son site (voir paragraphe 2.5.1). La collision élastique peut conduire à des déplacements d'atomes. Si ce « premier atome frappé » (**P**rimary **K**nocked **A**tome, PKA) dispose d'une énergie cinétique résiduelle suffisante, il peut encore déplacer ses voisins en produisant même une cascade de déplacements.

Dans la plupart des calculs, on considère généralement que l'ion (projectile) interagit avec un seul noyau (cible) à chaque collision. C'est l'approximation de collision binaire (**B**inary **C**ollision **A**pproximation, BCA). Dans un premier temps, les deux particules, le projectile et la cible, sont traitées comme deux corps rigides sans tenir compte du potentiel entre atomes. La mécanique classique suffit pour calculer l'énergie transférée. Dans le repère du laboratoire, cette énergie transférée est donnée par l'équation

$$T = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1 \cos^2(\varphi).$$

m_1 – masse du projectile (ion).

m_2 – masse de la cible (noyau).

E_1 – énergie initiale du projectile, alors que la cible est initialement statique.

φ – angle de déviation de la cible par rapport à la direction d'incidence du projectile.

Dans le cas de choc frontal où $\phi = 0$, l'énergie maximale est transférée :

$$T_{max} = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1.$$

Ensuite, le potentiel coulombien non-écranté est pris en compte pour une première approche de calcul du pouvoir d'arrêt balistique:

$$dE/dx = \frac{2\pi N m_1 (Z_1 Z_2)^2 e^4}{m_2 E_1} \ln\left(\frac{T_{max}}{T_{min}}\right)$$

Z_1 – numéro atomique de l'ion.

Z_2 – numéro atomique de l'atome cible.

N – nombre d'atomes par unité de volume.

Dans le cas plus réel, il faut tenir compte de l'écrantage du noyau par son cortège électronique. Plusieurs approches d'écrantage ont été proposées qui ont conduit aux modèles de Lindhard, de Molière ou de Born-Meyer utilisés dans le logiciel SRIM (paragraphe 2.6).

2.4 Collision électronique

La collision électronique est l'interaction entre les électrons de la cible et ceux de l'ion incident. Lors de la collision inélastique, l'énergie cinétique du système est modifiée, ce qui conduit à l'ionisation ou l'excitation des partenaires de collision. Le processus est plus complexe que celui de la collision élastique car de nombreux phénomènes physiques interviennent (capture d' e^- par l'ion, ionisation suivi de processus Auger ou de l'émission d'un photon...). Il existe deux points de vue pour aborder ce problème, soit une description détaillée des processus élémentaires, soit une approche simplifiée qui permet de calculer la perte d'énergie.

Trois régimes sont distingués pour calculer le pouvoir d'arrêt électronique d'un ion.

- Régime de grande vitesse $v_I \gg v_0 Z_I^{2/3}$
- Régime de vitesse intermédiaire $v_I \sim v_0 Z_I^{2/3}$
- Régime de faible vitesse $v_I \ll v_0 Z_I^{2/3}$

v_I – vitesse de l'ion

v_0 – vitesse de Bohr, $2,1910^6$ m/s.

Z_I – numéro atomique de l'ion, soit le nombre de charge de son noyau.

2.4.1 Régime de grande vitesse $v_1 \gg v_0 Z_1^{2/3}$

Dans le régime de grande vitesse, l'ion incident est une charge ponctuelle complètement épluché de ses électrons. L'interaction est traitée comme une perturbation dans le calcul de mécanique quantique (modèle Bethe). L'équation de pouvoir d'arrêt s'écrit

$$S_e = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 N Z_2}{m_e v_1^2} \left[\ln \frac{2m_e v_1^2}{I} \right].$$

N – nombre d'atome par unité de volume du milieu cible.

Z_2 – numéro atomique d'atome du milieu cible. Soit le nombre de charge du noyau.

I – potentiel moyen d'ionisation. Il est déterminé par l'expérience, sauf pour l'hydrogène qui peut être calculé par la théorie.

m_e – masse d'électron.

v_1 – vitesse de l'ion.

On peut observer que S_e varie avec la forme $\ln(E_I)/E_I$ dont E_I est l'énergie cinétique de l'ion. A grande vitesse, elle peut se dégénérer sous forme $\ln(E_I)/E_I \sim 1/E_I$.

2.4.2 Régime de vitesse intermédiaire

Lorsque la vitesse de l'ion est du même ordre que la vitesse de ses propres électrons, c'est-à-dire lorsque $v_1 \sim v_0 Z_1^{2/3}$, il n'est plus complètement épluché à cause de l'équilibre capture-ionisation. Sa charge étant plus faible, le pouvoir d'arrêt devient inférieur à celui décrit par la formule de Bethe et passe par un maximum qui peut être prédit par les modèles développés par Barkas et d'Hubert. C'est le domaine le plus difficile à prédire sur le plan théorique, et le recours à des mesures expérimentales est parfois utilisé.

2.4.3 Régime de faible vitesse

Dans le régime de faible vitesse, l'ion ne peut plus être considéré comme une charge ponctuelle mais il forme une quasi-molécule avec des atomes du milieu cible. Des électrons passent de l'ion vers l'atome cible et réciproquement. Il y a un échange de quantité de mouvement d'électrons, proportionnelle à v_1 . Il en résulte un pouvoir d'arrêt proportionnel à la vitesse. Il existe plusieurs expressions approchées du pouvoir d'arrêt à faible vitesse, le modèle de Lindhard s'écrit :

$$S_e = -8\pi e^2 a_0 N Z_1^{1/6} \frac{Z_1 Z_2 v_1}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2} v_0}$$

a_0 est le rayon de Bohr. $a_0 = 52,9$ pm.

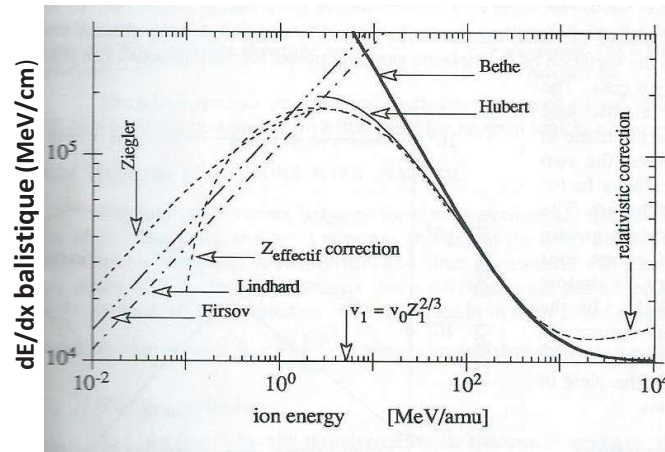


Figure I-10. Pouvoir d'arrêt inélastique (électronique) de l'aluminium irradié par des ions Xe calculé par les différents modèles. Les courbes de Ziegler et d'Hubert sont empiriques. Notons la forme de cloche. La Figure est extraite de la référence.[20]

2.5 Création des défauts

Le but de calculer le pouvoir d'arrêt et le parcours de l'ion est d'aider à prédire la création des défauts dans le matériau, car c'est le défaut qui conduit finalement aux évolutions des propriétés du matériau.

2.5.1 Défaut par collision élastique (balistique ou nucléaire)

Comme le décrit précédemment, lorsque le transfert d'énergie par collision élastique est suffisant, l'atome du milieu cible peut être éjecté (déplacé) de son site en créant un défaut ponctuel. Dans l'approche simple du calcul des défauts, on applique la fonction escalier (Heavyside) pour exprimer la probabilité de déplacement.

$$\sigma_{d(E_1)} = \int_0^{T_m} v(T) \sigma_{(E_1, T)} dT, \quad \begin{cases} v(T) = 0 & \text{si } T < T_s \\ v(T) = 1 & \text{si } T \geq T_s \end{cases}$$

$\sigma_{d(E_1)}$ – section efficace de déplacement par l'ion incident d'énergie E_1 .

$\sigma_{(E_1, T)}$ – section efficace de collision.

T – énergie transférée.

T_s – seuil de déplacement.

$v(T)$ – probabilité de déplacement.

Lorsque l'énergie transférée est beaucoup plus élevée que l'énergie de seuil de déplacement, un atome déplacé pourra encore en déplacer un deuxième, ce qui crée une cascade de déplacement. Il est possible d'estimer le nombre moyen d'atome déplacé par chaque ion incident, à partir du modèle appelé NRT (Norget-Thorens-Robinson) qui résulte d'une simplification de l'équation précédente.

$$\bar{n}(E_0) = \frac{0,8T}{2T_s}$$

Dans les matériaux cristallins, le défaut ponctuel le plus connu est la paire lacune-interstitiel de type Frenkel. Ce défaut peut migrer et se recombinaison. Ce processus dépend de la température, du débit de dose voir des processus « synergique/anti-synergique » entre les effets balistique et électroniques. Cette recombinaison diminue fortement le nombre de défauts ponctuels que l'on peut calculer à partir du modèle de NRT.

2.5.2 Défaut par collision électronique

Nous avons déjà indiqué la grande complexité qu'il y avait à décrire les processus de créations de défauts impliquant les processus électroniques, comparativement aux processus purement élastiques. Cette complexité a pour conséquence qu'aucune technique de calcul ne permet d'avoir une quantification précise des défauts créés. Dans ce cas la transformation de l'énergie de la particule incidente en défaut est généralement obtenue par des méthodes expérimentales (spectroscopie, ...) de mesure des défauts produits.

Toutefois, lorsque l'énergie de l'ion incident est très élevée, il engendre peu de chocs élastiques et son parcours est plutôt rectiligne. Les électrons proches de la trajectoire de l'ion incident peuvent être ionisés, ce qui conduit à la création de défauts collectifs dans cette zone. Ce type de défauts, appelé trace latente (latent ion track), correspond à une zone cylindrique, continue et endommagée autour du parcours d'ion. Cette zone peut présenter des propriétés distinctes du reste du matériau : transformation de phase et amorphisation par exemple. Du fait de cette structure particulière, cette zone est plus sensible à certaine attaque chimique qui permet de révéler la trace latente. La première observation a été obtenue dans le mica irradiée par la fission d'uranium il y a un demi-siècle.[21] La trace latente peut apparaître dans les cristaux aussi bien que dans les matériaux amorphes, lorsqu'ils sont soumis à une irradiation présentant un pouvoir d'arrêt électronique supérieur à une valeur seuil, dite seuil de formation des traces, d'environ quelques keV/nm en fonction de la nature des matériaux.

Deux modèles ont été utilisés pour expliquer la création des traces latentes : le modèle de la pointe thermique (Toulemonde [22]), et le modèle d'explosion coulombienne (Fleischer [23]).

2.5.2a Modèle de pointe thermique

Ce modèle a été initié dès les années 1960,[24] mais c'est Toulemonde qui l'a développé significativement [22]. Ce modèle suppose que l'énergie de la particule incidente, cédée aux électrons par des processus d'ionisation et d'excitation électronique, est convertie en énergie thermique. L'énergie des électrons se répartit uniformément (thermalisation) dans la zone cylindrique autour du passage de l'ion. Cette énergie est transférée à la maille du cristal ou au réseau des atomes pour un matériau amorphe, probablement par un couplage électron-phonon. Ce phénomène peut entraîner une fusion locale du matériau qui compte tenue de la vitesse de refroidissement très élevée, conduit à la formation d'une trace latente. En résumé, ce modèle est principalement un modèle de transfert de chaleur. Il peut être décrit quantitativement par deux équations distinctes : l'une pour le sous-système des électrons, l'autre pour le sous-système de la maille des atomes (réseau des atomes pour non-cristal covalent).

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e \nabla T_e) - g(T_e - T) + B(r, T)$$

$$\rho C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(K(T) \nabla T) + g(T_e - T)$$

C_e – capacité thermique d'électron.

$C(T)$ – capacité thermique du réseau du milieu cible.

T_e – température d'électron.

T – température de maille d'atome.

K_e – conductivité thermique d'électron.

$K(T)$ – conductivité thermique de maille d'atome.

g – constante de couplage phonon-électron.

$B(r, T)$ – énergie fournie aux électrons par collision élastique au rayon r de l'axiale.

Les constantes peuvent être calculées ou estimées par la physique théorique. Il est possible de calculer, souvent par des méthodes numériques, la distribution de température si les conditions initiales et limites sont connues.

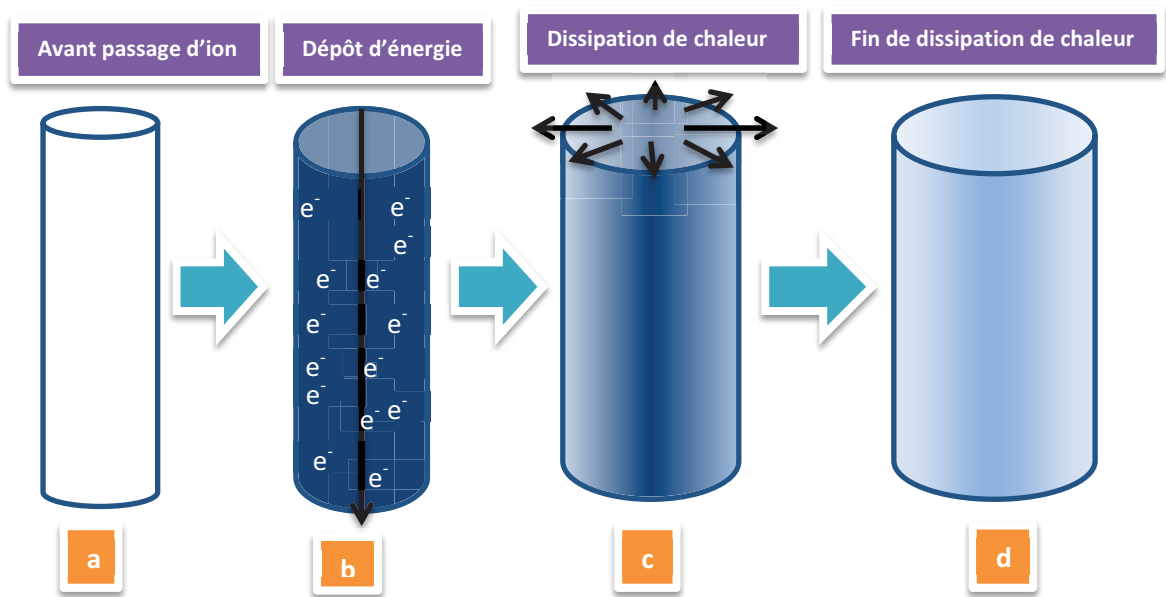


Figure I-11. Schéma des différents processus pris en compte dans le modèle de pointe thermique.

2.5.2b Modèle d'explosion coulombienne

Ce modèle a été proposé en 1965 par Fleischer et al. [23] Dans ce modèle, on suppose que l'ion incident éjecte beaucoup d'électrons et crée dans son sillage, une zone cylindrique de matière chargée positivement. Avant la neutralisation par le retour des électrons, la force électrostatique répulsive est assez forte pour conduire à une explosion violente dans une échelle du temps d'environ $10^{-13} \sim 10^{-14}$ s. Ceci désordonne les atomes dans la zone.

2.6 Code TRIM/SRIM

Le code TRIM/SRIM développé par J.F.Ziegler et J.P.Biersack [25] est le logiciel le plus populaire pour calculer les paramètres caractéristiques de l'irradiation et de l'endommagement (dpa, pouvoir d'arrêt, profondeur d'implantation...). La description du logiciel est présentée dans l'annexe (section 1).

3. Etude bibliographique

3.1. Silice vitreuse

La silice vitreuse désigne la silice élaborée par refroidissement rapide de la silice fondue à haute température (typiquement supérieur à 1500°C). Le modèle de structure de la silice amorphe le plus reconnu est le « réseau continu désordonné » (Continuous random network), proposé dans les années trente. [26] La structure amorphe est basée sur un empilement désordonné de tétraèdres SiO_4 qu'on trouve également dans la silice cristalline.

3.2. Silice vitreuse sous irradiation

L'étude du comportement sous irradiation de ce matériau présente un intérêt lié à des problématiques technologiques : stockage des déchets radioactifs, guide d'ondes pour l'optique. Par ailleurs, d'un point de fondamental l'étude de la création de défauts dans un matériau qui est déjà amorphe, est également un sujet très étudié. [27]

3.2.1 Défauts ponctuels

Plusieurs types de défauts ponctuels ont été observés lors de l'irradiation de la silice vitreuse. Seuls les trois types principaux sont présentés dans ce qui suit.

3.2.1a Défaut Non-Bridging Oxygen Hole Center (NBOHC)

L'irradiation peut cliver la liaison -Si-O-Si-, ce qui peut conduire à la formation d'un oxygène non pontant ou **Non-Bridging Oxygen Hole Center (NBOHC)** (**Figure I-12**). Ce défaut a été confirmé par résonnance paramagnétique électronique (RPE). [27]

3.2.1b Défaut centre E'

Après clivage de la liaison -Si-O-Si-, on obtient un centre E' qui correspond à une lacune d'oxygène positive dans laquelle un électron est localisé sur l'orbitale sp^3 de l'atome de silicium. (**Figure I-12**) Ce défaut a été également confirmé par la RPE. [27] Ce défaut induit un changement de propriété optique et est responsable de la dégradation de la transparence. Cet effet a été observé lors des expériences d'irradiation des verres Vycor et des couches épaisses de poudres compactée SBA-15 et MCM-41 dans cette étude. Ce défaut peut être éliminé avec un recuit à une température d'environ 300K [28].

3.2.1c Défaut radical peroxyde

Le défaut radical peroxyde a été confirmé par Friebele. [29] Un électron célibataire se situe sur deux atomes d'oxygène et un atome de silicium. (**Figure I-12**) La création de tous les défauts cités ci-dessus a été observée après irradiation par des neutrons et des ions d'énergie intermédiaire produisant des effets balistiques. [30] La création de centre E' évoquée a été également observée après l'irradiation par des rayons γ et des faisceaux d'électrons dont l'effet est purement électronique [31], [32]. Il a été de plus observé après irradiation par des ions lourds pour des énergies élevées. Dooryhee et al. ont irradié la silice amorphe avec des ions, O 93,5 MeV/amu¹, Ar 76 MeV/amu, Kr 43 MeV/amu, Xe 27 MeV/amu et U 16,5 MeV/amu dont l'effet est purement électronique. Ils ont trouvé que la production de défauts de type centre E' dépend, non linéairement, du pouvoir d'arrêt.[33]

¹ amu- unité de masse d'atome

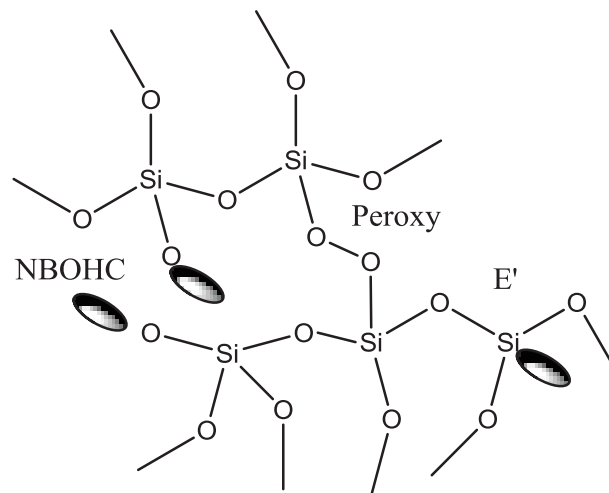


Figure I-12. Trois types principaux des défauts ponctuels observés dans la silice induit par l'irradiation. : Oxygène non-pontant (Non Bonding Oxygen Hole Center), défaut radical peroxyde et centre E'.

3.2.2 Compaction du réseau de SiO₂ caractérisée par infrarouge

La densification de la silice a été très étudiée. Devine a publié une revue dans laquelle il présente les nombreuses études relatives à l'endommagement microscopique et macroscopique de silices amorphes obtenues par des procédés d'élaboration haute température, dits « classiques » dans la suite de ce document, par différentes irradiations en régime électronique et/ou balistique. [34] Les principaux enseignements de ce travail sont les suivants :

- Mise en évidence d'au moins dix défauts structuraux produits dans la silice suite à l'irradiation. (e.g. NBO, E', Péroxyde, voir 3.2.1)
- La cinétique de croissance de ces défauts présente un phénomène de saturation pour une dose balistique (nucléaire) $D_{\text{nucl.}}$ correspondant à $\sim 10^{20} \text{ keV.cm}^{-3}$ (défaut E').
- La variation de densité mesurée à partir de l'indice de réfraction du solide, présente un phénomène de saturation pour une densification d'environ 3%. Ce phénomène de saturation intervient pour une dose $D_{\text{nucl.}} \sim 10^{21} \text{ keV.cm}^{-3}$, ce qui indique que ces évolutions ne sont pas uniquement dues à la création de défauts ponctuels, mais également à une réorganisation du réseau de la silice.

Il est connu que la bande de vibration TO₃ (Optique Transversal) $\sim 1080 \text{ cm}^{-1}$ mesurée en infrarouge est liée à l'angle de la liaison Si-O-Si par l'équation de Lehmann [35].

$$\omega_{TO} = a \sqrt{2 \left[\left(\alpha \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) + \beta \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) / m \right]} \dots \dots \dots (1)$$

α et β – constantes de force centrale et non-centrale.

m – masse d'atome d'oxygène.

θ – angle de la liaison Si-O-Si.

a – Cette constante de conversion = 5.035×10^{-12} lorsque α et β sont en μm^{-1} et que ω_{TO} est en cm^{-1} .

Sur la base d'une compilation d'un grand nombre de résultats présentés dans la bibliographie, Devine a proposé une relation empirique entre la position de bande TO₃ et la densité de la silice.

$$\omega_{TO} = 1301.2 - 91\rho \dots \dots \dots (2)$$

Cette relation est déduite des résultats obtenus sur des silices complètement densifiées sous les effets de la température et de la pression.

- Pour la silice classique sous irradiation, le déplacement maximal observé pour la bande TO_3 est d'environ $\sim (35-40) \text{ cm}^{-1}$, pour $D_{\text{nucl.}} \sim 10^{21} \text{ keV.cm}^{-3}$. Dans ces conditions, la détermination de la densité de la silice à partir de la relation (2), conduit à une surestimation de la densification d'un ordre de grandeur par rapport aux résultats des mesures : 3% expérimentalement contre 30%. Devine en conclut que la relation (2) n'est pas utilisable pour rendre compte des résultats d'irradiation, et plus généralement que les effets de l'irradiation sur la densification du réseau de silice ne sont pas comparables aux effets obtenus par l'action combinée de la température et de la pression. [34].

Par ailleurs, dans une autre étude, Awazu a irradié des échantillons de silice dense avec des ions d'énergie variable qui couvrent la gamme de 0,56 keV/nm à 13 keV/nm. Ces échantillons ont été caractérisés par FTIR [36].

Cette section sera rappelée dans les discussions d'infrarouge du Chapitre III et IV.

3.2.3 Description des évolutions des propriétés par modèle Marples

Dans les années 80, Marples a proposé un modèle pour expliquer le gonflement des verres sous irradiation interne.[37] Ce modèle peut être aussi appliqué à l'irradiation externe. [38], [39] Il est basé sur l'hypothèse essentielle qu'un événement (désintégration alpha pour l'irradiation interne ou passage d'ion pour l'irradiation externe) induit une saturation du dommage d'irradiation dans la zone impactée. Autrement dire, le deuxième événement ne peut plus endommager la zone déjà impactée :

$$\frac{dP}{dt} = \nu R(1 - P) \quad \text{éq.1}$$

P – fraction de volume d'échantillon endommagé.

$1-P$ – fraction de volume non-endommagé.

ν – volume impacté par chaque événement (désintégration pour l'irradiation interne et ion pour l'irradiation externe).

R – vitesse d'endommagement (désintégration α / ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}$)) dans le cadre de l'étude de l'article original.

On suppose encore que le changement de propriété, gonflement ou densification, est proportionnel à la fraction de volume endommagé. Avec cette deuxième hypothèse, l'équation (1) est intégrée et la forme finale s'écrit

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \right)_{\text{sat}} (1 - \exp(-\nu R t)).$$

$\Delta\rho$ est le changement de densité, l'évolution d'autres propriétés macroscopiques peuvent également être modélisée (propriétés mécaniques...). L'indice « *sat* » signifie l'état de saturation.

Il faut noter qu'un développement de ce modèle, qui n'a pas été utilisé dans ce travail, permet de prendre en compte le recuit des défauts pendant la période d'irradiation.

3.3 Silice mésoporeuse sol-gel et stabilisation de la structure

Innocenzi, Grosso et al. ont recuit les couches minces de silice mésoporeuse sol-gel de la température ambiante jusqu'à 1000°C.[40] Ils ont caractérisé les matériaux par spectroscopie infrarouge et ont observé qu'au-dessus de 400°C, l'élimination du tensioactif structurant, par pyrolyse, est complète. En augmentant la température de recuit, la bande TO_3 initialement située à 1070 cm^{-1} se déplace vers les nombres d'onde plus élevés, que l'on peut observer pour les silices élaborées par voie « classique ». Ce résultat est caractéristique d'une augmentation moyenne de l'angle Si-O-Si, il est à l'opposé des effets d'irradiation. Une autre caractéristique importante est que l'intensité de la bande LO_4 , qui se situe initialement à 1130 cm^{-1} , diminue lorsque la température augmente, ce qui suggère une transformation vers une structure plus ordonnée. Les auteurs expliquent ce changement par le fait que le diamètre des pores diminue jusqu'à une densification complète de la silice à 900°C, ce qui entraîne une diminution des contraintes exercées sur les tétraèdres de silice et enfin sur l'angle Si-O-Si.

3.4 Silice mésoporeuse sous irradiation

3.4.1 Verres Vycor nanoporeux irradiés par des ions de haute énergie

Il existe très peu d'études sur la silice mésoporeuse sous irradiation. Les études antérieures les plus probantes concernent la compaction des verres Vycor nanoporeux ($\varnothing \sim 4\text{nm}$) sous irradiation par des ions de haute énergie effectuées par Klaumünzer. [41], [42].

3.4.1a Description de verre Vycor

Le verre Vycor est un matériau mésoporeux composé principalement de SiO_2 (>96% en masse) et de B_2O_3 (~3-4%).[43] On peut considérer qu'il s'agit d'une silice amorphe pure puisque la teneur en B_2O_3 est très faible. Ce verre possède une mésoporosité non-organisée obtenue par lixiviation acide d'une phase alcaline qui résulte d'une démixtion au cours du refroidissement de la fonte verrière. Le verre mésoporeux obtenu, subit un traitement thermique de consolidation à 1200°C. Le diamètre des pores peut varier de 3 nm à 300 nm selon les conditions de fabrication. [43]

3.4.1b Description des travaux

Dans ses travaux, Klaumünzer a irradié des échantillons ($\varnothing \sim 4\text{nm}$) par des ions Ar-70 MeV, Kr-260 MeV et Xe-340 MeV. Le pouvoir d'arrêt électronique moyen calculé par SRIM est respectivement de 2,3, 4,5 et 6,1 keV/nm, si l'on considère la densité apparente du verre Vycor (densité = $1,2\text{g/cm}^3$) comme l'a fait l'auteur. Il est plus judicieux d'utiliser la densité théorique de la silice amorphe pour faire ce calcul, puisque l'interaction se produit entre l'ion et SiO_2 . Dans ces conditions, les pouvoirs d'arrêt augmentent jusqu'à 3,5, 6,8 et 9,2 keV/nm respectivement, ce qui est supérieur au seuil de formation des traces dans la silice (~2-4 keV/nm).[27] Il est donc supposé que ces ions induisent les traces.

L'hypothèse fondamentale dans les études de Klaumünzer est que la matière fluide dans les traces remplit progressivement les pores. Plus précisément, il suppose que la matière obtenue dans la trace peut fluer puis se figer compte tenu du caractère transitoire (quelques picosecondes) induit par la perturbation occasionnée par le passage de l'ion. Progressivement ce processus entraîne un rétrécissement des pores et finalement une densification totale de la structure.

Selon la théorie mécanique de l'inclusion d'Eshelby [44] et les études de Trinkaus sur la déformation plastique des matériaux sous irradiation [45], il en déduit l'équation de la diminution d'épaisseur du matériau (compaction) en fonction de la fluence, soit :

$$h = \sqrt{K^2 + \frac{2,32\alpha(1+\nu)E_p\phi tK}{eC\rho_v}} \dots\dots\dots(1)$$

h – diminution d'épaisseur.

E_p – énergie déposée par chaque ion. Il suppose que toute l'énergie déposée contribue efficacement à l'échauffement de la matière dans la trace.

ϕt – fluence. ϕ est le flux dans l'article original. t est le temps d'irradiation. Dans le reste de cette thèse, la fluence sera notée F , mais ϕ représente le diamètre des pores.

$K = h_{max}\rho_v/(\rho_s - \rho_v)$.

h_{max} – diminution maximale d'épaisseur.

ρ_v – densité de verre Vycor avant irradiation.

ρ_s – densité de mur de silice ($2,2\text{g/cm}^3$).

$e = 2,732$.

C – capacité thermique de silice.

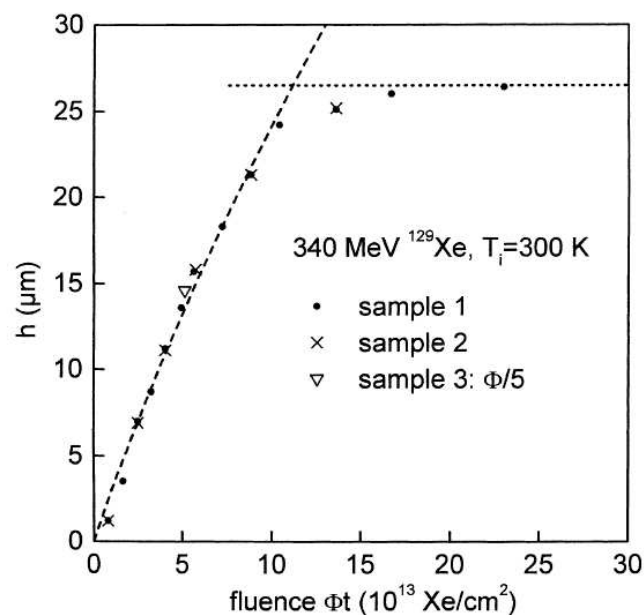


Figure I-13. Diminution de l'épaisseur des échantillons en fonction de fluence. La courbe pointillée de début est calculée à partir de l'équation (1). La droite pointillée horizontale correspond à la compaction totale. [41]

On observe une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle développé par Klaumunzer (**Figure I-13**). Les irradiations avec des ions Ar et Kr ne sont pas présentées mais elles montrent des comportements similaires à l'irradiation Xe. Klaumunzer a tenté, sans résultat probant, d'améliorer le modèle en considérant que toute l'énergie déposée n'est pas efficace à l'échauffement. Pour rendre compte de cela, il introduit un facteur g ($g < 1$) dans l'équation. De plus, il a tenu compte du profil de dE/dx , avec la solution numérique, et non pas de la moyenne comme présenté dans l'équation (1).

3.4.2 Couches minces mésoporeuses organisées irradiées par des ions de haute énergie

Préalablement à cette thèse, une étude préliminaire a été effectuée par l'équipe d'accueil, sur les couches minces mésoporeuses organisées irradiées par des ions Xe 92MeV jusqu'à une fluence de 1×10^{14} ion/cm². [46] Pour une couche d'environ 100 nm, le faisceau de Xe conduit à un dE/dx purement électronique de 11 keV/nm en considérant une masse volumique de la silice amorphe de 2,2 g/cm³. Dans l'article publié, le pouvoir d'arrêt mentionné est de 8,2keV/nm car une masse volumique plus faible, tenant compte de la porosité, a été prise en considération. Ce pouvoir d'arrêt électronique est toutefois largement supérieur au seuil de formation des traces dans la silice. Deux types de morphologie, (cylindrique, 2D, Ø~5 nm) et (sphérique, 3D, Ø~3 nm) ont été étudiés. Ces silices sol-gel ont été élaborées à très basse température (~80°C). La **Figure I-14** montre les résultats réflectivité des rayons X (RRX) et MEB de cette première étude. Après l'irradiation, plusieurs phénomènes sont constatés :

- La densité globale de la couche diminue, comme montré par le déplacement de l'angle critique de la couche (Q_{c1}). Ce résultat n'est pas en accord avec les études de Klaumünzer [41] pour les verres Vycor.
- L'élargissement des franges Kissieg montre une diminution de l'épaisseur de la couche, qui est également justifiée par les clichés MEB.
- La perte d'amplitude des pics de Bragg montre que la périodicité de la structure mésoporeuse se désorganise tout en conservant le même nombre de « bicouches » (mur + couche de pores).
- En observant le cliché MEB après l'irradiation il apparaît clairement que la diminution de densité peut être attribuée à l'apparition des traces. La structure de ces traces est très ouverte, ce qui est contraire au scénario des études de Klaumünzer [41] qui suppose un remplissage progressif et homogène des pores. Toutefois, cette différence peut s'expliquer par le fait que la nature des silices dans ces deux études est complètement différente. Dans l'étude de Klaumünzer, la silice est consolidée à 1200°C alors que celles présentée ici n'a subi qu'un traitement à 80°C.

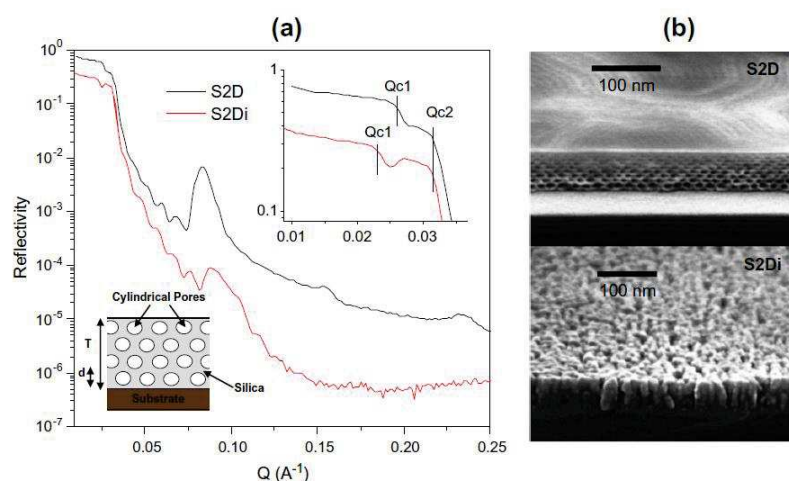


Figure I-14 (a). Courbes de RRX de couches minces de silice mésoporeuse (cylindrique 2 D, Ø~5 nm⁽²⁾) avant (S2D) et après (S2Di) irradiation 10^{14} (Xe 92MeV)/cm². **(b)** Clichés MEB correspondants avant (haut) et après l'irradiation (bas). [46]

² Ces couches recuites à 80°C ont des diamètres d'environ 5 nm. Après le recuit à 400°C qui est couramment utilisé dans cette thèse, il se rétrécit à environ 4 nm.

3.4.3 Gel de silice nanoporeux sous irradiation et condensation du réseau par radiolyse

Kucheyev et al. ont étudié des aérogels de silice nanoporeuse sous irradiation par des ions présentant un pouvoir d'arrêt électronique faible, inférieur au seuil de formation des traces.[47] [48] [49] Cet aérogel de silice est obtenu par synthèse hydrothermale sans vieillissement ni recuit. On peut imaginer que le matériau contient encore une quantité non négligeable des silanols ($-\text{SiOH}$) non réticulés. Les pores ne sont pas organisés et on ne connaît pas précisément leur taille. Seule la taille des ligaments (mur) est indiquée, elle est environ de 15 nm.

Dans l'étude préliminaire ils ont irradié les aérogels avec trois ions ^1H 2MeV, ^4He 7MeV et ^{12}C 7MeV, soit principalement dans un régime d'irradiation électronique. Les propriétés mécaniques macroscopiques de la surface irradiée (module d'Young, dureté) ont été mesurées par la nanoindentation (**Figure I-15**). Ils observent qu'après irradiation par les ions légers ^1H 2MeV, ^4He 7MeV qui donnent lieu à des dE/dx très faibles, les propriétés mécaniques sont améliorées sans effondrement des pores. Après irradiation avec l'ion le plus lourd, ^{12}C 7MeV, la tenue mécanique est fortement améliorée du fait de l'effondrement important des pores.

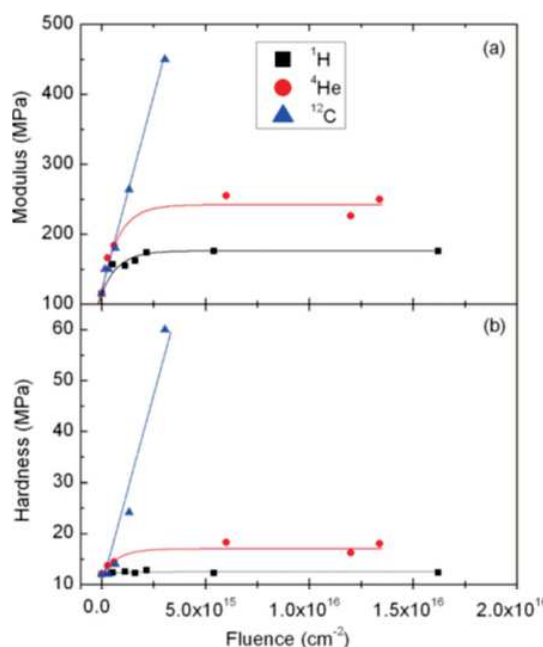


Figure I-15. Evolution du module d'Young (a) et de la dureté (b) des aérogels de silice nanoporeux sous irradiation ^1H 2MeV, ^4He 7MeV et ^{12}C .

La poursuite de leurs travaux s'est focalisée sur la comparaison du recuit et de l'irradiation par des ions ^4He 3,6MeV qui présente un dE/dx similaire à celui des ions ^1H 2MeV, ^4He 7MeV. [48] Ils observent que l'atteinte d'un même niveau de renforcement mécanique des matériaux par recuit, entraîne une perte de porosité plus importante que celle obtenue par irradiation. Ils expliquent cette différence par le fait que l'irradiation qui induit un échauffement très local sur une échelle de temps limité, conduit à la formation d'interconnexions supplémentaires, probablement dues à la rupture et à la reconstruction de liaisons covalentes, qui affectent peu la nanoporosité.

Enfin, ils ont effectué une étude de radiolyse par couplage des irradiations avec un spectromètre de masse. Les courbes de désorption d'hydrogène en fonction de dose ont été obtenues (voir **Figure I-16**). Les coefficients de vitesse de réaction radiolytique obtenus varient linéairement en fonction de dE/dx électronique. Ils concluent de ces résultats que la radiolyse des groupements silanols non-réticulés pouvait être l'une des causes du renforcement mécanique de l'aérogel.

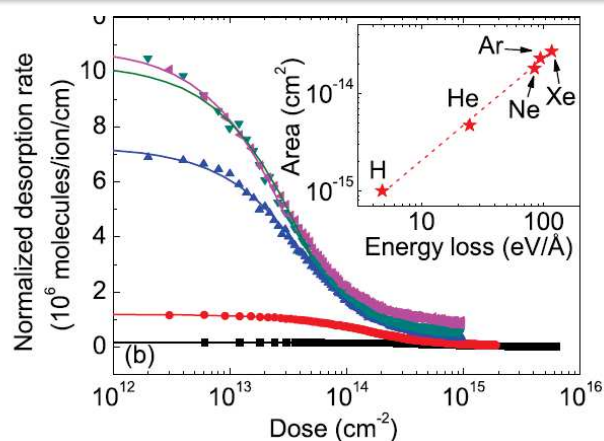


Figure I-16. Comparaison de la désorption de H_2 d'un aérogel de silice nanoporeux sous différentes conditions d'irradiation 1H 1.5MeV, 4He 3MeV, ^{20}Ne 3MeV, ^{40}Ar 3MeV et ^{129}Xe 3MeV.

3.5 Autre matériaux poreux sous irradiations ioniques

Nous avons élargi les recherches bibliographiques vers d'autres matériaux poreux. Bien que les études présentées n'aient pas de relations directes avec des applications nucléaires, les travaux résumés ci-dessous présentent des idées intéressantes sur l'évolution de la porosité sous irradiation.

3.5.1 Mousse métallique sous irradiations balistiques

La question essentielle qui a été posée par cette étude, concerne la tolérance d'un matériau nanoporeux sous irradiation [50], [51]. Cette idée n'est pas nouvelle puisque des travaux antérieurs font état de la possibilité de recouvrement des défauts par les joints de grains d'un nanomatériau [52], qui constituent autant de sites de piégeage favorables pour la guérison de l'endommagement occasionné par l'irradiation ou par toutes autres contraintes. La courbure des interfaces ainsi que la surface spécifique élevée des matériaux mésoporeux pourraient également être autant d'éléments favorables au piégeage des défauts. [53]

Dans cet article sur les mousses métalliques sous irradiation, une approche par simulation (dynamique moléculaire) a été effectuée. La mousse d'Au nanoporeuse est soumise à plusieurs cascades de déplacement créées par des ions Ne 45keV (voir **Figure I-17** gauche et milieu). [51] Le phénomène de rupture des ligaments, analogues aux murs des silices mésoporeuses, est pris en considération pour évaluer la résistance de matériau sous irradiation. Les défauts créés par l'irradiation migrent vers la surface des pores qui les annihile. Par simulation, les auteurs ont observé une fenêtre de tolérance à l'irradiation en fonction du débit dose, de la diffusivité des défauts et du diamètre des murs. Si ce diamètre est trop grand, trop de défauts s'accumulent et effondrent au final la structure ; si ce diamètre n'est pas suffisant, le mur se rompt directement sous la cascade de déplacements ; bien évidemment, la diffusion des défauts est un paramètre prépondérant sur ces processus.

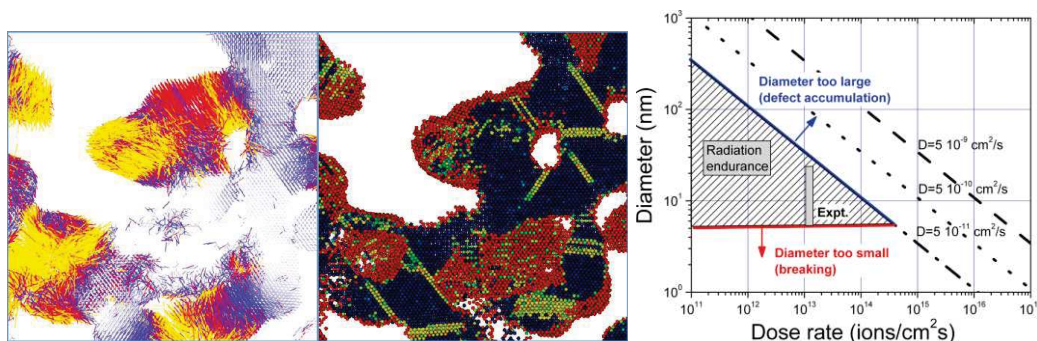


Figure I-17. Gauche et milieu : simulation par dynamique moléculaire de la mousse d'au nanoporeuse irradiée par des ions Ne 45keV. Droite : Domaine de tolérance en fonction du débit dose, du diamètre des murs et de la diffusion des défauts (D). [51]

Dans l'étude ultérieure, les auteurs observent par microscopie électronique à transmission in-situ que les défauts étendus (boucle de dislocations, tétraèdre de fautes d'empilement) migrent effectivement vers la surface pour s'annihiler. (Figure I-18) [50]

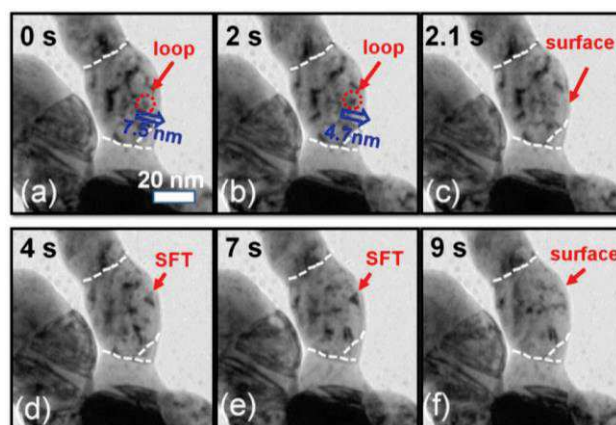


Figure I-18. Observations MET in-situ de mousse d'Ag nanoporeuse sous irradiation par des ions Kr 1MeV. Dans (a), (b) et (c), une boucle de dislocations migre vers la surface et est annihilée par la suite. Dans (d), (e), (f), un tétraèdre de fautes d'empilement (SFT) subit le même destin. [50]

3.5.2 Compaction des glaces poreuses sous irradiation balistique et électronique

L'évolution de la porosité de la glace interstellaire sous rayonnement cosmique est un domaine de recherche de première importance pour les astronomes. Ils utilisent des faisceaux d'ions pour simuler les rayonnements cosmiques [54], [55], [56], [57], [58]. Quelles que soient les conditions d'irradiation, la glace se densifie par écrasement de la porosité résiduelle constitutive. Ce phénomène est comparable à celui observé pour les silices mésoporeuses, c'est pourquoi il nous a paru intéressant de le reporter.

Dans tous les travaux, le dispositif cryogénique de dépôt de glace est couplé avec la chambre d'un accélérateur. La glace est irradiée avec des ions d'énergies très variées, allant de quelques dizaines de keV à quelques GeV. Dans les références [54], [55], [56], [57], l'accélérateur est également couplé avec un spectromètre infrarouge in-situ. Cette mesure permet d'obtenir l'aire des bandes caractéristiques des -OH « dangling » de surface, vers 3700 cm^{-1} , qui sont caractéristiques de la porosité. Dans la référence [58], l'accélérateur est couplé avec un interféromètre qui mesure l'épaisseur de la couche de glace poreuse, qui est convertie en densification. Cette densification est ensuite tracée en fonction de la dose ou de la fluence afin d'obtenir des sections efficaces de compaction. L'origine des équations utilisées n'est toujours pas précisée. Mais la forme exponentielle présente des similitudes avec le modèle de Marples [37].

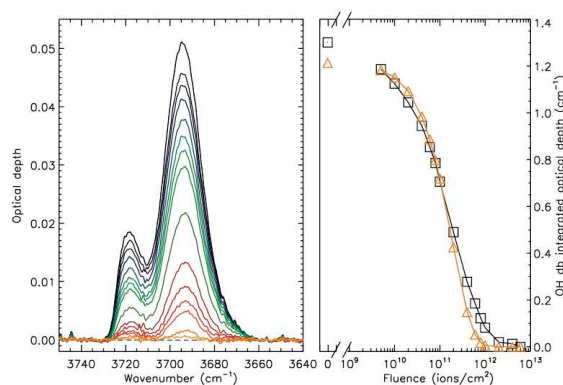


Figure I-19. Gauche : exemple de spectre IR des bandes de –OH dangling de glace poreuse sous irradiation. Droite : aire de bande en fonction de la fluence. [58]

3.5.3 Evolution des propriétés des siliciums mésoporeux sous irradiation électronique

B. Canut et al. ont irradié des couches de silicium mésoporeux avec des ions Xe 29MeV, Xe 91MeV, U 110MeV et U 850 MeV qui donnent lieu à des effets presque purement électroniques. [59], [60]

Des échantillons présentant une fraction volumique de porosité variable (41%, 56% et 75%) ont été préparés par attaque électrochimique. Les observations par microscopie électronique montrent que la morphologie de type « sharp blades » est émoussée par l’irradiation et les auteurs attribuent ce phénomène à la fusion locale par pointe thermique.

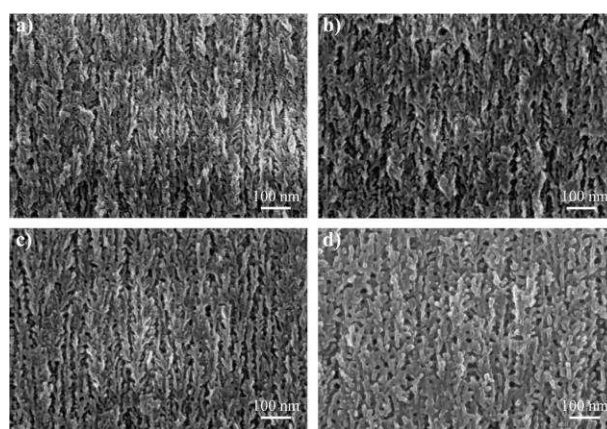


Figure I-20. Clichés de microscopie électronique à balayage de traces observées dans des couches de silicium mésoporeux sous irradiation par des ions U 110 MeV. a) Non-irradié b) $3 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ c) $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ d) $3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ [59].

La spectroscopie RAMAN montre que le silicium initialement cristallin est amorphisé sous irradiation. En traçant le rapport des bandes amorphisées et cristallines, qui sont ajustées par des sigmoïdes, les sections efficaces d’amorphisation peuvent être obtenues pour chaque ion. [59]

Une diminution de la conductivité thermique a également été observée dans cette étude, en fonction du degré d’amorphisation. Cependant, l’observation de la formation de silice laisse envisager que la diminution de conductivité pourrait également être en partie liée à des problèmes d’oxydation. [60]

3.6 Modélisation de la silice vitreuse sous irradiation

A notre connaissance il n'existe aucune étude concernant la modélisation de la silice mésoporeuse sous irradiation. On trouve uniquement de telles études à propos des mousses métalliques nanoporeuses (voir 3.5.1) [50-51]. Les résultats expérimentaux relatifs à la modélisation sont regroupés dans le Chapitre V. Delaye et al, ont étudié par dynamique moléculaire le comportement de la silice non poreuse vitreuse irradiée par des ions ayant la masse de ^{235}U mais dont le potentiel d'interaction est celui du silicium. [61] Ces ions sont accélérés avec une énergie de 0,6 keV, correspondant à une énergie déposée de 1×10^{21} keV/cm³. La boîte de simulation était constituée de 3999 atomes. Le potentiel utilisé est un couplage de BKS [62] à moyenne distance et ZBL [63] à courte distance. Seul l'effet balistique est simulé par la dynamique moléculaire classique. L'effet électronique n'est absolument pas représenté. L'irradiation est simulée dans l'ensemble canonique (NVT). Elle est suivie d'une relaxation dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT). Cette relaxation permet d'annuler les contraintes mécaniques accumulées. Un nouvel équilibre est atteint grâce à cette relaxation. Une augmentation de nombre de coordinence des atomes de Si et O a été observée, du fait de l'apparition d'espèces telles que Si5 et O3 (silicium relié à 5 oxygènes et oxygène relié à 3 siliciums). Ces effets saturent pour une dose d'environ 4×10^{20} keV/cm³. La formation de ces espèces est accompagnée de l'augmentation de l'énergie potentielle du système ce qui signifie une augmentation du désordre. Une diminution importante de l'angle Si-O-Si moyen d'environ 8°, qui est due à l'augmentation de nombre de coordinence, a également été mise en évidence. Après la relaxation dans l'ensemble NPT, une compaction d'environ 3,5% est atteinte, ce qui est compatible avec les résultats de la littérature. Ces travaux fournissent les méthodologies importantes pour l'étude de modélisation entreprise dans le Chapitre V.

3.7 Résumé de l'étude bibliographique

Dans le **Tableau I-2** les principaux résultats de l'étude bibliographique sont résumés :

Tableau I-2. Résumé de l'étude bibliographique des matériaux mésoporeux sous irradiations ioniques

Echantillon	Nature d'échantillon	Irradiation	Résultats principaux
Verre Vycor nanoporeux	96% SiO ₂ / 4% B ₂ O ₃ , élaboré 1200°C, porosité aléatoire	dE/dx électronique élevé, >seuil des traces classiques de SiO ₂	Diminution d'épaisseur à cause de la relaxation de la matière au voisinage des pores.
Couche mince de silice mésoporeuse	Sol-gel, existence éventuelle des silanols importante, taille de pores 2-4 nm.	dE/dx électronique très élevé >seuil des traces classiques de SiO ₂	Densification et effondrement de pores, structure ouverte.
Gel de silice nanoporeux	Aérosol hydrothermale, existence des silanols importante.	dE/dx électronique varié > ou < seuil des traces classique de SiO ₂	Tenue mécanique renforcée, départ d'H ₂ par radiolyse.
Mousse nanoporeuse métallique	Mousse métallique, porosité non-organisée, et taille de pores non-précisée	dE/dx balistique	Migration et annihilation des défauts ponctuels à la surface.
Glace poreuse	Porosité non-organisée et taille de pores non-précise	Energie de quelques keV à quelques GeV. De dE/x	Compaction des glaces due à l'écrasement des pores.
Silicium mésoporeux	Porosité aléatoire et taille de pores non-précisée. Silicium cristallin	dE/dx électronique > ou < seuil des traces classique de Si	« Shape Blade » émoussé. Conductivité thermique diminuée à cause de l'amorphisation du cristal de silicium.

II. Chapitre II. Méthode de recherche

Introduction du chapitre

Ce chapitre décrit la méthodologie adoptée pour la préparation des échantillons, le dimensionnement des irradiations, les protocoles d'élaboration mais également les vérifications expérimentales mises en œuvre pour valider les mesures seront détaillés. Les techniques de caractérisation post-irradiation sont également présentées. A la fin du chapitre, la méthodologie adoptée pour la modélisation par dynamique moléculaire sera également présentée.

1. Elaboration des échantillons

1.1 Choix de forme d'échantillon

Nous avons présenté dans la section 2 du Chapitre I, les deux processus de dépôt d'énergie (effet balistique et électronique) associés à l'interaction d'une particule incidente avec un solide. D'une façon générale, ces processus peuvent être quantifiés par leur pouvoir d'arrêt. Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'un des objectifs de ce travail est d'évaluer l'impact des pouvoirs d'arrêt des ions sur la structure de silices mésoporeuses. C'est pourquoi, des irradiations externes ont été dimensionnées de façon à privilégier soit le dépôt d'énergie par processus électronique (chapitre III), soit le dépôt d'énergie par processus balistique (chapitre IV). Toutefois, afin d'obtenir des profils de pouvoir d'arrêt homogène dans la profondeur des échantillons, il a été nécessaire d'adapter l'épaisseur des échantillons aux conditions d'irradiation. En conséquence, les échantillons de silice mésoporeuse ont été élaborés sous deux formes:

- des couches épaisses de poudre compactée $\sim 200\text{-}500\text{ }\mu\text{m}$ mises en œuvre lors des irradiations haute énergie impliquant principalement un dépôt d'énergie par processus électronique. Ces échantillons ont été caractérisés par adsorption gazeuse (BET), Small angle X-ray scattering (SAXS) et infra-rouge (IR).
- des couches minces d'environ $\sim 80\text{ nm}$ d'épaisseur déposées sur un wafer Si. Ces échantillons ont été principalement irradiés par des ions Au « basse énergie » impliquant un dépôt d'énergie par des processus balistiques (Chapitre IV), Ce type d'échantillon a été caractérisé par réflectivité des Rayons X (RRX), microscopie électronique à balayage (MEB), Grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS) et infra-rouge.

1.2 Préparation des couches épaisses (pastilles) de poudre compactée

1.2.1 Préparation des poudres de silice mésoporeuse

Les deux silices mésoporeuses SBA-15 et MCM-41 ont été synthétisées suivant les protocoles classiques. Les produits ainsi obtenus sont sous forme de poudre

1.2.1a. Protocole de synthèse de la SBA-15

Ce protocole est basé sur l'article pionnier de Zhao et al. [12] en vue d'obtenir des SBA-15 présentant des pores cylindriques de diamètre d'environ 8 nm (BET).

- i. Dissolution du tensioactif : 10 g (1,7mmol) de copolymère P123 (tensioactif) sont pesés. 262 ml de l'eau millipore et 50 ml de HCl (37%) sont ajoutés. La solution obtenue est agitée pendant environ 2 heures jusqu'à dissolution totale du P123.
- ii. Ajout du précurseur de silice : 22,5ml (0,1mol) de TEOS est ensuite ajouté goutte à goutte sous agitation dans un bain d'huile à 40°C pendant une heure. Une fois l'agitation arrêtée, tout le système est encore maintenu à 40°C pendant une nuit ($\sim 20\text{h}$). La solution ainsi obtenue présente un ratio molaire de 1 P123 : 0,026 TEOS : 154 H₂O : 6 HCl.
- iii. Formation du sol-gel : Le flacon est mis à l'étuve à 100°C pendant 48h.

- iv. Elimination préliminaire du tensioactif : On observe la formation d'un précipité blanc après l'étape iii. Ce précipité est filtré et lavé avec de l'eau et de l'éthanol plusieurs fois jusqu'à l'élimination complète de la mousse.
- v. Elimination du tensioactif et renforcement du réseau de silice: le précipité filtré est introduit dans un creuset et soumis au traitement thermique suivant : séchage à 100°C pendant 5 heures, puis calcination à 550°C pendant 5h.
- vi. Après le traitement thermique, une poudre blanche plus ou moins agglomérée est obtenue. Elle est ensuite légèrement broyée au mortier afin d'obtenir une poudre fine.

1.2.1b. Protocole de synthèse de la MCM-41

Ce protocole suit la méthode présentée dans la référence [64].

- i. Dissolution du tensioactif : 2,4 g de CTAB (tensioactif) sont pesés et dissous dans 120 ml d'eau en chauffant à 30°C. 8 ml de solution saturée de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont ensuite ajoutés sous agitation pendant quelques minutes.
- ii. Ajout du précurseur de silice et formation du sol-gel : 10 ml de TEOS est ajouté goutte à goutte à cette solution à température ambiante. La solution présentant le ratio molaire 1 TEOS : 0,147 CTAB : 157,4 H_2O : 3,22 NH_3 réagit pendant 24h sans agitation jusqu'à l'obtention d'un précipité blanc.
- iii. Elimination préliminaire du tensioactif : Le précipité obtenu est filtré et lavé à l'eau et à l'éthanol plusieurs fois.
- iv. Elimination du tensioactif et renforcement du réseau de silice : Le précipité est déposé dans un creuset puis il subit un traitement thermique de séchage pendant 1h à 80°C, puis de calcination à 550°C pendant 3h sous air.
- v. Après la calcination, une poudre blanche fine est obtenue. Elle ne nécessite pas de broyage.

1.2.1c Caractéristique des poudres SBA-15 et MCM-41

Les caractéristiques principales des poudres SBA-15 et MCM-41 ainsi préparées sont présentées dans le **Tableau II-1**. Elles sont cohérentes avec la littérature. [12] [64]

V_p – volume poreux.

V_{mp} – volume microporeux.

d_p – diamètre des pores (taille des pores).

e – épaisseur des murs.

Tableau II-1. Caractéristiques principales des poudres SBA-15 et MCM-41 préparées. Les techniques de caractérisation sont l'adsorption gazeuse (BET) et SAXS qui seront présentées dans les parties suivantes.

Echantillon	Illustration de la structure	V_p (cm ³ /g)	V_{mp} (cm ³ /g)	d_p (nm)	e (nm)
SBA-15		0,785 ±0,003	0,0297	10,6	2,4
MCM-41		0,463 ±0,001	Aucun	3,6	1,3

1.2.2 Préparation des couches épaisses de poudres compactées : étude de pastillage

La synthèse par voie sol-gel des SBA-15 et MCM-41 permet d'obtenir de la poudre qui doit être compactée en pastilles (aussi appelées couches épaisses dans ce travail) afin d'obtenir une irradiation homogène dans le volume. La mise en forme des poudres en pastille permet également de limiter la pulvérisation sous faisceau et facilite le maintien de l'échantillon pendant l'irradiation, puisque le faisceau arrive horizontalement dans la chambre, et perpendiculairement à l'échantillon.

1.2.2a Difficulté rencontrée

La principale difficulté concerne la fissuration des pastilles observée à l'issue du compactage de la poudre. Le compactage a été réalisé à l'aide d'un moule en métal et d'une presse hydraulique. Le schéma de principe de ce dispositif est présenté sur la **Figure II-1**. La poudre est placée dans une matrice métallique, deux pastilles polies en acier viennent exercer la pression transmise par un poinçon métallique. Sur la **Figure II-2** est représentée une courbe typique du compactage. [65] Elle peut être décomposée en trois phases : tassement de la poudre, compression et décharge. Dans notre cas, la première phase a été faite en exerçant manuellement une légère pression sur le poinçon. Puis dans la phase de compression (**Figure II-1** de gauche, **Figure II-2** phase de compression), la pression est appliquée par la presse hydraulique. La poudre est soumise à des contraintes dans toutes les directions puisqu'elle peut être considérée comme un quasi fluide. Dans cette phase, la contrainte augmente rapidement dans la phase de compression. Dans la troisième phase (**Figure II-1**, droite et **Figure II-2** phase décharge), une fois déchargée, la pastille obtenue se dilate légèrement. Cependant, toutes les contraintes ne sont pas relâchées simultanément. La contrainte axiale est relâchée brutalement, alors qu'une contrainte radiale continue de s'exercer sur la pastille induisant une courbure de la pastille à cause de la dilatation résiduelle. Lorsque la pastille est épaisse, cette dilatation est faible et ne pose pas de problème. Si la pastille est mince, ce phénomène conduit à la fissuration et éventuellement à la rupture de la pastille après le déchargement.

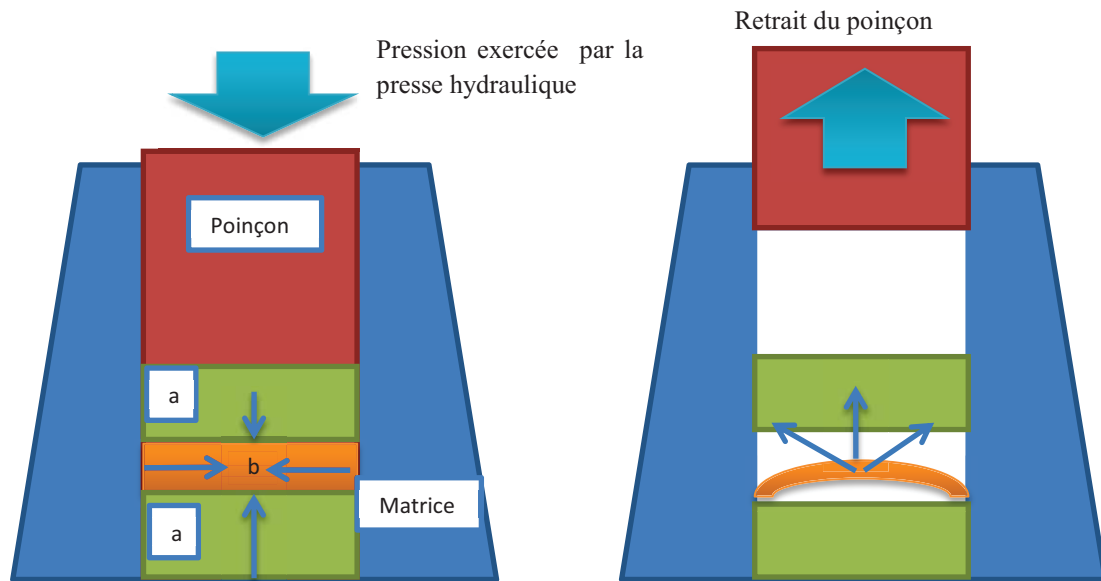


Figure II-1. Dispositif de pastillage classique. (a) : deux rondelles polies en acier permettant de transmettre la pression à la poudre. (b) désigne la poudre. A gauche : Direction des contraintes lors de la mise sous pression ; à droite : Profil de contrainte dans la pastille lors du démoulage

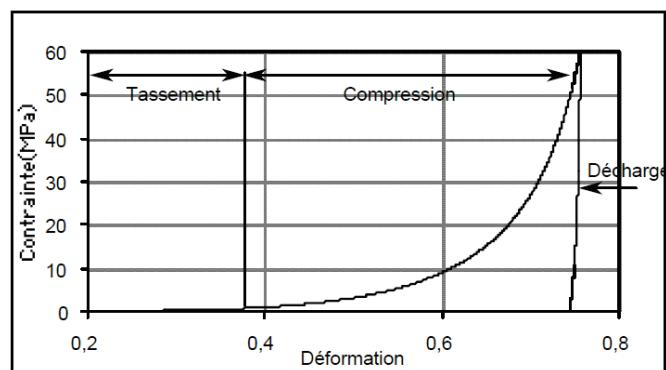


Figure II-2. Courbe typique de compactage d'après la référence[65].

1.2.2b « Pastillage sans matrice »

Pour pallier au problème présenté au paragraphe précédent, la méthode de compactage a été adaptée afin de diminuer à la fois les contraintes axiales et radiales lors de la décharge. Pour cela, un pré-compactage « basse pression avec matrice » a été mis en œuvre, suivi d'une opération de pastillage à plus forte pression sans matrice. (**Figure II-3**) Dans la configuration finale, la contrainte est imputable au frottement entre la poudre et les deux pastilles d'acier. Ce frottement n'est pas homogène selon la direction radiale. Toutefois, cette technique empirique décrite en détail ci-dessous a permis l'obtention de pastilles sans fissure dans lesquelles ont été découpés des échantillons pour l'irradiation.

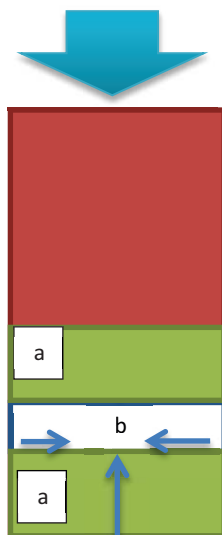


Figure II-3. Dispositif de pastillage sans matrice. Notons que les contraintes à l'intérieur de la pastille sont largement diminuées du fait de l'absence de moule.

1.2.2c Méthode « empirique » d'obtention des échantillons pour l'irradiation

Des pastilles présentant une épaisseur de 0,45 mm, un diamètre de Ø 40mm et une densité apparente voisine de 0,67 g/cm³ ont été obtenues par le protocole suivant :

- i) Nettoyage du moule.
- ii) Peser 0,40 g de poudre SBA-15 ou MCM-41 et la verser dans le moule, afin d'obtenir une épaisseur la plus homogène possible.
- iii) Pré-compacter la poudre sous une charge de 2T (16MPa), pendant une durée d'environ 2 min sans matrice.
- iv) Démouler méticuleusement les deux pastilles en acier avec la poudre pré-compactée.
- v) Positionner le « moule » sans matrice verticalement dans la presse.
- vi) Compacter avec une charge de 10T (78MPa), ~2min.
- vii) Relâcher la pression et récupérer la pastille de silice entre les deux rondelles d'acier.
- viii) Découper simplement un échantillon rectangulaire de 20 mm x 8 mm dans la pastille avec une lame coupante.

Il faut noter que la charge utilisée pour le compactage, ici de 10T est un compromis entre une bonne tenue des pastilles et une porosité optimisée. Si cette charge est trop élevée, la porosité peut être détruite, alors que si cette pression n'est pas suffisante, la pastille s'effrite. La surface BET des MCM-41 ainsi compactée est environ de 800 m²/g, alors que celle de la poudre originale est de l'ordre de 1400 m²/g.

Le protocole a été vérifié en mesurant régulièrement la surface spécifique des échantillons SBA-15 (méthode BET), l'épaisseur et la densité d'échantillons prélevés (voir **Figure II-4**). Les résultats sont reportés dans le **Tableau II-2**.

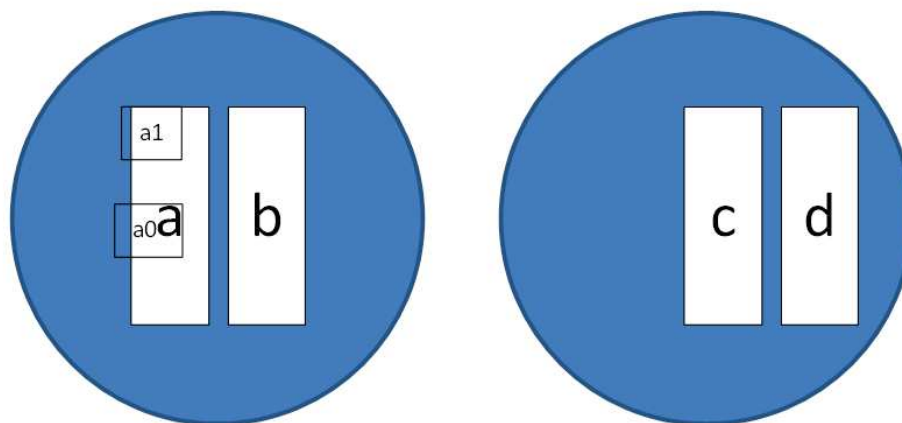


Figure II-4. Echantillons test de type prélevés des couches épaisses (pastilles) de poudre compactée préparées par la méthode sans matrice.

Tableau II-2. Epaisseur et densité apparente des échantillons SBA-15 prélevés.

Nom	Epaisseur (middle) cm	Densité apparente g/cm ³	S _{BET} (m ² /g)
a	0,0451	0,69	653,2
b	0,0465	0,65	637,2
c	0,0445	0,67	654,6
d	0,0478	0,66	637

1.2.3 Mise en place des couches épaisses pour l'irradiation

Les échantillons préparés selon le protocole précédent sont des rectangles de ~20 mm ou 10 mm × 8 mm. Ils sont ensuite placés sur le porte-échantillon présenté sur la **Figure II-5**. Chaque plaquette rectangulaire présente quatre emplacements. Les échantillons sont fixés par deux ou trois barrettes selon leur taille. Les bordures des échantillons sont collées par du scotch carboné sur une largeur d'environ 1 mm, d'une part pour assurer un meilleur maintien, et d'autre part pour favoriser l'évacuation de la chaleur produite par le faisceau d'ions. L'échauffement est également limité par l'application de flux « adaptés ».



Figure II-5. Port-échantillon utilisé pour l'irradiation au Ganil des couches épaisses de poudre compactée. Gauche : port-échantillon assemblé. Droite : pièces à assembler

1.3 Préparation des couches minces de silices mésoporeuses

1.3.1 Morphologies des couches

Dans cette étude, trois types de couches minces de silice mésoporeuse et deux couches non poreuses ont été préparées. Ces couches minces ont une épaisseur voisine de 80 nanomètres avant leur irradiation. Ces couches ont été déposées sur le substrat du wafer silicium poli (100). Les morphologies des quatre couches préparées par voie sol-gel sont présentées ci-dessous (**Figure II-6**). La couche non poreuse (sol-gel) a pour but de simuler le comportement du mur de silice et de comparer les différences de comportement sous irradiation entre les structures poreuse et non poreuse.

Enfin un échantillon obtenu par oxydation (1000°C) d'un wafer de silicium a été préparé à titre de comparaison, car de nombreuses études d'irradiation ont été réalisées sur ce type de matériau (e.g.[66]).

Les caractéristiques de ces différents matériaux sont reportées dans le **Tableau II-3**.

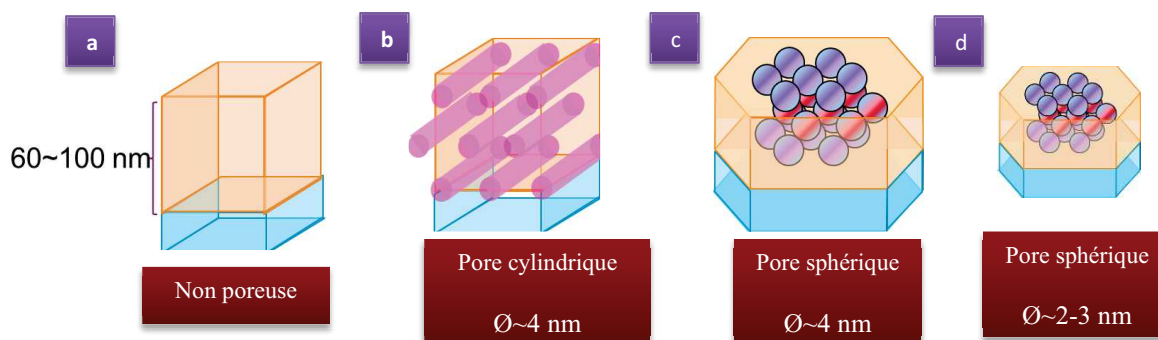


Figure II-6. Morphologies des couches minces de silice étudiées. (a). Couche non poreuse. (b). Couche présentant des pores cylindriques de diamètre voisin de 4 nm de structure 2D hexagonale (p6m). (c). Couche présentant des pores sphériques de diamètre voisin de 4 nm de structure 3D hexagonale (p6₃ /mmc). (d). Couche présentant des pores sphériques de diamètre voisin de 3 nm de structure 3D hexagonale (p6₃ /mmc).

Tableau II-3. Caractéristiques des couches minces préparées, mesurées par RRX.

Echantillon	Symétrie	Tensioactif utilisé	Epaisseur de couche (nm) (+/- 5 nm)***	Epaisseur de «bicouche»** (nm)	Masse volumique (g/cm ³)	Porosité (%) †
Cylindrique 2D Ø~ 4 nm * recuit à 400°C	Hexagonale (P6m)	P123	63	6,5	1,30	41
Sphérique 3D Ø~ 4nm * recuit à 400°C	Hexagonale (P6 ₃ /mmc)	F127	51	6,5	1,55	30
Sphérique 3D Ø~ 2-3 nm ** recuit à 400°C	Hexagonale (P6 ₃ /mmc)	CTAB	41	2,6	1,37	38
Non poreuse sol-gel recuit à 400°C	Aucune	Aucun	111	Aucune	2,05	7
Non poreuse thermique recuit à 1000°C	Aucune	Aucun	95	Aucune	2,2	0

* Le diamètre est 5 nm avant le recuit à 400°C et environ 4 nm après.

** Le diamètre est 3 nm avant le recuit et environ 2-3 nm après.

*** Variation en fonction du lot de synthèse. Dans les études suivantes, la variation d'épaisseur est tracée en pourcentage, estimé à partir de l'échantillon mesuré préalablement à l'irradiation afin d'éviter d'induire des disparités dues à la préparation des échantillons.

**** Rappelons que le terme «bicouche» indique un pair de couche de pores et couche de mur de silice dans la direction perpendiculaire au plan de la couche mince (voir la **Figure II-7** ci-dessous).

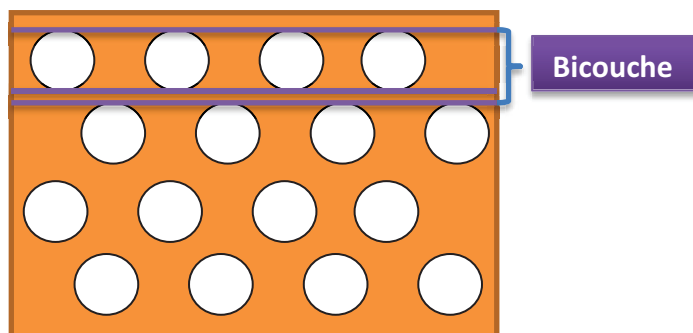


Figure II-7. Représentation schématique d'une « bicouche » constituée d'une couche des pores et d'une couche de mur.

† La porosité est définie comme

$$100\% - \frac{\text{Densité de poreuse}}{\text{Densité de nonporeuse thermique}}$$

1.3.2 Protocole de dip-coating des couches minces

Comme présenté dans le Chapitre I, la préparation des couches minces nécessite la mise en œuvre d'une méthode particulière : le dip-coating.

1.3.2a Couche mince 2D Ø ~ 5nm (type P123)

Les couches constituées de mésopores cylindriques Ø ~ 5nm en symétrie 2D hexagonale sont synthétisées à l'aide du tensioactif P123 (même tensioactif pour SBA-15) et déposées par la méthode de dip-coating selon le protocole suivant :

- i. **Préparation du HCl/H₂O à 0,055M** : 0,544g de l'acide chlorhydrique concentré (37%) est pesé dans une fiole et dilués dans 100 ml d'eau. Le pH de cette solution est de 1,24.
- ii. **Préparation de la solution stock** : 6,23g de HCl/H₂O à 0,055M et 5g de l'éthanol sont pesés dans un flacon et agités. Puis 8,78g de TEOS sont ajoutés sous agitation, qui est maintenue pendant encore 1h.
- iii. **Préparation de la solution à dipper**: 25,5g d'éthanol et 3,64g de la solution de stock sont pesés et agités. Puis 0,45g de copolymère P123 sont ajoutés. La solution est agitée pendant 2h30. Ensuite 2g de HCl/H₂O à 0,055M sont ajoutés, l'agitation est maintenue pendant 0,5h. La solution de dépôt ainsi constituée présente un ratio molaire de 1 TEOS : 0,0028 P123 : 15,7 EtOH : 10,8 H₂O : 0,81 HCl.
- iv. **Dip-coating** : Les couches sont déposées à vitesse constante d'environ 15 cm/min. L'humidité est maintenue à 50±5% dans l'enceinte du « dip-coater ». Les couches obtenues sont de couleur bleu foncé, indiquant une épaisseur de ~80-100 nm.

1.3.2b Protocole de dip-coating de couche mince 3D Ø ~ 5nm (type F127)

Les couches constituées de mésopores sphériques de Ø ~ 5nm de symétrie 3D hexagonale sont synthétisées en utilisant le tensioactif F127 (copolymère tri-bloc de la même famille que le P123) et déposées par la méthode dip-coating.

- i. **Préparation de la solution stock** : 3,52g de HCl/H₂O à 0,055M et 6g de l'éthanol sont pesés dans un flacon sous agitation, puis 8g de TEOS sont ajoutés en maintenant l'agitation pendant encore 45min.
- ii. **Préparation de la solution à dipper**: 30g de l'éthanol et 3,64g de toute la solution de stock sont mélangés et agités, puis 2,28g de copolymère F127 sont ajoutés et maintenus en agitation pendant 45 min. La solution de dépôt ainsi constituée présente un ratio molaire de 1 TEOS : 0,025 F127 : 20 EtOH : 5,1 H₂O : 5 HCl.
- iii. **Dip-coating** : Les couches sont déposées à vitesse constante d'environ 10 cm/min. L'humidité est maintenue à 45±5% dans l'enceinte du dip-coater. Les couches obtenues sont de couleur bleu foncé, indiquant une épaisseur de ~80-100 nm.

1.3.2c Protocole de dip-coating de couche mince 3D Ø ~ 3nm (type CTAB)

Les couches constituées de mésopores sphériques 3 nm en symétrie 3D hexagonale sont synthétisées en utilisant le tensioactif CTAB (même tensioactif pour MCM-41) par la méthode de dip-coating.

- i. **Préparation du HCl/H₂O à 0,0027M** : 2,0ml de HCl/H₂O est prélevé et ensuite dilué avec 40ml d'eau. La solution obtenue a un pH théorique de 2,57.
- ii. **Préparation de la solution stock** : 0,917g de HCl/H₂O à 0,0027M et 5,75 g de l'éthanol sont pesés dans un flacon et agités, puis 8,68g de TEOS sont ajoutés sous agitation pendant 1h.
- iii. **Préparation de la solution à dipper**: 0,911g de CTAB, 19,75 g de l'éthanol et 1,8 g de HCl/H₂O à 0,055M sont pesés et agités jusqu'à dissolution totale du CTAB, puis la solution stock est ajoutée, l'agitation est maintenue pendant 4,5 jours. La solution de dépôt ainsi constituée présente un ratio molaire de 1 TEOS : 0,06 CTAB : 24 EtOH : 5,3 H₂O : 0,065 HCl.
- iv. **Dip-coating** :
Pour faire des couches fines d'environ 80 nm, 21g de l'éthanol sont ajoutés à la solution. Les couches sont déposées à une vitesse de 15 cm/min sous une humidité relative de 40%. Les couches obtenues sont de couleur bleu foncé, indiquant une épaisseur de ~80-100 nm.

1.3.2d Protocole de dip-coating de couche mince non poreuse

Les couches non poreuses sont synthétisées sans utilisation du tensioactif par la méthode de dip-coating.

- i. **Préparation de la solution stock** : 0,35g de HCl/H₂O à 0,055M et 2,65g de l'éthanol sont pesés dans un flacon et agités, puis 4g de TEOS sont ajoutés sous agitation pendant encore 1h.
- ii. **Préparation de la solution à dipper** : 15,6g d'éthanol et 1,44g de HCl/H₂O sont pesés et agités, puis toute la solution stock (environ 7g) est ajoutée sous agitation pendant 3h.
- iii. **Dip-coating** :
L'humidité relative est de 50% ± 5 pendant le dip-coating. La vitesse de tirage est ajustée pour que les films soient bleu foncés, indiquant une épaisseur de l'ordre de 80 nm.

1.4. Stabilisation et traitement thermique des couches minces

1.4.1 Résultats préliminaires

Les premières irradiations par des ions de différentes énergies ont montré qu'il était nécessaire d'optimiser les protocoles de préparation des échantillons « couches minces ». Initialement, les tensioactifs étaient éliminés des pores, par un lavage à l'éthanol à 80°C pendant 2h, avant l'irradiation. Cependant il est apparu sur l'évolution des épaisseurs mesurées par RRX que les échantillons n'étaient pas suffisamment stables sous irradiation.

Cet effet est illustré sur la **Figure II-8**, où la diminution de l'épaisseur des couches est tracée en fonction de l'énergie déposée (Fluence $\times$ dE/dx) estimée en supposant une densité de silice de 2,2 g/cm³. Ces irradiations sont principalement électroniques avec un effet balistique négligeable. Le pouvoir d'arrêt électronique (dE/dx Elec) est indiqué à côté de chaque courbe. Il apparaît que l'épaisseur des couches diminue non seulement en fonction de l'énergie déposée mais aussi en fonction du pouvoir d'arrêt électronique. En considérant que la diminution d'épaisseur peut être attribuée à une densification des couches, elle atteindrait une valeur supérieure à 40% dans certaines conditions d'irradiation, ce qui n'est pas compatible avec la perte de porosité des couches (**Tableau II-3**), indiquée par la densité électronique également accessible par la réflectivité des rayons X.

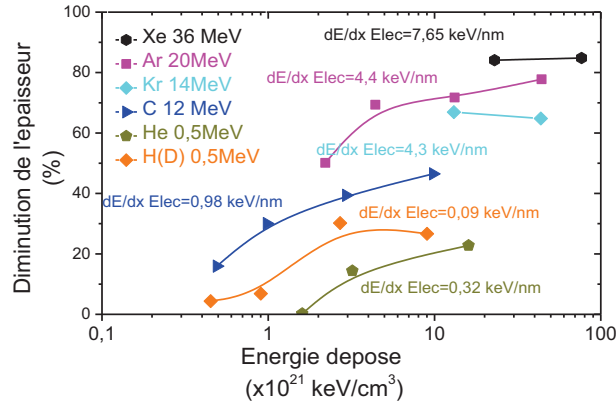


Figure II-8. Evolution de l'épaisseur des couches minces de silices mésoporeuses 2D 4nm (80°C) en fonction de l'énergie déposée pour différentes irradiations. La technique de mesure est la réflectivité des rayons-X.

Cette diminution d'épaisseur est donc le résultat d'autres phénomènes comme la perte de matière (masse) au cours de l'irradiation. La quantité de matière contenue dans les échantillons sondés peut être estimée en faisant le produit de l'épaisseur par la densité, qui est déterminée à partir des données de réflectivité des rayons-X.

$$m = e \times \rho_{total}$$

m – quantité de matière. C'est en effet la masse de couche par unité de surface.

e – épaisseur totale de couche.

ρ_{total} – densité de couche.

« La perte de masse » peut donc être définie comme le pourcentage de diminution de quantité de matière d'un échantillon irradié par rapport à celui avant l'irradiation.

$$-m\% = \frac{m_{irr} - m_{non-irr}}{m_{non-irr}} \times 100\%$$

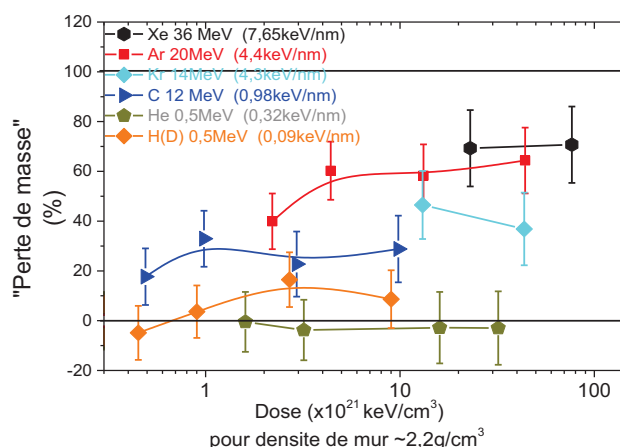


Figure II-9. « Perte de masse » des couches minces mésoporeuses 2D 4nm (80°C) sous irradiations électroniques variées, mesurée par la réflectivité des rayons-X.

La **Figure II-9** présente la « perte de masse » des couches minces mésoporeuses 2D 4nm (80°C) sous irradiations ayant un pouvoir d'arrêt électronique variable dans la légende. Les deux lignes épaisses horizontales en bas et en haut marquent 0% et 100% respectivement. Lorsque le pouvoir d'arrêt électronique n'est pas élevé (Ions H(D) 0,5MeV ou He 0,5MeV), la « perte de masse » est faible, alors que lorsque le pouvoir d'arrêt est plus élevé, on trouve une « perte de masse » importante qui peut aller jusqu'à ~70% pour l'Ar 20MeV et le Xe 36MeV.

Il est cependant nécessaire ici de considérer que l'eau adsorbée dans les pores pendant la mesure RRX peut entraîner une surestimation de densité qui entraîne également la surestimation de perte de masse. Les couches ont été mesurées par la technique de RRX sous humidité ambiante, or il a été montré dans la littérature que des humidités ambiantes de 40 à 70% peuvent conduire à un remplissage de la micro et mésoporosité, et modifier sensiblement les q_c (angle critique) des plateaux de réflectivité (proportionnel à la densité totale de la couche pour le calcul brut, voir 3.3).[67] Ces points seront discutés en détail dans la discussion de méthodologie de la RRX.

Cependant, une telle « perte de masse » de 70% reste étonnante.

Après leur synthèse, les couches minces ont été conservées sous atmosphère neutre pendant au moins deux mois pour laisser réticuler le réseau de silice. Un lavage à l'éthanol à 80°C a ensuite été appliqué pour éliminer le tensioactif structurant avant l'irradiation. Malgré ces traitements, il est probable qu'une quantité importante de silanols non-réticulé ainsi qu'un résiduel de tensioactif soit toujours présents, ce qui pourrait expliquer les grandes pertes de matières qui seraient alors induites par radiolyse. Pour éliminer les tensioactifs qui pourraient subsister après un lavage à l'éthanol à 80°C et afin d'étudier l'effet d'irradiation d'une structure de SiO₂ la plus stable possible, il a été décidé d'appliquer un traitement thermique supplémentaire.

1.4.2 Recuit des couches minces

Une analyse thermogravimétrique a été mise en œuvre pour déterminer la température de recuit la plus adaptée. Cependant, la couche mince préparée par dip-coating contient trop peu de matière pour permettre la réalisation de cette analyse. Aussi nous avons déterminé la température la plus adaptée par thermogravimétrie du gel obtenu lors de la synthèse de SBA-15 avant le recuit à 550°C, qui présente de grandes similitudes avec le gel déposé en couche mince. Le résultat obtenu est présenté sur la **Figure II-10**. Il indique que l'on n'observe plus de perte de masse pour des températures supérieures à 400°C.

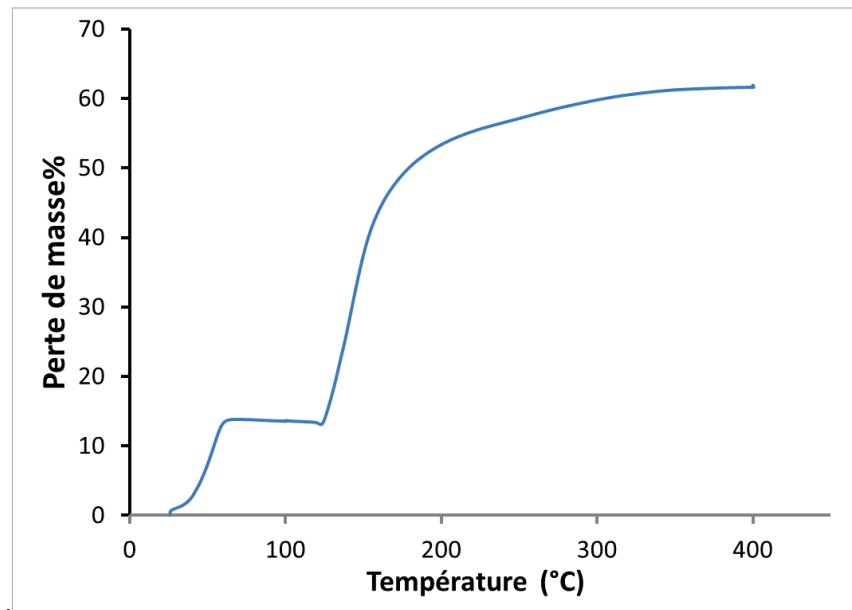


Figure II-10. Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) de SBA-15 avec le tensioactif.

L'analyse carbone confirme qu'après un traitement à 400°C il reste moins de 0,05% de carbone résiduel dans le précurseur de SBA-15. Ces différents résultats montrent l'efficacité d'un traitement à 400°C, ce qui nous a conduits à calciner tous les échantillons à cette température selon le cycle thermique présenté sur la **Figure II-11**.

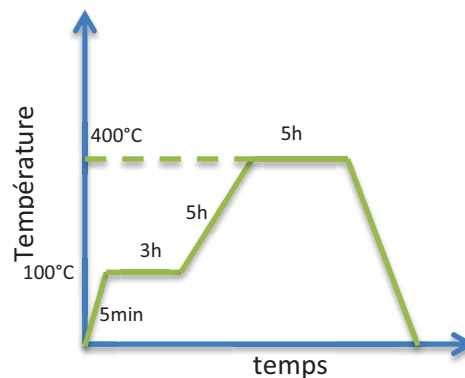


Figure II-11. Etapes du traitement thermique mis en œuvre sur les couches minces élaborées par dip-coating.

Ces résultats sont cohérents avec les travaux d'Innocenzi, Grosso et al. qui ont montré par analyse d'infrarouge que l'élimination des tensioactifs résiduels des couches minces de silices mésoporeuses est complète après recuit au-dessus de 350°C. [40] Nous avons également caractérisé par infrarouge les échantillons (mode transmission), aucune bande de CH₂ n'est détectée sur les couches minces recuites à 400°C.

1.4.3 Efficacité du traitement thermique - « Perte de masse » sous irradiation

Les pertes de masse des couches minces mésoporeuses 2D Ø~4 nm non-recuites (80°C) et recuites (350°C et 400°C) après irradiation par des ions Au 0,5 MeV sont comparées sur la **Figure II-12**. On observe clairement que les couches recuites « perdent » moins de masse. Ce résultat pourrait confirmer l'hypothèse du processus de radiolyse de tensioactifs résiduels et/ou des groupements silanols. Par ailleurs ce traitement thermique permet de stabiliser la structure de la silice tout en conservant la mésoporosité. Cependant, on observe aussi que même si elles sont recuites à 400°C, les couches minces « perdent » encore de la masse. Ce phénomène est attribué à l'adsorption d'eau de l'atmosphère ambiante dans les pores lors de la mesure de RRX (voir le Chapitre IV.1.3).

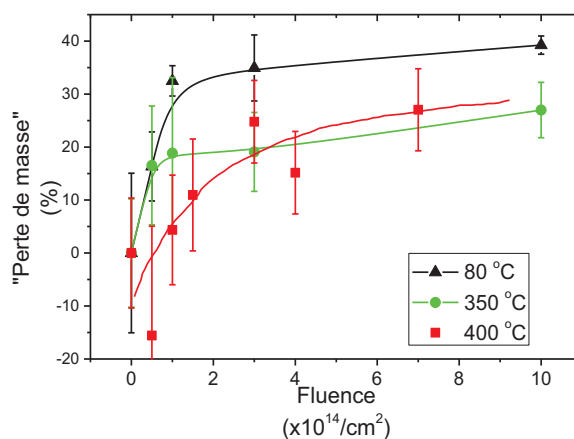


Figure II-12. « Perte de masse » avant et après le recuit des couches minces de silice mésoporeuses irradiées par des ions Au 0,5 MeV. La technique de mesure est RRX.

2. Irradiation ionique : présentation des accélérateurs

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les accélérateurs utilisés pour faire les expériences. Ces accélérateurs font partie du réseau national EMIR (Etudes des Matériaux sous Irradiation), coordonné par le CEA et le CNRS, qui fournit à la communauté scientifique nationale et internationale l'accès à des dispositifs d'irradiation. Nous avons utilisé les accélérateurs suivants : les lignes SME et IRRSUD au Ganil (Caen), l'accélérateur JAPET à JANNuS Saclay, le cyclotron au CEMHTI à Orléans qui a été peu exploité. Ces dispositifs sont accessibles via un appel à projet annuel.

2.1 Grand accélérateur national des ions lourds (GANIL)

La plupart des irradiations mettant en œuvre des ions interagissant par des processus électroniques a été effectuée au **Grand Accélérateur National des Ions Lourds (GANIL)** à Caen. Cet accélérateur permet de produire des ions d'énergie variable de quelques keV/A (« A » signifie le numéro atomique d'ion) jusqu'à quelques dizaines de MeV/A. Le schéma des installations présentées sur la **Figure II-13** provient du site internet du GANIL. [68]

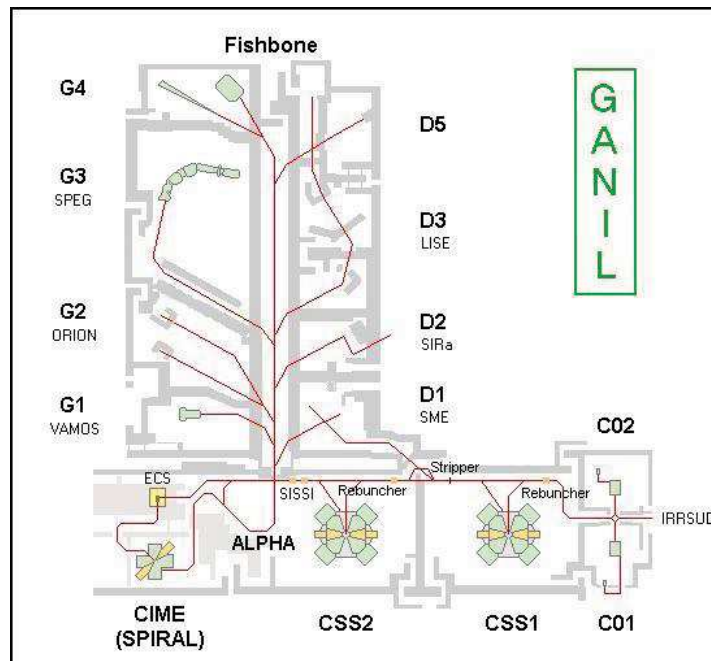


Figure II-13. Schéma des installations du GANIL

Des ions d'énergie inférieure à 1 MeV/A ont été mis en œuvre dans ce travail sur la ligne IRRSUD pour irradier des séries d'échantillons en couche mince. Les échantillons de type couche épaisse de poudre compactée ont été irradiés sur la ligne D₁ - SME produisant des ions d'une dizaine de MeV/A.

2.2 Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation (JANNuS)

Les irradiations de plus basses énergies, mettant en œuvre des ions Au qui produisent principalement des processus balistiques, ont été effectuées sur la plateforme Jumelage d'Accélérateurs pour les Nanosciences, le Nucléaire et la Simulation (JANNuS). Le JANNuS est constitué de deux sous plateformes, l'une à Orsay et l'autre au CEA de Saclay. Nos campagnes d'irradiation ont été réalisées sur la plateforme de Saclay, plus précisément sur sa ligne JAPET. Le schéma des installations de JANNuS Saclay est présenté dans la **Figure II-14**. JANNuS Saclay est constitué de trois lignes, JAPET, PANDORE et EPIMETHEE. Ces trois lignes peuvent produire des ions dans la gamme d'énergie de 100 keV à 50 MeV. JANNuS Saclay est aussi l'une des deux sous plateformes capables d'envoyer trois faisceaux à la fois vers une même cible. Cette particularité permet d'étudier l'effet synergique des irradiations qui est un sujet très étudié à l'heure actuelle. Dans notre étude, des faisceaux d'ion présentant une énergie comprise entre 0,5 et 12 MeV ont été utilisés.

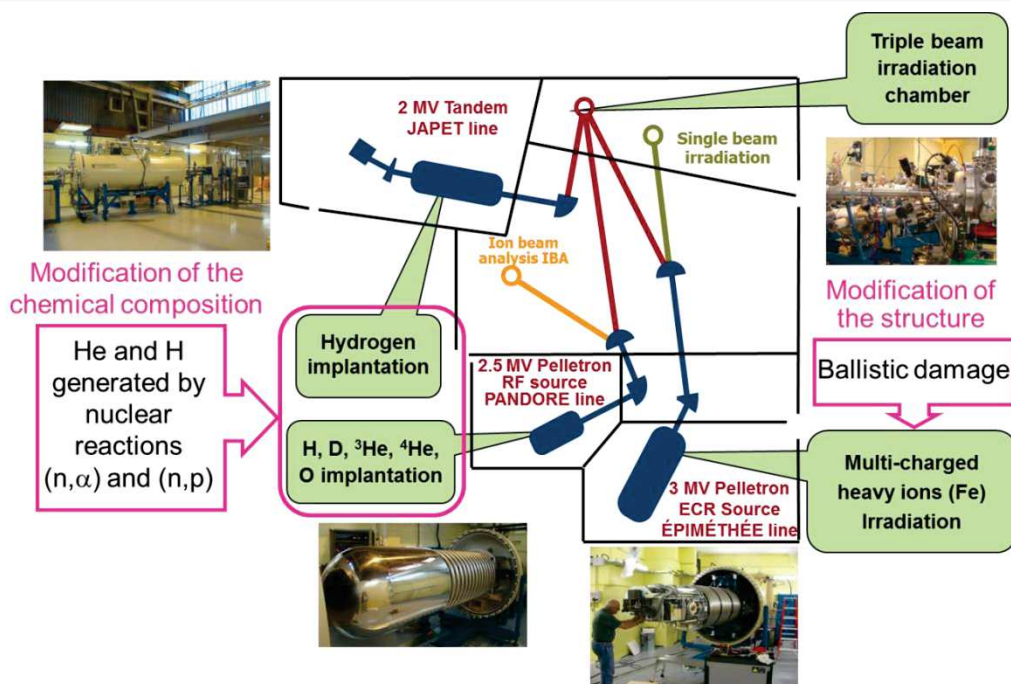


Figure II-14. Schéma des lignes de JANNuS Saclay. La figure provient de la référence [69]

3. Techniques de caractérisation post-irradiation

Dans ce troisième paragraphe, les principales techniques d'analyses post-irradiation utilisées sont présentées. Nous indiquerons les avantages et les limitations de chaque technique d'analyse.

3.1 Adsorption gazeuse

L'adsorption gazeuse est une méthode couramment utilisée pour mesurer les caractéristiques des pores d'un matériau solide. Les molécules de gaz sonde sont capables d'accéder aux pores (s'ils ne sont pas fermés) et de s'adsorber à leur surface. La relation entre la quantité de gaz adsorbé et la pression de gaz à une température fixée permet de calculer la surface spécifique, le volume poreux, et la distribution de taille des pores. Pour cela, plusieurs modèles d'adsorption de gaz à la surface de solides sont utilisables selon les types d'isotherme obtenus et la nature des matériaux sondés. La présentation des différents types d'isotherme d'adsorption/désorption, des types d'hystérèses associés pourront être trouvés dans la section 4 de l'annexe. Dans le cadre de cette étude, la caractérisation des structures mésoporeuses a principalement été analysée par les méthodes BET, BJH et t-plot, dont les principes seront brièvement rappelés ci-dessous.

3.1.1 Modèle Brunauer–Emmett–Teller (BET) pour la surface spécifique

Un modèle de mesure de la surface spécifique d'un solide a été proposé en 1938, par les chercheurs Brunauer–Emmett–Teller (BET) qui ont donné leur nom à la méthode. [70] Ce modèle est tellement populaire aujourd'hui que la technique d'adsorption gazeuse est souvent abusivement appelée «Méthode BET». C'est un modèle d'adsorption multicouche à la surface des pores. Les molécules adsorbées dans une couche constituent les sites d'adsorption pour la couche suivante. Le modèle BET comporte deux hypothèses principales préalables :

- Existence d'un seul type de site d'adsorption indépendant.
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées de la même couche.

La prise en compte de ces considérations permet d'aboutir à la formule appelée, *équation transformée BET*, qui prend la forme :

$$\frac{1}{v\left(\frac{p_0}{p} - 1\right)} = \frac{C_{BET} - 1}{v_m C_{BET}} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{v_m C_{BET}}$$

v – volume de gaz adsorbé. Ce volume, converti aux conditions « Standards Temperature and Pressure » (S.T.P), soit 1atm, 0°C, est mesuré par l'appareil.

p – pression de gaz.

p_0 – pression de gaz à la saturation. Pour la mesure d'adsorption de l'azote maintenue à la température de liquéfaction de l'azote (77K), c'est la pression atmosphérique.

p et p_0 sont souvent représentés sous la forme de la pression relative p/p_0 .

v_m – volume de gaz qui forme une monocouche (conditions S.T.P).

C_{BET} - constante (BET)

L'objectif étant de déterminer v_m qui peut être relié à la surface spécifique S_{BET} , on trace $\frac{1}{v\left(\frac{p_0}{p} - 1\right)}$ en fonction de $\frac{p}{p_0}$. La droite obtenue s'appelle la droite transformée (voir **Figure II-15**).

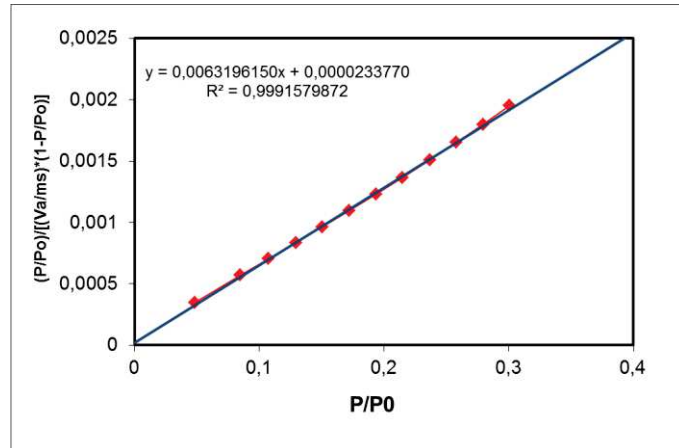


Figure II-15. Exemple de courbe transformée BET pour un échantillon de type SBA-15 non-irradié.

La pente $\left(\frac{C_{BET}-1}{v_m C_{BET}}\right)$ et l'ordonnée $\left(\frac{1}{v_m C_{BET}}\right)$ permettent de calculer les valeurs de v_m et de C_{BET} . Le domaine de validité de formule BET est généralement compris entre $0,05 < \frac{p}{p_0} < 0,30$. La constante C_{BET} doit être positive, ce qui peut réduire la gamme de p/p_0 appliquée.

Enfin, la surface spécifique S_{BET} est calculée à partir de la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V_L} \cdot N_A \sigma_m$$

V_L – volume molaire du gaz à S.T.P, soit 22,4 L/mol.

N_A – nombre d'Avogadro, soit $6,022 \times 10^{23}$.

σ_m – surface occupée par chaque molécule de gaz absorbé. C'est un paramètre qui dépend du gaz utilisé lors de l'expérience d'adsorption. A la température de liquéfaction d'azote (77K), une molécule d'azote occupe une surface de $0,16257 \text{ nm}^2$.

Notons enfin que selon la théorie physique, la constante C_{BET} est caractéristique de l'interaction entre l'adsorbant et la surface (voir l'article original de méthode BET). [70] Elle est directement reliée à certains paramètres thermodynamiques du système selon l'expression suivante :

$$C_{BET} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$$

E_1 – énergie d'adsorption de la première couche surface/gaz.

E_L – énergie de liquéfaction du gaz.

R – constante des gaz parfaits.

T – température.

3.1.2 Méthode t-plot

La méthode BET ne permet de calculer que la surface spécifique totale. La méthode t-plot permet elle, de calculer la surface externe, c'est-à-dire $S_{ext} = S_{non \text{ poreux}} + S_{macro} + S_{mésos}$. Lorsque le matériau contient à la fois des micropores et des méso/macropores, il est possible de remonter à la surface microporeuse par comparaison entre la méthode BET et la méthode t-plot :

$$S_{micro} = S_{BET} - S_{ext}$$

Cette méthode t-plot a été proposée par de Boer et Lippens [71] dans le but d'étendre la méthode BET qui est limitée au domaine $0,05 < \frac{p}{p_0} < 0,30$, jusqu'à une pression relative plus élevée. Sa dénomination « t » vient du mot anglais « thickness », où t représente l'épaisseur totale moyenne de toutes les couches adsorbées avant qu'ait lieu le phénomène de condensation capillaire.

$$t = \frac{v}{v_m} \cdot e$$

v – volume de gaz adsorbé (S.T.P).

v_m – volume de gaz qui forme une monocouche (S.T.P), obtenue par la méthode BET.

e – épaisseur d'une couche de molécules adsorbées. Dans la méthode t-plot traitant l'adsorption de l'azote, elle est prise de l'azote liquide à 77K qui forme une couche moléculaire compacte et hexagonale.

En pratique, l'essentiel de la méthode consiste à corrélérer l'épaisseur t avec la pression relative. Des relations empiriques basées sur l'étude de différents matériaux non poreux et poreux, ont été proposées par plusieurs auteurs. Parmi elles, l'équation de Harkins-Jura [72], qui est le résumé de la surface de nombreux matériaux, est utilisée dans cette thèse.

$$t = \left(\frac{0,1399}{0,034 - \lg\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{0,5}$$

t est ici exprimé en nm.

Ensuite une isotherme transformée est tracée: elle exprime la quantité adsorbée en fonction de t . (voir la **Figure II-16**)

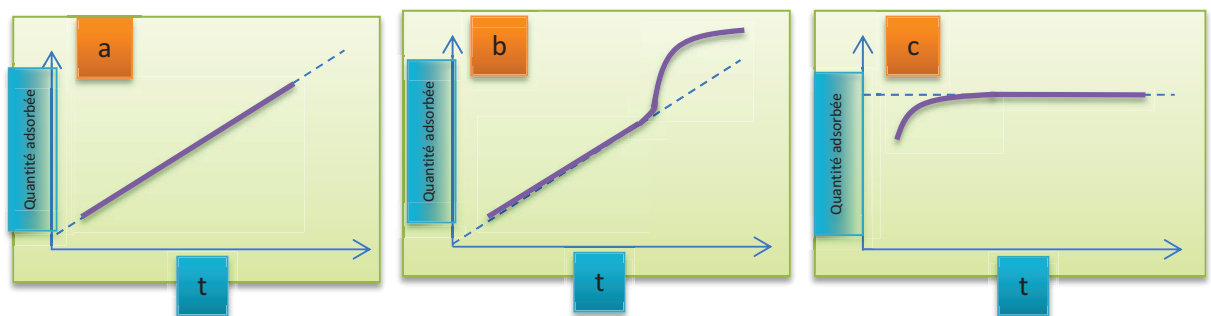


Figure II-16. Isothermes transformée de méthode t-plot. a) Non poreux ou macroporeux, b) Mésoporeux, c) Microporeux

(a). Pour des matériaux non poreux ou macroporeux, l'isotherme transformée est une droite. La surface externe est calculée à partir de la pente de la droite.

(b). Pour des matériaux mésoporeux, l'isotherme transformée est une droite tant qu'il n'y a pas de condensation capillaire, au-delà on observe une déviation. La surface externe est également calculée à partir de la pente de la droite.

(c). Pour des matériaux microporeux, le remplissage des micropores représenté par une montée rapide se trouve au début et après le remplissage complet, l'adsorption sur la surface non poreuse est représentée par une droite de faible pente.

Pour les échantillons micro et mésoporeux, on considère d'après la référence [73], que le volume microporeux peut être déduit aux basses pressions par l'intercepte avec l'ordonnée du régime linéaire qui suit le remplissage des micropores, alors que le volume mésoporeux peut être déduit du volume poreux total à l'intercepte avec l'ordonnée du régime linéaire qui suit la condensation capillaire dans les mésopores. (voir **Figure II-17**) La surface macroporeuse est négligée puisqu'il présente un ordre de grandeur de quelques m^2/g devant la surface mésoporeuse de quelques centaines de m^2/g .

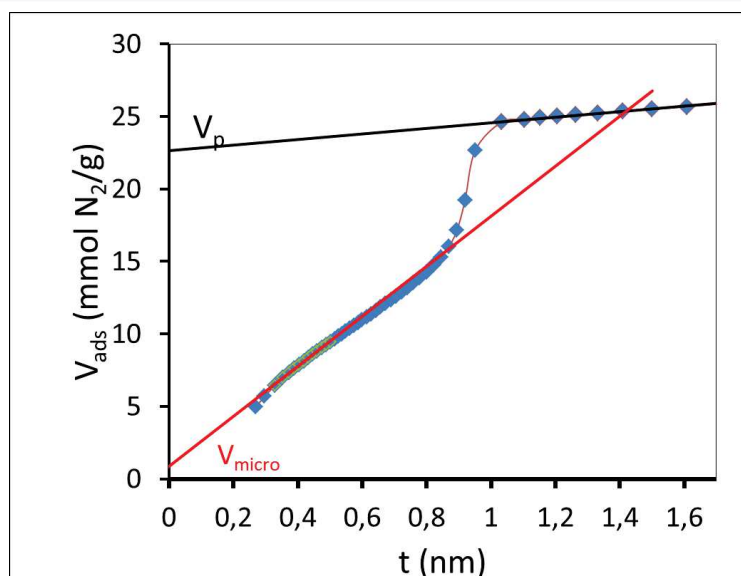


Figure II-17. t-plot de la SBA-15 non-irradiée et calcul du volume poreux et du volume microporeux

3.1.3 Méthode BJH et distribution de taille de pores

Le diamètre moyen des pores, dit aussi taille de pores, peut être calculé par la relation : $4V/S$ si l'on suppose des pores de forme cylindrique (avec $V=\pi r^2 L$, $S=2\pi r L$). Observons que des situations particulières telles que celle représentée dans la **Figure II-18**, peuvent donner lieu à la même taille moyenne à partir de géométries différentes.

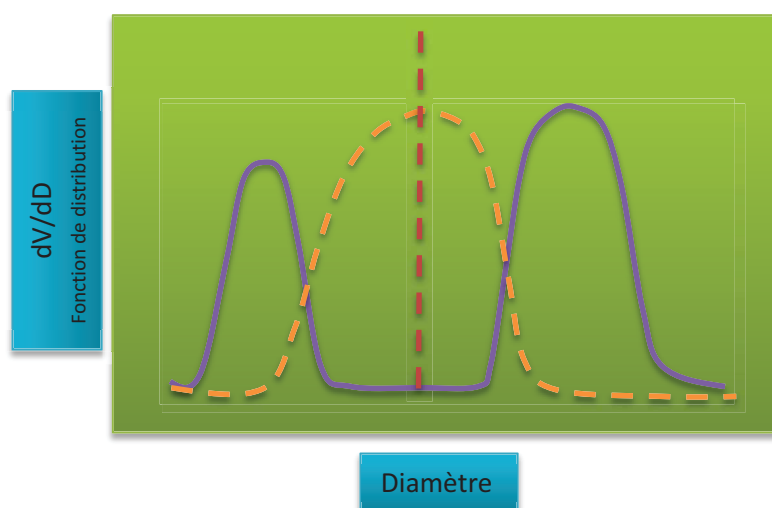


Figure II-18. Deux distributions de taille de pore pouvant donner lieu à la même taille de pore moyen.

Des méthodes plus robustes ont donc été développées pour calculer la distribution de taille de pores. La méthode **Barrett-Joyner-Halenda** (BJH) [74] est la méthode la plus classique. Elle est basée essentiellement sur le phénomène de condensation capillaire et permet de calculer « étape par étape » le diamètre des pores pendant « leur vidange » (désorption). Le domaine d'application est

limité aux mésopores qui donnent lieu à une boucle d'hystérèse sur l'isotherme d'adsorption-désorption, liée au phénomène de condensation capillaire.

Dans un premier temps, la relation entre la pression et le rayon défini dans le phénomène de condensation capillaire est décrite par la loi Kelvin.

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -2 \frac{\gamma V_l}{r_K RT} \cos \theta$$

r_K – rayon de Kelvin

p – pression du gaz adsorbé.

p_0 – pression de saturation du gaz adsorbé, 1bar pour l'azote à 77K.

γ – tension de surface du liquide adsorbé (azote dans ce travail).

V_l – volume molaire du liquide d'adsorbé, soit 22,4 L/mol

θ – angle de contact. On considère que pour le mouillage parfait, $\cos \theta = 1$

Pour l'azote liquide à 77K, l'équation de Kelvin s'écrit

$$r_k(nm) = - \frac{0.415}{\log\left(\frac{p}{p_0}\right)}$$

Le calcul de la distribution de taille de pores est obtenu en faisant les hypothèses suivantes :

- Le mésopore concerné est cylindrique et rigide.
- Avant le phénomène de condensation capillaire, il existe déjà une couche d'adsorption multimoléculaire qui croît en fonction de la pression du gaz. La paroi du mésopore est considérée comme plane pour cette adsorption. Pour la méthode BJH, la relation Harkins-Jura [72] a été considérée.
- Le rayon des pores à chaque étape est la somme du rayon de Kelvin r_K et de l'épaisseur t .
- On travaille sur la branche de désorption qui est considérée comme la plus représentative.

Les détails, essentiellement des algorithmes d'itération, de cette méthode sont décrits dans l'article original.[74] La **Figure II-19** illustre une distribution de taille de pores typique de la SBA-15 non-irradiée.

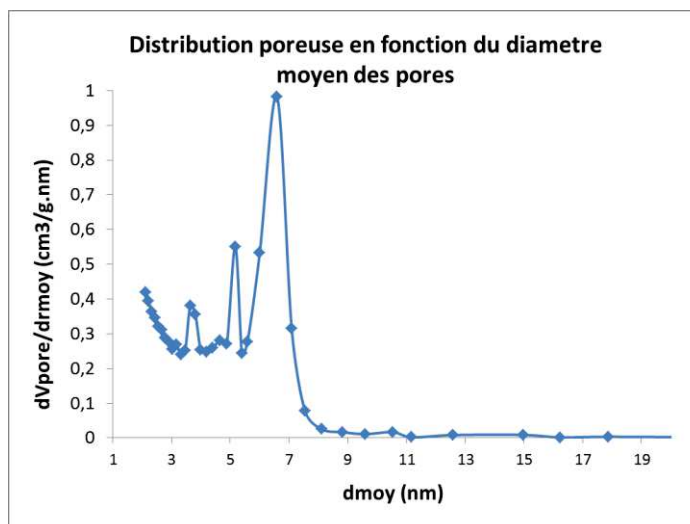


Figure II-19. Distribution BJH de diamètre de pores de la SBA-15 avant irradiation.

Inconvénients de la méthode BJH :

Comme décrit précédemment, la méthode BJH est principalement basée sur le phénomène de condensation capillaire. Cependant, ce modèle a plusieurs limitations : il ne fonctionne correctement que lorsque l'allure de l'isotherme est purement de type IV avec des hystérèses de type H_1 et H_2 . Il ne fonctionne pas non plus pour des microporosités de taille inférieure à 2 nm. Pour pallier à ces limitations on a recours à la méthode décrite ci-dessous.

3.1.4 Deuxième méthode de calcul de distribution de taille de pores : théorie de fonction de densité

La méthode de la théorie de fonction de densité est basée sur la thermodynamique de l'interaction fluide-paroi et fluide-fluide. Une méthode plus avancée, la théorie de fonction de densité non-locale (NLDF), est devenue un standard international. [75] La première contribution significative a été donnée par P. Tarazona et al. [76] L'essentiel de la méthode vise à tracer le profil de densité de fluide (gaz adsorbé condensé) en fonction de la distance à la paroi des pores, dite la fonction de densité. Dans ce cas les potentiels intramoléculaire fluide-paroi et fluide-fluide sont pris en compte. Pour un couple fluide-paroi donné, un diamètre de pore donné et une température fixée, l'isotherme peut être calculée. Une série de calculs de différents diamètres de pores pour un fluide constitue un « kernel ». L'élaboration de la distribution de taille des pores d'un échantillon réel consiste alors à chercher la combinaison linéaire des « kernels » la plus adaptée à l'isotherme mesurée. Dans cette thèse, nous exploitons cette méthode en utilisant le programme intégré dans le pack logiciel de l'appareil Micromeritics®. Le « kernel » utilisé par le logiciel est celui N_2 77K sur la zéolite, qui peut être utilisé pour tous les oxydes, provenant des études antérieures. [76], [77], [78]

L'autre avantage de cette méthode est qu'elle permet non seulement de calculer la mésoporosité mais aussi la microporosité ayant le diamètre entre 1,2 nm et 2 nm.

3.1.5 Etude préliminaire : choix de température de dégazage

La mesure des isothermes d'adsorption gazeuse nécessite une étape de dégazage des échantillons. Cette étape permet d'éliminer les molécules polluantes adsorbées à la surface des échantillons. Elle est particulièrement importante pour des échantillons mésoporeux dont les mésopores peuvent être facilement remplis d'eau lors d'un stockage à l'air ambiant. Le dégazage consiste à chauffer l'échantillon sous vide. Dans les manipulations courantes, les échantillons de silice mésoporeuse sont dégazés à 350°C pendant 3h, ces conditions sont considérées comme efficaces et n'ayant pas d'influence sur la mésostructure puisque les échantillons sont élaborés à 550°C. Toutefois, lorsque l'échantillon est irradié, un tel traitement thermique risque d'entraîner le recuit des défauts créés par

l'irradiation. C'est la raison pour laquelle une étude de dégazage a été entreprise afin de déterminer la température de dégazage optimale la plus basse possible pouvant être appliquée afin de limiter le recuit des défauts d'irradiation.

Tableau II-4. Résultats de l'adsorption gazeuse pour différentes températures de dégazage pour l'échantillon SBA-15 irradié avec Ni à $1,6 \times 10^{13}$ Ni/cm².

Température de dégazage (°C)	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	S_{micro} (m ² /g)	$\emptyset_{\text{BJH}}$ (nm)
150	484	0,548	52,4	5,4
250	499	0,554	52,6	5,4
350	503	0,551	47,3	5,4

Le **Tableau II-4** reporte les résultats des caractéristiques poreuses obtenues à partir des isothermes d'adsorption désorption d'azote d'un échantillon de SBA-15 irradié avec des ions Ni à une fluence de $1,6 \times 10^{13}$ Ni/cm², pour trois températures de dégazage. On observe que la surface BET, le volume poreux et le diamètre des pores évoluent peu. Cependant, la surface microporeuse semble légèrement évoluer entre 250°C et 350°C, c'est pourquoi nous avons choisi une température de dégazage de 250°C.

3.2. Techniques d'analyse par rayons-X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui ont une longueur d'onde comprise entre 0.01nm et 10nm. Compte tenu de ces caractéristiques, ce rayonnement est bien adapté pour sonder l'organisation de la matière à l'échelle atomique par des phénomènes de diffusion/diffraction (WAXS : Wide-angle X-ray scattering), mais également les structures organisées à une échelle nanométrique par les techniques SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) et GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering) lorsqu'il s'agit de couches minces de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Une technique d'analyse particulièrement bien adaptée pour l'analyse de la structure de couches d'épaisseur inférieure à 100nm, est la réflectivité des rayons X. Nous allons décrire dans les paragraphes qui suivent les différentes techniques utilisées pour caractériser les matériaux étudiés dans ce travail.

3.2.1 Small Angle X-Ray Scattering (SAXS)

Le SAXS (pour Small Angle X-Ray Scattering) est la technique qui a été utilisée pour caractériser la structure des silices mésoporeuses en couches épaisses.

3.2.1a Configuration du SAXS

Le principe du SAXS exploite la diffusion inélastique des rayons X par la matière. Appliqué aux petits angles, la diffusion des rayons X caractérise des objets nanométriques dispersés dans une matrice volumique. En pratique, le SAXS consiste à collecter tous les signaux du rayonnement diffusé sur un détecteur bidimensionnel, donnant après un regroupement isotrope accès à une courbe d'intensité en fonction de l'angle de diffusion θ souvent exprimé en fonction du vecteur d'onde de diffusion, ou dite vecteur de transfert : $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$.

3.2.1b Instrumentation du SAXS

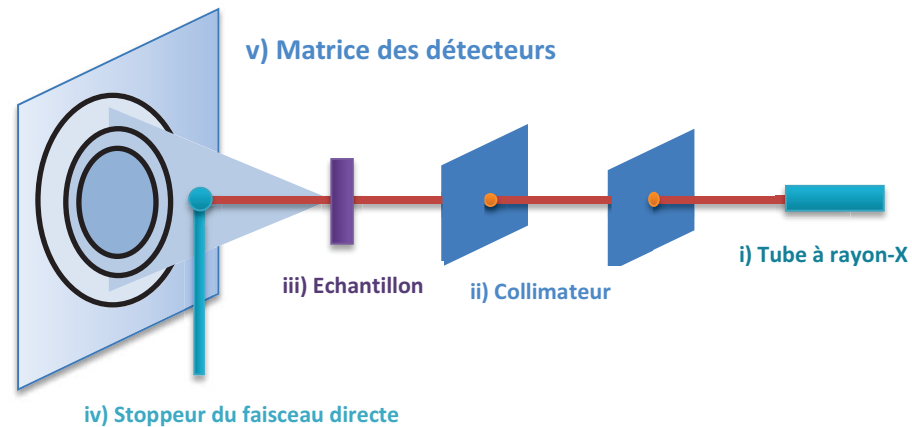


Figure II-20. Schéma instrumental du dispositif SAXS utilisé au laboratoire.

L'appareillage SAXS utilisé au laboratoire est présenté sur la **Figure II-20**. Il comprend les éléments suivants (de droite vers la gauche) :

- i) un tube à rayon-X qui émet un faisceau monochromatique. L'instrument pour cette thèse utilise une anode molybdène qui délivre un faisceau présentant les caractéristiques suivantes $\lambda=0.71 \text{ \AA}$ et $E=17.4 \text{ keV}$
- ii) Le faisceau passe ensuite par un collimateur.
- iii) Les rayons-X sont diffusés et absorbés par l'échantillon maintenu sous hélium afin d'éviter l'absorption du faisceau par l'air.
- iv) Un stoppeur (beam stop) est placé juste devant la matrice des détecteurs pour éviter que le faisceau direct endommage les détecteurs et que la rétrodiffusion par le détecteur cache le signal.
- v) Une matrice constituée de nombreux détecteurs CCD enregistre l'intensité diffusée dans les directions x-y.

3.2.1c Interprétation des courbes du SAXS

Selon les lois classiques de la diffusion, l'intensité diffusée par une dispersion de nano-objets ou particules est exprimée de la façon suivante :

$$I(q) = N I_0 (\Delta\rho)^2 V_1^2 P(q) S(q) \quad a. u.$$

- i) I_0 – intensité du faisceau directe.
- ii) V_1 – volume de chaque nano-objet ou particule.
- iii) N – nombre de particules illuminés.
- iv) $\Delta\rho$ – contraste de densité entre les objets et la matrice. Dans la silice mésoporeuse, les objets sont les mésopores et la matrice est constituée par les murs de silice.
- v) $P(q)$ – facteur de forme. Ce facteur de diffusion est relié à la forme des objets.
- vi) $S(q)$ – facteur de structure. Lorsque les objets sont nombreux et suffisamment proches, le facteur de structure représente les distances de corrélation entre les objets.

Les silices mésoporeuses organisées présentent des pics de Bragg identique à la diffraction cristalline mais à l'échelle mésoscopique, et donc aux petits vecteurs d'onde de transfert q . La distribution de ces pics de Bragg nous permet de connaître la symétrie d'empilement des pores et l'interdistance entre le centre des pores.

3.2.2 Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering (GI-SAXS)

La technique de GI-SAXS est similaire à la méthode SAXS, à ceci près que le faisceau arrive sur l'échantillon en incidence rasante. Comme la réflectivité des rayons-X spéculaire (RRX), elle est principalement utilisée pour la caractérisation des couches minces.

3.2.2a Configuration du GI-SAXS

Le GI-SAXS consiste à envoyer un faisceau en incidence rasante afin de sonder, grâce à une onde évanescente, les premières centaines de nanomètres d'une interface. Le signal réfléchi et diffusé est collecté à l'aide d'un détecteur bidimensionnel. La configuration du GI-SAXS est illustrée dans la **Figure II-21**.

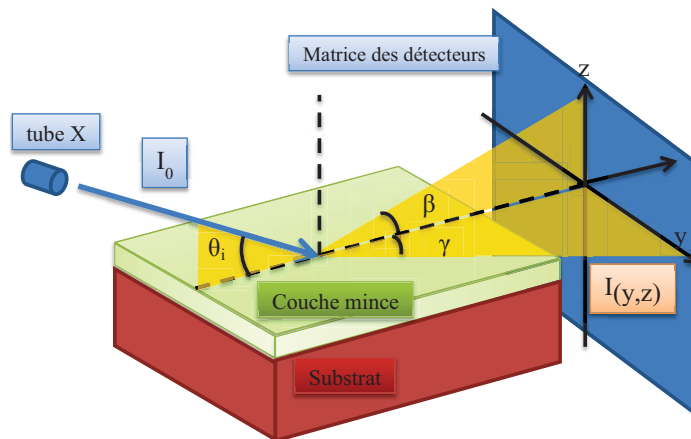


Figure II-21. Schéma représentatif de la configuration du GI-SAXS

3.2.2b Principe du GI-SAXS :

Comme pour la technique SAXS, les diagrammes GI-SAXS sont modulés par des facteurs de forme et de structure. La structure donne lieu à des taches de Bragg dont l'indexation permet de déterminer la symétrie des pores, et de suivre leur évolution sous irradiation.

Dans les couches mésoporeuses, les pores peuvent s'organiser selon des symétries hexagonales ou cubiques. Pour les phases hexagonales, le diagramme présente des taches périodiques indexées comme à la **Figure II-22**. Une phase de type 2D hexagonale ($p6m$) constituée de pores cylindriques est représentée à gauche, tandis qu'une phase de type 3D hexagonale ($P6_3/mmc$) constituée des pores sphériques est représentée à droite. [79]

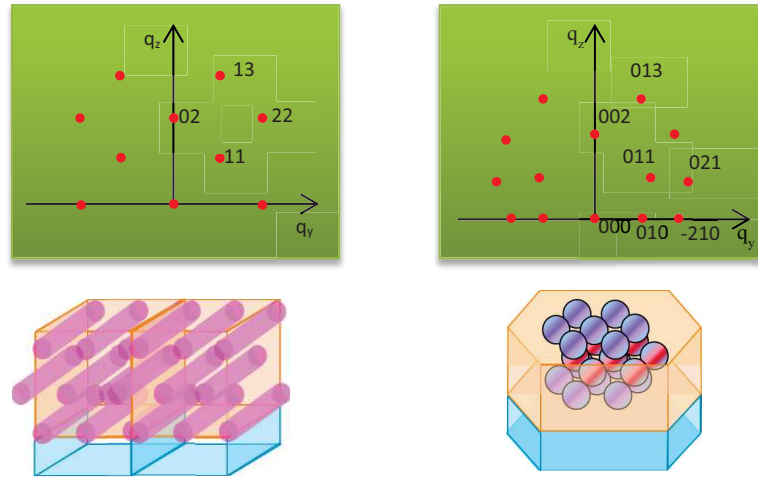


Figure II-22. Indexation des diagrammes de diffusion. Gauche : Structure 2D hexagonale ($p6m$) Droite : Structure 3D hexagonale ($p6_3/mmc$). [79]

3.2.3 Technique de réflectivité des rayons-X (RRX)

3.2.3.1 Configuration de RRX

Comme le GISAXS, la réflectivité des rayons-X (RRX) concerne la caractérisation des couches minces. Dans ce cas, le faisceau incident est envoyé avec une incidence faible mais variable entre 0 et environ 6° . Le faisceau réfléchi est collecté par un détecteur ponctuel de manière spéculaire, ce qui signifie que l'angle de réflexion est toujours égal à l'angle d'incidence.. (voir la **Figure II-23**)

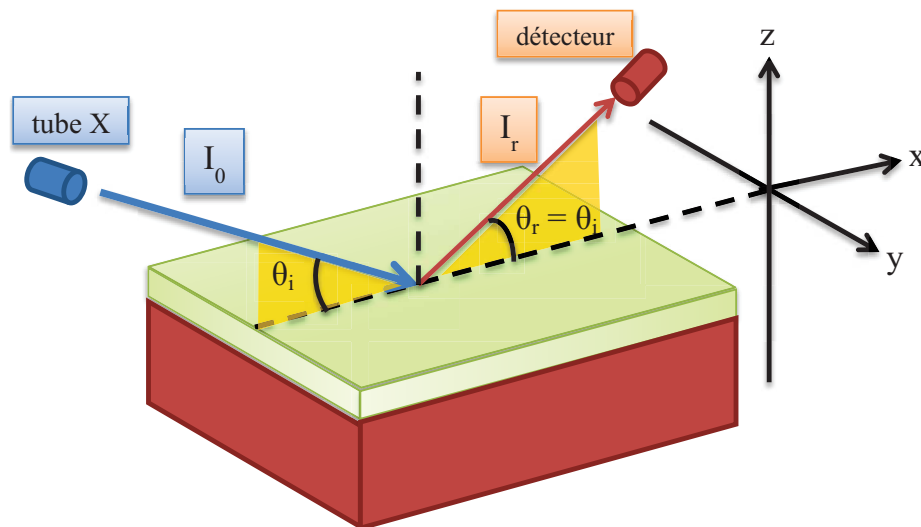


Figure II-23. Schéma représentatif de configuration de réflectivité des rayons-X

La RRX ne donne des informations sur la structure que dans la direction (z) perpendiculaire au plan de la couche, tandis que le GI-SAXS fournit également des informations sur la structure dans le plan (x - y) de la couche.

3.2.3.2 Avantages de RRX

Les mesures de réflectivité d'une surface ou d'une couche déposée sur une surface ont pour but l'étude structurale de ces systèmes. Ces mesures présentent plusieurs avantages au regard des systèmes que nous étudions :

- Elles sont bien adaptées à la mesure de couches minces d'épaisseur variant entre 1 et 600 nm.
- Il n'y a pas de préparation d'échantillons spéciale (découpage, polissage...). Il suffit de poser l'échantillon au centre du platine de diffractomètre. De plus, la technique est non-destructive.
- On obtient des informations globales et moyennées de toute la zone analysée. Plusieurs techniques comme le MEB ne donnent que des informations locales.

3.2.3.3 Principe de RRX

La réflectivité est définie par le rapport entre l'intensité réfléchie et l'intensité incidente. Elle est fonction de l'angle d'incidence :

$$R(\theta) = \frac{I_r(\theta)}{I_0}$$

Comme en diffusion, on peut l'exprimer en fonction du vecteur de transfert q

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

Les équations à la base de la réflectivité sont décrites en détails en annexe, et les principaux résultats qui ont été appliqués dans cette thèse sont résumés ci-dessous.

3.2.3.3a Cas d'une surface simple

La courbe de réflectivité dite de Fresnels pour une surface simple est représentée sur la **Figure II-24** en fonction de vecteur de transfert q . Avant l'angle critique (q_c), on observe un plateau, caractéristique de la réflexion totale. Après, la réflectivité chute en q^{-4} selon l'équation de Fresnel.

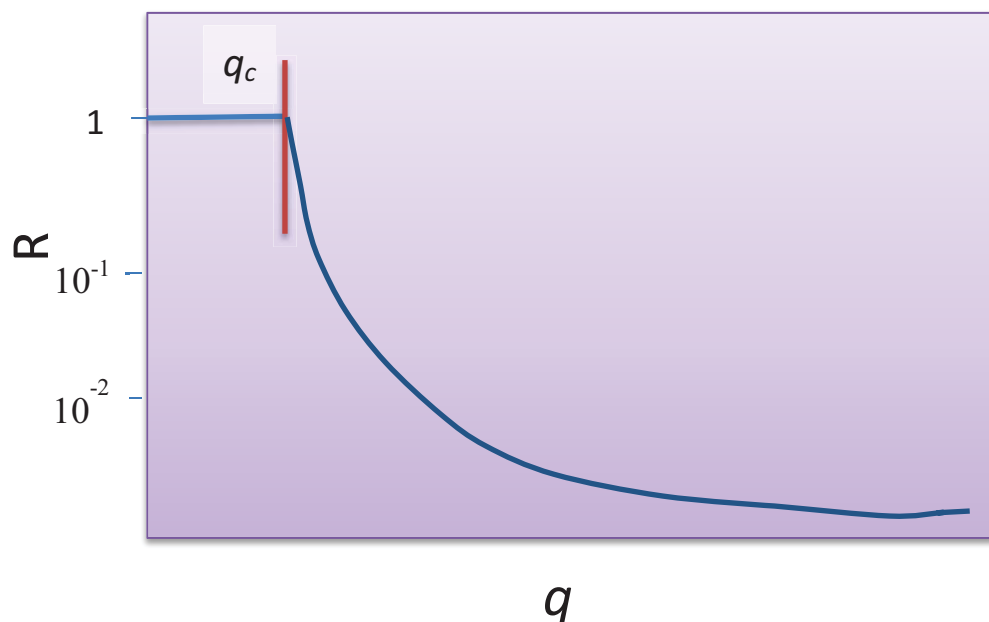


Figure II-24. Courbe de réflectivité X d'une surface simple.

En pratique, la mesure de l'angle critique sur les courbes de réflectivité peut donner une indication sur la densité électronique du matériau par la relation :

$$\rho_e \left(\frac{e^{-1}}{\text{\AA}^3} \right) = \frac{1}{16\pi r_e} q_c^2 = 711 q_c^2 (A^{-1})$$

3.2.3.3b. Réflectivité pour les couches déposées sur substrat

i) Méthode générale pour le calcul de réflectivité de multicouche.

Lorsqu'une couche est constituée d'une succession des sous-couches (multicouche), la réflectivité peut être calculée par des produits entre des matrices de transfert dans chaque couche et des matrices de transmission à chaque interface. Ce formalisme dit matriciel ou de Parratt est également détaillé en annexe.

ii) Monocouche simple

Le cas plus simple est la monocouche. La courbe de réflectivité correspondante est illustrée sur la Figure II-25.

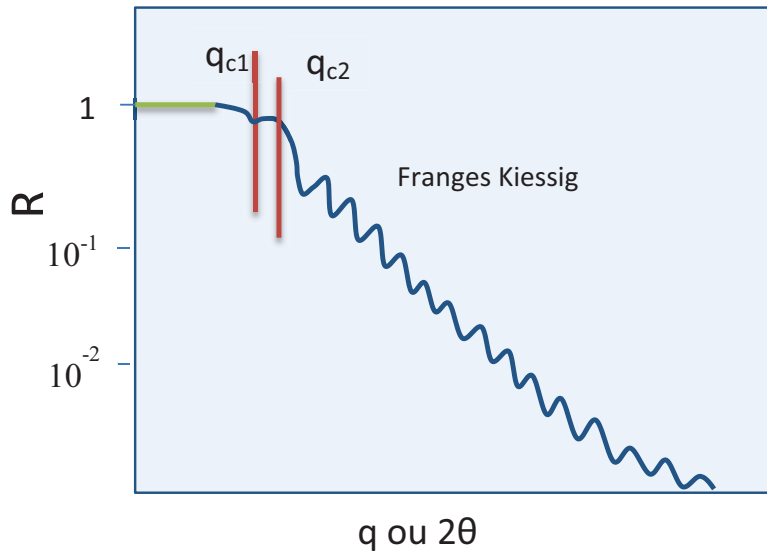


Figure II-25. Courbe de réflectivité pour une couche déposée sur substrat

- Sur le plateau de réflexion totale, si la densité de la couche est inférieure à celle du substrat, deux angles critiques peuvent être observés, caractérisés par deux chutes de réflectivité aux vecteurs de transfert q_{c1} et q_{c2} liés respectivement à la densité de la couche déposée et à celle du substrat.
- On observe aux plus grands q, des franges de Kiessig dont la périodicité renseigne sur l'épaisseur e de la couche par la relation :

$$e = \frac{2\pi}{\sqrt{(q_z^{n+1})^2 - q_c^2} - \sqrt{(q_z^n)^2 - q_c^2}}$$

q^{n+1} et q^n sont les positions des franges de Kiessig voisines. Pour une estimation rapide, et pour les franges de Kiessig éloignées du plateau de réflexion totale, cette équation peut s'écrire aussi comme suivant

$$e = \frac{2\pi}{\Delta q_{z,Kiessig}}$$

Où Δq_z est la largeur d'une frange Kiessig.

iii) Multicouche périodique répétée

Nous étudions des multicouches répétées périodiquement, ce qui est le cas des couches mésoporeuses qui alternent des couches de pores et des couches de mur de silice. Chaque paire « AB » de l'empilement « ABABAB... » est appelé une « bicouche » (voir la **Figure II-26**).

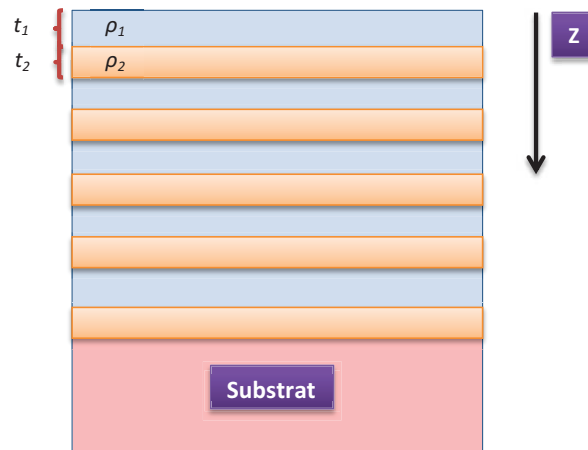


Figure II-26. Illustration de multicouches empilées de type ABAB... Chaque paire « AB » est appelé « une bicouche ». ρ_1 et ρ_2 : densité électronique, t_1 et t_2 : épaisseur.

Dans ce cas, la réflectivité est non-seulement modulée par l'épaisseur totale mais aussi par l'épaisseur t_1+t_2 de chaque bicouche. L'interférence entre les faisceaux réfléchis périodiquement donne lieu à des pics de Bragg (dit pseudo-Bragg) (voir la **Figure II-27**).

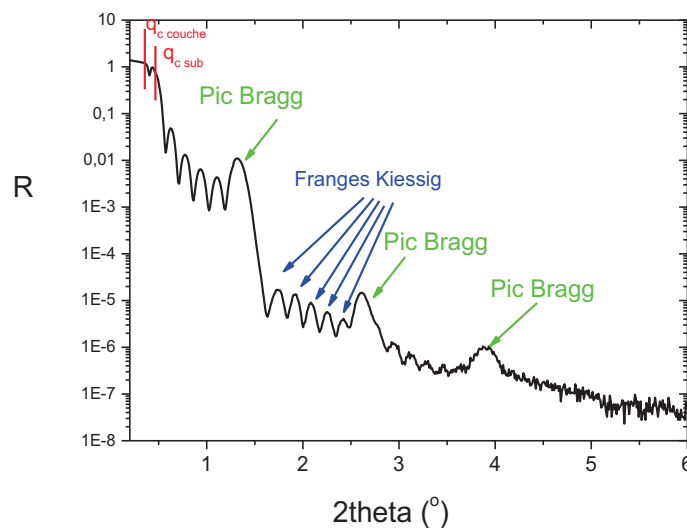


Figure II-27. Courbe de réflectivité d'une couche mésoporeuse constituée de plusieurs bicouches de pore/mur périodiques.

Dans ce cas, la réflectivité peut s'exprimer analytiquement de la façon suivante :

$$R = \left(\frac{4\pi r_e}{q_z^2} \right)^2 (\rho_2 - \rho_1)^2 t_1^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{q_z t_1}{2} \right) \frac{\sin^2 \left(\frac{q_z N(t_1+t_2)}{2} \right)}{\sin^2 \left(\frac{q_z(t_1+t_2)}{2} \right)}.$$

N - nombre de bicouche.

r_e – rayon classique d'électron.

Notons que l'épaisseur totale est égale à $e = N(t_1+t_2)$.

- Le terme $\left(\frac{4\pi r_e}{q_z^2} \right)^2$, caractérise la décroissance en q^{-4} , comme dans l'expression de Fresnel, pour une surface parfaitement lisse. Cette décroissance peut être modulée par la rugosité de la surface.
- Le terme $\sin^2 \left(\frac{q_z N(t_1+t_2)}{2} \right)$ est caractéristique des franges de Kiessig. Comme dans le cas de monocouche simple, la périodicité de ce sinus est donc reliée à l'épaisseur totale.
- Le terme $\sin^2 \left(\frac{q_z(t_1+t_2)}{2} \right)$ est caractéristique des pics de Bragg. La périodicité de ce sinus est donc reliée à l'épaisseur des bicouches.

3.2.3.4 Résumé des informations générales obtenues à partir de la courbe de RRX

- Une première analyse qualitative des courbes de réflectivité peut renseigner sur plusieurs informations utiles sur la structure des couches minces, qui sont résumées ci-dessous :
- La mesure de l'angle critique permet d'estimer la densité électronique moyenne globale des couches minces par l'expression.
 $\rho_e \left(\frac{e^{-1}}{\text{\AA}^3} \right) = 14,41 \theta_c^2 (^\circ)$ ou $\rho_e \left(\frac{e^{-1}}{\text{\AA}^3} \right) = 711 q_c^2 (\text{\AA}^{-1})$.
 Cette densité électronique calculée peut être convertie en densité classique. 2,2 g/cm², la densité classique de silice non poreuse, correspond à 0,662 e⁻¹/ Å.
- La périodicité des franges de Kiessig permet de calculer l'épaisseur totale de la couche par la formule :
$$e = \frac{2\pi}{\sqrt{(q_z^{n+1})^2 - q_c^2} - \sqrt{(q_z^n)^2 - q_c^2}}$$
- Lorsque la mesure de la périodicité peut être faite suffisamment loin du plateau de réflexion totale, l'angle critique peut être négligé dans cette relation :
$$e = \frac{2\pi}{\Delta q_{z, \text{Kiessig}}}.$$
- La position des pics de Bragg permet d'estimer l'épaisseur des bicouches :

$$t_1 + t_2 = \frac{2\pi}{\Delta q_{z, \text{Bragg}}}$$

Dans cette approche, de nombreuses approximations sont faites. L'absorption et la rugosité des couches ne sont notamment pas prises en compte. Des informations plus précises peuvent être obtenues en ajustant les données expérimentales. Un logiciel d'ajustement (fitting) sera présenté dans le paragraphe 3.2.3.6.

3.2.3.5 Traitement du signal brut de RRX

Une bonne acquisition du signal de réflectivité nécessite au préalable des réglages rigoureux de l'appareillage: hauteur de platine, alignement du faisceau par rapport à l'échantillon (« rocking curve »). Une fois la mesure terminée, les données brutes (voir la **Figure II-29**) doivent être traitées. Ce traitement est constitué des étapes suivantes :

- i) Le réflectomètre mesure l'intensité du faisceau réfléchi en coups par seconde. Pour convertir ce signal en réflectivité, il est divisé par l'intensité du faisceau direct préalablement mesurée.
- ii) Une correction dite d'empreinte de faisceau doit être faite sur le plateau de réflexion totale. Sur la courbe brute (voir la **Figure II-29**) on observe en effet que le faisceau direct aux très petits angles est suivi d'une montée quasi linéaire du signal. Cette montée est due à l'augmentation de l'éclairage de l'échantillon aux petits angles par le faisceau partiel (voir la **Figure II-28**). Une correction géométrique peut donc être appliquée en exprimant l'intensité réfléchie en fonction de la taille de l'échantillon L , de la largeur du faisceau d et de l'angle θ , $I = \frac{I_0 \sin(\theta)L}{d} = \frac{I_0 \theta L}{d}$.

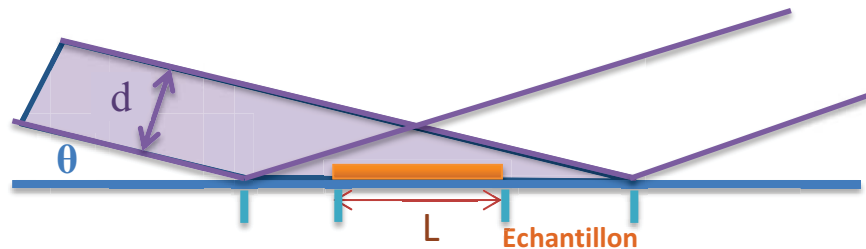


Figure II-28. Illustration de l'empreinte du faisceau (footprint).

- iii) Une amélioration de la calibration en q des données brutes peut être obtenue en extrapolant à 0 une droite tangente à cette portion du plateau de réflexion totale. (voir l'encart de la **Figure II-29**)

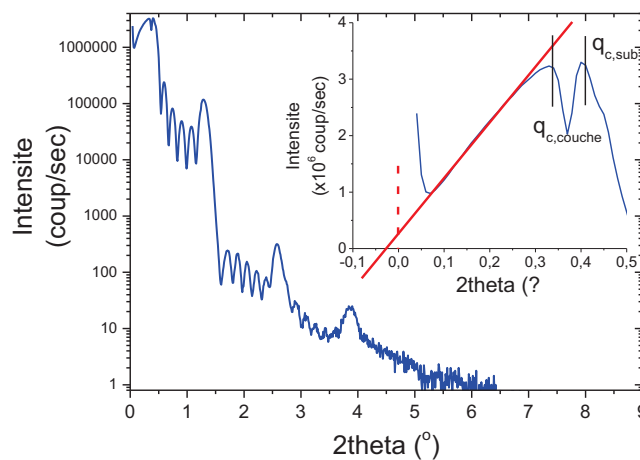


Figure II-29. Exemple de courbe brute de réflectivité mesurée sur la couche mince mésoporeuse.

3.2.3.6 Traitement des résultats de RRX pour les couches minces mésoporeuses irradiées

Dans ces travaux, le paramètre plus important à extraire des mesures de RRX est la densité globale de la couche, car cette densité peut être considérée comme caractéristique du degré d'endommagement (principalement par densification par effondrement des pores) sous irradiation. En pratique, plusieurs méthodes permettent d'aboutir à cette donnée. Nous présentons les différentes méthodes de traitement, à travers l'exemple du traitement des résultats de couches 2D cylindriques $\varnothing \sim 4$ nm irradiées par des ions Au 0,5MeV appliquées.

3.2.3.6a Méthode d'ajustement (fitting)

En premier lieu, un ajustement des courbes de réflectivité est effectué à l'aide du programme reflex20 proposé par Gibaud et al. [80] (voir la **Figure II-30**)

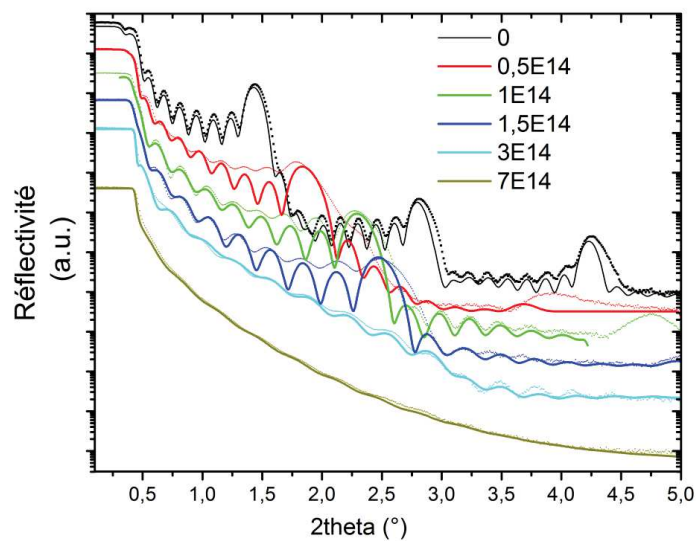


Figure II-30. Ajustement (fitting) par le programme de Gibaud des courbes de réflectivité des couches 2D $\varnothing \sim 4$ nm sous irradiation Au 0,5MeV. Les points sont les résultats expérimentaux, les courbes continues sont les résultats des ajustements. Ces courbes sont volontairement décalées par souci de clarté. L'unité de fluence est Au/cm^2 .

Les paramètres obtenus après ajustement permettent de tracer le profil de densité électronique de la couche (voir la **Figure II-31**).

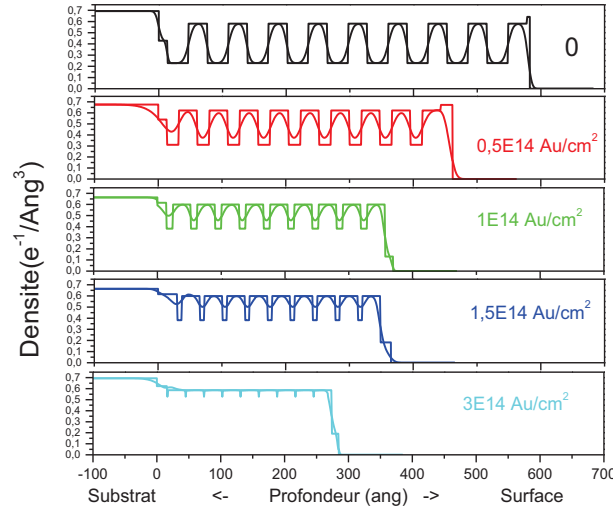


Figure II-31. Profil de densité électronique calculé par l'ajustement, sans et avec rugosité, des courbes de réflectivité des couches 2D Ø~4nm sous irradiation Au 0,5MeV. Le wafer se situe à gauche (profondeur <0) tandis que la surface est à droite.

Pour ces ajustements, nous avons considéré que les dégâts d'irradiation étaient homogènes ce qui implique que l'ensemble des bicouches présente des épaisseurs et des densités homogènes. Quelques tests ont été effectués pour tenter de discriminer un gradient de déformation au cours de l'irradiation allant de la surface air/couche vers l'interface couche/substrat. Ce type de gradient de déformation n'a pas permis d'améliorer de manière évidente la qualité des ajustements. De plus, il donnait lieu à l'ajustement d'un grand nombre de paramètres. La densité moyenne de couche peut être également calculée en intégrant le profil de densité avec rugosité.

$$\rho_{globale} = \frac{\int_0^e \rho(Z) dZ}{e}$$

La méthode basée sur l'ajustement des courbes est la méthode la plus rigoureuse car elle intègre beaucoup plus d'informations que les autres (rugosité, absorption, ajustement de l'ensemble de la couche). Cependant d'un point de vue pratique, les nombreux paramètres du programme rendent difficiles l'application de cette méthode de manière systématique.

3.2.3.6b Méthode de l'angle critique

La mesure de la densité à partir de l'angle critique est moins coûteuse en temps. Cependant cette méthode souffre d'une certaine imprécision inhérente à la méthode de détermination de l'angle critique. La chute de réflectivité totale n'est jamais suffisamment brutale pour déterminer l'angle critique, du fait de l'absorption des rayons X par la matière. Pour tenter de remédier à cela, nous avons mis en place une méthode de détermination consistant à déterminer cet angle à partir des tangentes à la courbe. Cette méthode dite « tangentielle » limite l'incertitude sur la mesure de cet angle, mais ne donne pas une valeur très précise. Ce problème devient d'autant plus délicat que la couche est densifiée car dans ces conditions, sa masse volumique se rapproche de celle du substrat de silicium. Enfin, il faut considérer que l'adsorption d'eau ambiante dans les pores pendant la mesure implique une sur-estimation de la densité des couches faiblement irradiées.

3.2.3.6c Méthode de l'épaisseur convertie

Si nous supposons qu'il n'y a pas de perte de masse, le produit de l'épaisseur totale par la densité globale doit rester constant. $e \times \rho_{total} = constant$. Pour exclure l'effet de perte de masse, nous avons également estimé, à l'aide du logiciel SRIM/TRIM, la perte de masse due à l'implantation des atomes de couche dans le substrat sous irradiation. Le calcul nous a montré que cet effet est très négligeable ($\sim 1\%$). (voir chapitre IV.1.3.1) En fixant cette constante, il est alors possible d'obtenir une estimation de la densité globale de la couche à partir de la mesure de l'épaisseur. Cette méthode est appelée méthode d'épaisseur convertie.

3.2.3.6d Conclusion

La mesure de la densité convertie à partir de l'épaisseur (convertie ou inverse) est une méthode plus fiable que la précédente car comme cela a été montré dans la thèse de Dourdain [81], le gonflement des couches du fait de l'eau absorbée est très faible, et on peut considérer que l'épaisseur est moins impactée que l'angle critique par l'humidité ambiante.

La comparaison des densités globales obtenues par les 3 méthodes (angle critique, épaisseur convertie et intégration du profil de densité) est présentée sur la **Figure II-32**. Ici, la densité peut être également exprimée en g/cm^3 . On rappelle que la densité de la silice de $2,2 \text{ g/cm}^3$ est équivalente à $0,662 \text{ e}^{-1}/\text{\AA}^3$.

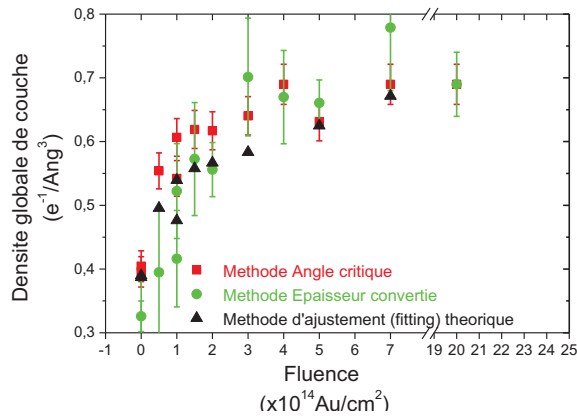


Figure II-32. Densité globale des couches 2D $\text{\AA} \sim 4\text{nm}$ sous irradiation Au 0,5MeV, calculée par trois méthodes, angle critique, épaisseur convertie et ajustement théorique.

On observe un bon accord entre les trois méthodes.

En conclusion, la méthode de l'épaisseur convertie directe et celle de l'angle critique ont principalement été utilisées pour traiter les résultats, car elles sont les plus faciles à mettre en œuvre. La méthode d'ajustement développée par Gibaud pourra éventuellement être utilisée dans certains cas pour confirmer des résultats ou pour compléter les discussions.

3.3 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge fournit des informations sur la vibration des liaisons chimiques. Cette technique a été appliquée pour renseigner sur l'évolution du réseau de SiO₂ dans les murs.

3.3.1 Principe de l'infrarouge

Un photon infrarouge porte une énergie comprise entre 0,001 eV et 1eV, ce qui correspond à des nombres d'onde de 10000 cm⁻¹ à 10 cm⁻¹. Dans la pratique, la gamme la plus souvent étudiée est de 4000 cm⁻¹ à 300 cm⁻¹. Ces énergies sont de l'ordre de niveaux d'énergie des vibrations moléculaires. Lorsque l'énergie d'un photon correspond aux niveaux vibrationnels d'une molécule, il est absorbé en excitant la molécule. Les niveaux vibrationnels sont ainsi identifiés sur le spectre d'absorption en fonction du nombre d'onde. Comme pour tous les rayons électromagnétiques, UV-visible, rayon-X, etc., on définit la transmittance par l'expression :

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

I_t – intensité transmise

I_0 – intensité incidente

L'absorbance est définie par l'expression.

$$A = -\lg T = -\lg \frac{I_t}{I_0}$$

Nous supposons qu'elle est additionnable d'après la loi de Lambert-Beer.

$$A = A_1 + A_2 + \dots = \alpha_1 e_1 + \alpha_2 e_2 + \dots$$

A_i est l'absorbance de chaque couche sondée. e_i est l'épaisseur de chaque couche. α_i est le coefficient d'absorption de chaque couche. En effet, l'absorbance est proportionnelle au nombre d'oscillateurs absorbants présents sur le parcours du rayon incident. [82]

Dans le réseau SiO₂, l'oxygène dispose de six modes de vibration fondamentaux. (voir la **Figure II-33**)

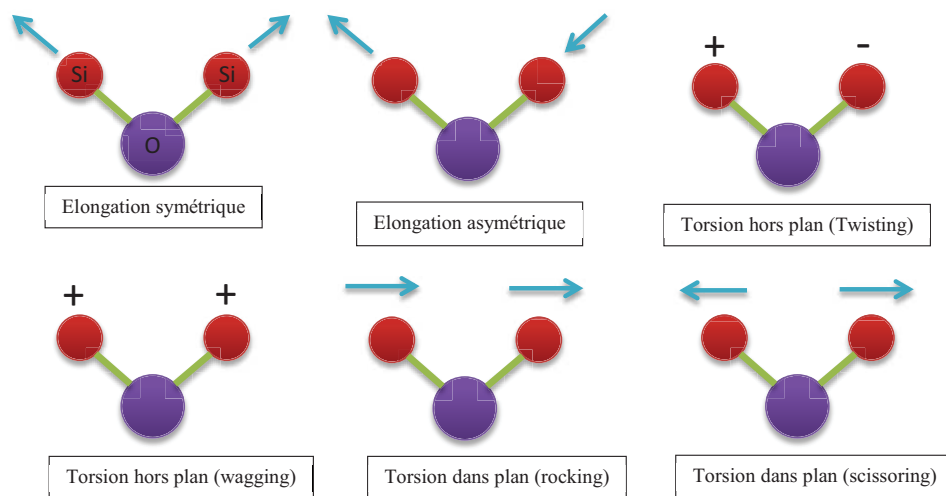


Figure II-33. Les six modes vibrationnels fondamentaux dans le réseau de SiO₂

Les murs de silice mésoporeuse sont constitués de silice amorphe elle-même constituée d'un réseau de tétraèdres SiO_4 aléatoire. La vibration collective du réseau donne lieu à des bandes d'absorption spécifiques.

3.3.2 Instrumentation d'infrarouge

Il existe deux modes d'analyse du rayonnement infrarouge : transmission et réflexion.

En transmission, on mesure directement le faisceau après interaction avec le matériau. Cependant le signal obtenu est faible, notamment avec des couches minces pour lesquelles il faut traverser le substrat de silicium.

En réflexion, (mode ATR ou mode de la sphère d'intégration), on obtient des signaux beaucoup plus intenses, mais ils nécessitent une conversion Kramers-Kronig, qui peut être difficile à réaliser, notamment à cause de l'estimation de l'indice de réfraction des échantillons, qui n'est pas connu pour les échantillons irradiés. Il est de plus difficile de connaître précisément la profondeur d'analyse pour ce mode, ce qui pose des problèmes de soustraction du signal de substrat pour les couches minces.

Dans ce travail, nous avons utilisé le mode de transmission.

Pour le mode de transmission comme pour le mode de réflexion, la technique de l'Infrarouge Transformée de Fourier (FTIR) est aujourd'hui la technique la plus populaire car elle permet de collecter le spectre plus rapidement avec un bon rapport de signal/bruit. Le dispositif de Transformée Fourier est constitué d'un interféromètre Michelson situé avant le détecteur. (**Figure II-34**). L'intensité sortante est enregistrée en fonction du temps (interférogramme). Après transformée de Fourier, l'interférogramme est converti en spectre.

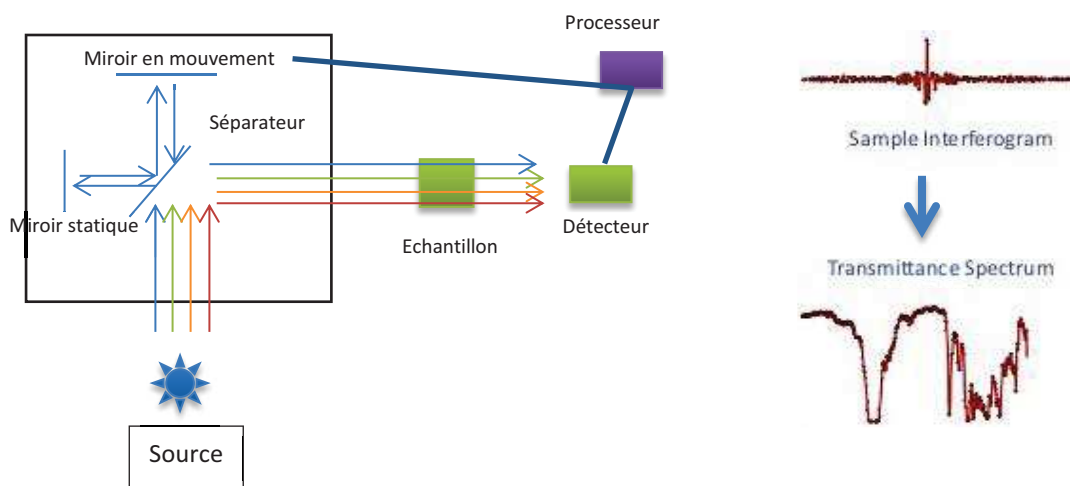


Figure II-34. Schéma de principe du spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR)

3.3.3 Manipulation de FTIR

Les couches minces sont mesurées directement. Les couches épaisses qui sont sous forme de pastille, doivent être re-broyées. Les poudres sont dispersées entre deux pastilles de KBr qui sont transparentes à l'infrarouge. La résolution est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$. Chaque acquisition est répétée 20 fois pour réduire l'incertitude de mesure.

3.3.4 Traitement des données de FTIR

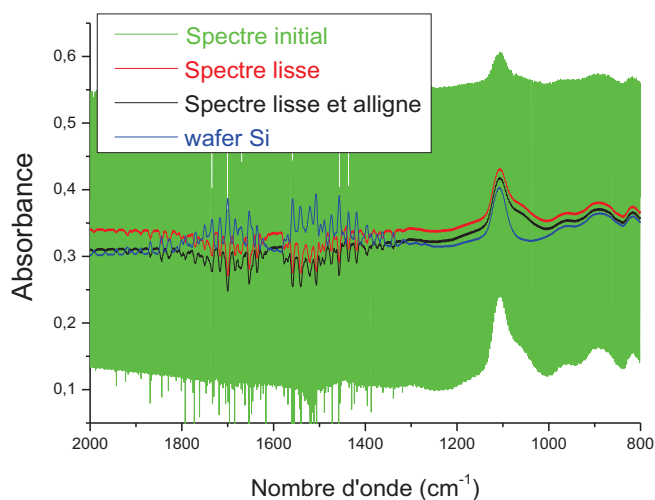


Figure II-35. Spectre FTIR d'une couche mince de silice irradiée et corrections correspondantes.

Le spectre mesuré ne peut pas être utilisé directement.

Pour les échantillons sous forme de couche mince, le spectre comporte des oscillations dues à des interférences à l'interface $\text{SiO}_2/\text{wafer Si}$ (**Figure II-35**, spectre **vert**). Ce phénomène est d'autant plus apparent que la résolution est fine. On utilise le logiciel fourni par Perkin ElmerTM pour lisser le spectre. L'augmentation d'absorbance observée pour les grands nombre d'onde liée à la diffusion de Mie n'est pas évidente. On utilise simplement la fonction de la correction automatique de ligne de base du même logiciel d'appareil pour corriger les shifts dû à l'appareil. Les oscillations entre 1800 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} sont les résultats de la présence de CO_2 et d'eau lors de la mesure, mais ces signaux n'interfèrent pas avec les informations recherchées.

Comme les couches sont déposées sur un substrat, il faut soustraire le signal correspondant au substrat. Même si, théoriquement, le wafer de silicium pur n'absorbe pas le signal infrarouge, on observe toujours une absorbance qui est probablement liée au dopage de ces matériaux de type P (**Figure II-35**, **courbe bleu**). Pour mettre en évidence les effets d'irradiation on procède la façon suivante :

- signal d'une couche non-irradiée : $(\text{échantillon non-irr} - \text{wSi})/2$.
- signal d'une couche irradiée : $\text{échantillon irr} - (\text{échantillon non-irr} + \text{wSi})/2$

Pour les poudres, le signal résiduel des fenêtres de KBr est soustrait à chaque mesure.

3.4. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique peut donner des images directes de la morphologie des pores dans les couches minces irradiées. La microscopie électronique à transmission (MET) offrirait une meilleure résolution que la microscopie électronique à balayage (MEB) mais elle nécessite une étape de préparation très délicate pour ces matériaux.[83] La microscopie électronique à balayage (MEB) ne nécessite qu'un simple clivage (effectué ici avec une pointe de carbure de tungstène). Pour atteindre des résolutions suffisantes, il est nécessaire d'utiliser un MEB à effet de champ (MEB FEG Zeiss Ultra 55) Afin d'observer à la fois la section transversale et la surface des couches, les échantillons sont inclinés à 70° .

4. Méthodes et principes de base de modélisation

Dans cette partie, nous présentons les méthodes de base de la modélisation. Il y a principalement deux méthodes de modélisation à l'échelle atomique, à savoir le Monte-Carlo (MC) et la dynamique moléculaire (DM en français). Aujourd'hui il existe aussi la dynamique moléculaire ab initio qui prend en compte des comportements des électrons pour calculer le potentiel interatomique. Elle est particulièrement précise pour la réaction chimique. Cette méthode ne sera pas utilisée dans cette étude.

4.1 Potentiel d'interaction

Pour la dynamique moléculaire comme pour le Monte-Carlo, il est nécessaire de définir préalablement les potentiels d'interaction entre les atomes. De nombreux potentiels ont été proposés dans les publications.

4.1.1 Potentiels utilisés pour les études d'irradiation

Dans l'étude relative à l'irradiation, un couplage du potentiel BKS (Van Beest-Kramer-van Santen [62]) du potentiel ZBL (Ziegler-Biersack-Littmark [84]) est utilisé, (voir la **Figure II-36**) alors que pour la création de la boîte, seulement le potentiel BKS est utilisé.

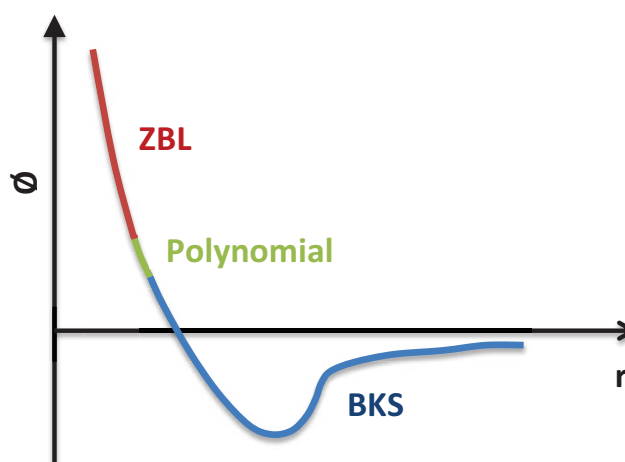


Figure II-36. Potentiels utilisés dans l'étude

- A moyenne distance, le potentiel suit la forme classique de Buckingham.

$$\phi_{i,j} = A \cdot \exp(-Br_{i,j}) - \frac{C}{r_{i,j}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{i,j}}$$

$\phi_{i,j}$ – potentiel entre atome i et j.

$r_{i,j}$ – distance entre atome i et j.

A, B et C – constantes de Buckingham. Ces constantes dépendent du type de paires atomiques en interaction.

$\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{i,j}}$ – terme électrostatique.

Van Beest, Kramer et Van Santen ont utilisé cette forme analytique et l'ont paramétrée sur des calculs ab-initio. [62] Ce potentiel est spécifique pour la silice, il est considéré comme bien adapté pour ce système.

- Pour simuler une cascade de déplacement, il est nécessaire d'accélérer un projectile au sein de la boîte de simulation. Lors de l'irradiation, le projectile peut s'approcher très près de l'atome cible. C'est pourquoi, à courte distance, nous appliquons la forme ZBL qui est couramment utilisé pour représenter les interactions à courte portée susceptibles d'apparaître au cœur des cascades de déplacements.

$$\phi_{i,j} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{i,j}} \cdot \phi\left(\frac{r_{i,j}}{a}\right)$$

a est un paramètre d'écrantage

Ziegler, Biersack et Littmark suggèrent que [84]

$$a = \frac{0,8854a_0}{Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23}} \cdot \phi\left(\frac{r_{i,j}}{a}\right)$$

a_0 est le rayon de Bohr.

Z_1 et Z_2 sont les numéros atomiques.

$$-\phi(x) = 0,1818e^{-3,2x} + 0,5099e^{-0,9423x} + 0,2802e^{-0,4029x} + 0,02817e^{-0,2016x}.$$

Les potentiels d'interaction sont appliqués avec un rayon de coupure. Au-delà de ce rayon de coupure, les atomes sont suffisamment éloignés pour que l'énergie d'interaction entre eux puisse être négligée. Les termes coulombiens sont appliqués en utilisant la sommation d'Ewald pour prendre en compte l'ensemble des interactions électrostatiques.

4.1.2 Potentiel pour la création de la boîte modélisée

Seul le potentiel BKS est utilisé pour la création de la boîte puisque le processus Monte-Carlo ne met pas en œuvre de paires atomiques proches. Comme présenté précédemment, ce potentiel est spécifique à la silice.

4.2 Dynamique moléculaire

Dans cette étude, la dynamique moléculaire classique est utilisée pour la modélisation de l'irradiation.

A un instant t , la force subie par un atome en interaction avec les autres est calculée par la formule suivante, selon le potentiel choisi.

$$\mathbf{f}_i = \sum_{i \neq j}^j -\frac{d\phi_{i,j}}{dr_{i,j}} \cdot \frac{\mathbf{r}_{i,j}}{r_{i,j}}$$

La dynamique moléculaire est dite déterministe. Elle est basée sur la mécanique Newtonienne.

$$\frac{m d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{f}_i(t)$$

$\mathbf{r}_i$ – position d'atome i .

$\mathbf{f}_i$ – somme de toutes les forces exercées sur l'atome i .

L'objectif du calcul de dynamique moléculaire est d'obtenir les positions $\mathbf{r}$ et les vitesses $\mathbf{v}$ de tous les atomes du système au cours de son évolution. Pour cela, l'algorithme de « Leap frog de Verlet » a été mis en œuvre.

L'algorithme de Leap frog est dit numérique. Il provient de la discrétisation en temps de l'équation de Newton. Il consiste dans un premier temps à choisir un pas de temps δt de l'ordre de la femtoseconde en général. Si les vitesses et les positions à l'instant t sont connues, c'est-à-dire $\mathbf{v}(t)$ et $\mathbf{r}(t)$, on peut calculer les états suivants ($\mathbf{v}(t+\delta t)$, $\mathbf{r}(t+\delta t)$) en appliquant les équations du mouvement suivantes :

$$\begin{aligned}\mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t \frac{\mathbf{f}(t)}{m} \\ \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) \delta t \\ \mathbf{v}(t + \delta t) &= \mathbf{v}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right) + \frac{1}{2}\delta t \frac{\mathbf{f}(t + \delta t)}{m}\end{aligned}$$

Il est ainsi possible de construire pas à pas les trajectoires de tous les atomes sur un intervalle de temps de quelques dizaines de picosecondes.

Dans cette étude, le logiciel *dlpoly-3* développé par W. Smith, T.R. Forester, I.T. Todorov et al. a été appliqué pour la résolution. [85] Ce code de dynamique moléculaire classique est disponible en libre-service et est utilisé par de nombreux chercheurs du monde entier.

Le choix du pas de temps est très important. S'il est très fin, le calcul est plus précis mais il est coûteux en temps de calcul. S'il est trop grand, le calcul est plus rapide mais moins précis. Pour le calcul des cascades de déplacements, le pas de temps initial est de l'ordre de 1×10^{-18} s au départ lorsque certains atomes sont très énergétiques et il augmente progressivement jusqu'à 1×10^{-15} s au fur et à mesure de la décroissance des vitesses des atomes.

4.2 Monte-Carlo

La méthode Monte-Carlo est dite statistique (stochastique). Chaque étape de Monte-Carlo consiste à imposer au système un développement aléatoire ($\Delta \mathbf{r}_1, \Delta \mathbf{r}_2, \dots$). Puis l'énergie totale du système avant et après ce développement est calculée et comparée. L'énergie totale est constituée principalement de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique. Si la nouvelle énergie est plus basse, le déplacement est accepté avec une probabilité d'autant plus faible que l'écart en énergie est grand. Cette étape est répétée N fois en fonction de l'objectif.

La création de la boîte de simulation dans cette étude ainsi que le code TRIM, précédemment présenté, utilisent la méthode Monte-Carlo.

4.3 Conditions aux limites

4.3.1 Conditions aux limites périodiques

La boîte de simulation ne doit pas être trop grande à cause des ressources informatiques limitées. Cependant, l'effet de surface devient important lorsque la boîte n'est pas assez grande. C'est pourquoi des conditions aux limites périodiques sont souvent mises en œuvre (**Figure II-37**). Si un atome sort d'une face de la boîte, il est réinjecté par la face opposée, avec la même vitesse. Les conditions aux limites périodiques sont appliquées en Monte-Carlo et en dynamique moléculaire classique.

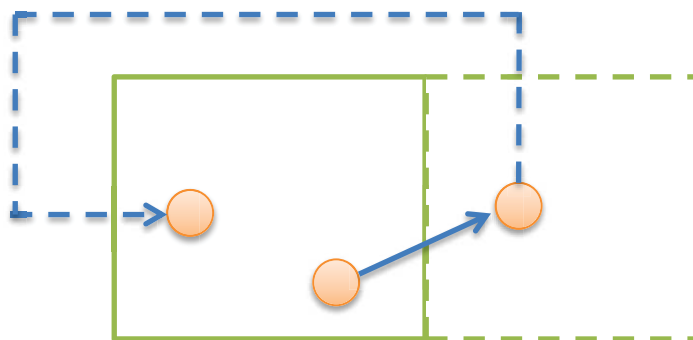


Figure II-37. Illustration de condition limite périodique. La flèche pointillée signifie que l'atome est réinjecté sur la face opposée.

4.3.2 Convention de l'image adjacente

En plus des conditions aux limites périodiques, pour l'application des potentiels d'interaction, la convention de l'image adjacente est souvent appliquée. (Figure II-38) Pour les potentiels ayant un rayon de coupure (« cut-off »), c'est-à-dire si la distance est trop longue, l'interaction interatomique est négligée, la distance d'interaction entre les atomes a et b n'est pas $r1$ mais $r2$. La distance de « cut-off » doit être inférieure à la moitié de la dimension de la boîte.

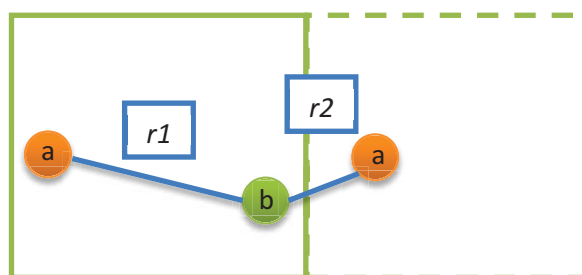


Figure II-38. Schéma de la convention de l'image adjacente

4.4 Ensembles statistiques

Un ensemble de la physique statistique est la collection de tous les états possibles dans le système sous des conditions externes imposées.

Sous l'ensemble canonique (NVT), le système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur (réservoir) mais le nombre de particules, le volume et la température du système sont les mêmes pour tous les états. Lors de la création de la boîte, le système est dans l'ensemble canonique NVT à chaque température de recuit fixe.

Sous l'ensemble isotherme-isobare (NPT), le système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur mais le nombre de particules, la pression et la température sont les mêmes pour tous les états. Pour la relaxation après chaque série de cascades, le système est sous l'ensemble isotherme –isobare (NPT) pour laisser le volume évoluer vers le nouveau volume d'équilibre.

On peut également trouver l'ensemble microcanonique (NVE) et l'ensemble grand canonique (μ VT) qui n'ont pas été utilisés dans ce travail.

III. Chapitre III Comportement des silices mésoporeuses sous irradiation électronique

Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus sur le comportement des silices mésoporeuses sous irradiation en régime électronique. Pour cela deux types d'échantillons ont été utilisés : des couches épaisses (quelques centaines de micromètres) de poudre compactée de silice de type SBA-15 ou MCM-41 (voir chapitre II) et des couches minces de silices (d'environ quelques dizaines de nanomètres) déposées sur wafer de silicium (voir chapitre II). L'avantage d'utiliser des couches épaisses est que l'on peut obtenir une quantité importante de matière irradiée, dont l'évolution sous irradiation est étudiée par des techniques d'analyse telles que la mesure d'adsorption d'azote (BET) ou le SAXS.

De plus, ces couches d'épaisseur allant de 200 à 500 μm se prêtent bien à l'étude d'irradiation en régime électronique en permettant d'appliquer un pouvoir d'arrêt électronique (dE/dx) homogène sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Les irradiations par des ions lourds d'énergie élevée de quelques centaines de MeV ont été effectuées sur la ligne SME du Ganil. Dans cette gamme d'énergie, l'effet est presque purement électronique et l'on peut atteindre des valeurs de dE/dx d'environ 5 à 6 keV/nm (voir le **Tableau III-1**). On peut obtenir des pouvoirs d'arrêt encore plus élevés en irradiant par des ions lourds (Xe) à des énergies voisines d'une centaine de MeV (voir le **Tableau III-1**). Les irradiations ont alors été effectuées sur la ligne IRRSUD du Ganil. Notons que l'irradiation de couches minces a également été réalisée en régime balistique (Chapitre IV), ce qui donne un intérêt supplémentaire à ces expérimentations puisqu'elles permettent de comparer endommagement par processus électronique et endommagement par processus balistiques sur un même type d'échantillon.

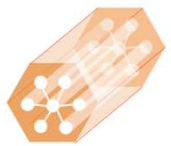
Tableau III-1. Conditions d'irradiation sur des couches épaisses de poudre compactée et des couches minces déposées sur wafer Si.

	Ion	Energie d'ion MeV	(dE / dx) _{Elec} , entrant keV / nm	(dE / dx) _{Elec} , sortant keV / nm	(dE / dx) _{Nucl} keV / nm	Flux Ion / cm ² · s	Max Fluence Ion / cm ²	Profondeur d'implantation moyenne (stopping range)/ μm
couches épaisses	²⁰ Ne	278	0,63	0,90	$<3 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^9$	$2,5 \times 10^{14}$	270
	³⁶ Ar	493	2,1	3,6	$<9 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^9$	1×10^{13}	170
	⁵⁸ Ni	638	4,7	6,5	$<2 \times 10^{-3}$	3×10^8	$1,6 \times 10^{13}$	110
couches minces	¹²⁹ Xe	92	11	11	$<0,1$	6×10^{13}		14

Les dE/dx sont calculés pour une densité de $2,2 \text{ g/cm}^3$, correspondant à celle de la silice dense. Les valeurs du pouvoir d'arrêt de l'ion à l'entrée et à la sortie de l'échantillon sont également indiquées dans le tableau. On observe une faible variation de ces valeurs, ce qui indique une irradiation homogène en termes de dépôts d'énergie, dans l'épaisseur de l'échantillon. Par ailleurs, il faut noter que le dE/dx électronique de Ne est en-dessous du seuil de formation des traces référencé dans la littérature pour de la silice dense ($\sim 2\text{-}4 \text{ keV/nm}$ pour $2,2 \text{ g/cm}^3$). [86] Le dE/dx de l'Ar est voisin de ce seuil, le dE/dx du Ni est légèrement supérieur à ce seuil alors que le dE/dx du Xe est très nettement au-dessus de ce seuil. L'effet balistique est négligeable pour toutes ces irradiations.

Les caractéristiques des échantillons irradiés : poudres SBA-15 et MCM-41 sont présentées dans le **Tableau III-2**. Les caractéristiques des couches minces peuvent être trouvées dans le Chapitre II. Une série d'échantillons a été recuite sans avoir été irradiée, afin de comparer les effets d'irradiation et de recuit thermique. L'indice « non-irr » signifie l'échantillon non-irradié et recuit à 550°C selon le protocole de synthèse classique.

Tableau III-2. Caractéristiques des échantillons préparés pour l'irradiation et pour l'étude de l'effet thermique. S_{BET} : surface spécifique calculée par le modèle BET. V_p : Volume poreux calculé par la saturation de quantité absorbée. V_{mp} : Volume microporeux calculé par la méthode t-plot. d_p : diamètre de pore moyen obtenu par méthode NLDFT. e : épaisseur de mur moyenne obtenue par une combinaison de méthode NLDFT et SAXS.

Echantillon	Illustration de la structure	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{mp} (cm^3/g)	d_p (nm)	e (nm)
SBA-15 non-irr		658 ± 6	$0,785 \pm 0,003$	0.0297	$10,6$	2.4
SBA-15 900°C		264 ± 1	$0.0824 \pm 0,003$	None	$7,8$	Pas mesuré
MCM-41 non-irr		786 ± 36	$0,463 \pm 0,001$	None	$3,6$	1.3
MCM-41 900°C		171 ± 6	$0,0819 \pm 0,001$	None	$2,3$	Pas mesuré

Les couches minces sur substrat de silicium de quatre types sont irradiées avec des ions Xe 92MeV . Leurs descriptions peuvent être trouvées dans le Chapitre II.

Dans la suite de ce chapitre nous allons présenter les résultats obtenus sur deux aspects structuraux, l'un relative à l'évolution de la structure mésoporeuse, l'autre relatif à l'évolution du réseau des murs de silice séparant les pores. Dans l'étude de la structure mésoporeuse, nous allons présenter les résultats obtenus sur le comportement des couches épaisses, puis des couches minces.

1. Evolution de la structure mésoporeuse

Nous allons d'abord présenter les résultats obtenus sur les couches épaisses puis sur les couches minces.

1.1 Couches épaisses

1.1.1 Isotherme d'adsorption d'azote

Les irradiations avec des ions Ne, Ni et Ar ont été effectuées sur les silices SBA-15 et MCM-41. En effet, malgré de nombreux efforts tels que le standard interne et le dégazage poussé, les mesures sur la MCM-41 sous irradiation au Ni n'a pas fonctionné, montré par la descente des isotherme en adsorbant. Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues avant et après irradiation sont présentées ci-dessous.

1.1.1a Irradiation Ne - Comparaison de type de matériau

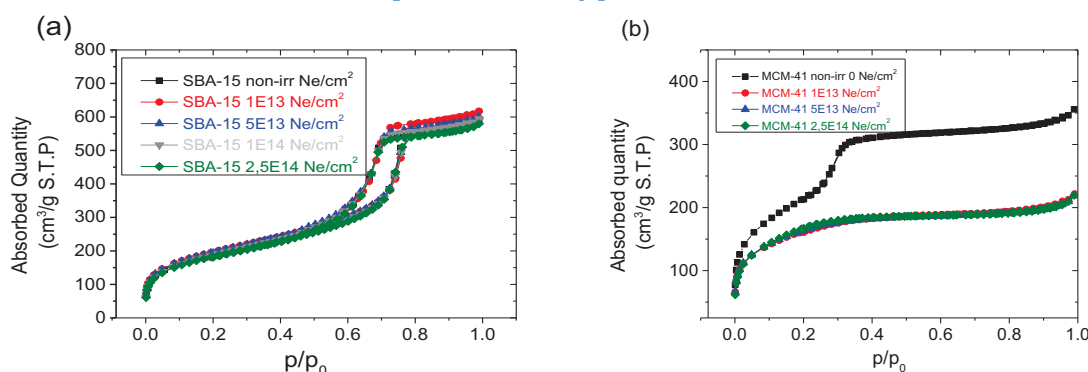


Figure III-1. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de SBA-15 (a) et MCM-41 (b) sous irradiation ^{20}Ne 278MeV. Dans tout le reste du chapitre, ^{20}Ne 278MeV sera simplement noté Ne. Idem pour Ar, Ni et Xe. On rappelle que S.T.P signifie le « Standard Temperature and Pressure ». L'isotherme de l'échantillon irradié à l'Ar n'est pas présentée ici mais il présente la même tendance.

Les isothermes des échantillons SBA-15 pour des fluences allant jusqu'à $2,5 \times 10^{14} \text{ Ne/cm}^2$ sont présentées sur la **Figure III-1(a)**. On observe très peu d'évolution de ces isothermes (hystérèse de type H_1) en fonction de la fluence. Ceci signifie que la texture des mésopores reste inchangée.

La **Figure III-1(b)** représente les isothermes des échantillons de MCM-41 avant et après irradiation Ne. On remarque que la quantité maximale de gaz adsorbé diminue d'environ $130 \text{ cm}^3/\text{g}$ (S.T.P) lorsque la fluence augmente. Avant l'irradiation, l'allure d'isotherme de MCM-41 comporte un palier de saturation, entre $p/p_0=0,2$ et $p/p_0=0,4$, correspondant au phénomène de condensation capillaire qui est caractéristique de la présence des mésopores. Cette isotherme ne présente pas de phénomène d'hystérèse très marqué, vraisemblablement parce que le diamètre des pores est petit. Dès la première fluence, l'échantillon de MCM-41 perd son caractère mésoporeux (disparition du palier de saturation correspondant à la condensation capillaire) et l'allure de la courbe évolue vers une isotherme de type I caractéristique de microporosité. Par ailleurs, après la première fluence, les isothermes se superposent. La structure semble ainsi se stabiliser.

Le même résultat a été obtenu sur les échantillons irradiés par des ions Ar.

1.1.1b. Irradiation Ni

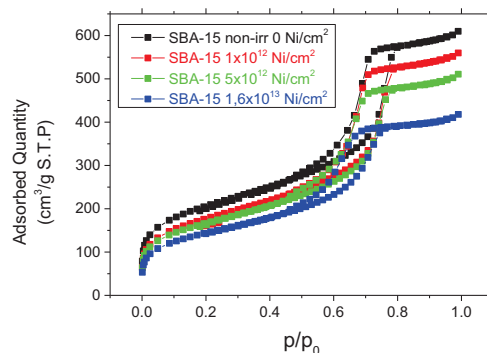


Figure III-2. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de SBA-15 sous irradiation Ni.

Les isothermes d'adsorption d'azote de SBA-15 sous irradiation Ni sont présentées sur la **Figure III-2**. On observe qu'à la fluence $1,6 \times 10^{13}$ Ni/cm², la SBA-15 qui est stable sous irradiation Ne, est fortement affectée puisque le volume de gaz adsorbé diminue d'environ 200 cm³/g (S.T.P). Ce résultat met clairement en évidence un effet du pouvoir d'arrêt de l'ion. L'évolution est progressive en fonction de la fluence. On ne peut pas conclure sur l'atteinte d'une saturation pour ce matériau. Par ailleurs, l'allure de l'hystérèse de type IV H₁ n'est pas changée, ce qui indique une conservation de la forme des mésopores.

1.1.2 Diagramme de SAXS

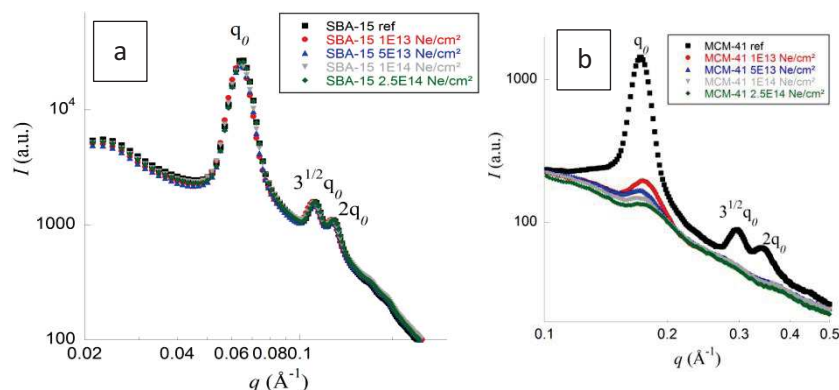


Figure III-3. Diagramme SAXS de SBA-15 (a) et de MCM-41 (b) sous irradiation Ne.

Les mesures SAXS viennent conforter les résultats obtenus par mesures d'adsorption d'azote. Sur les **Figure III-3** (a) et (b) sont respectivement présentés les diagrammes SAXS de SBA-15 et de MCM-41 sous irradiation Ne. Ces diagrammes présentent des analogies avec les mesures d'adsorption d'azote (aucune évolution pour SBA-15, forte diminution du signal pour MCM-41). Les trois pics indexés, q_0 , $3^{1/2}q_0$ et $2q_0$, sont caractéristiques de la symétrie p6mm hexagonale de l'organisation des mésopores.

Le diagramme de l'échantillon de SBA-15 n'évolue pas significativement sous irradiation, comme l'isotherme d'adsorption d'azote. Les pics caractéristiques structuraux sont conservés, indiquant la conservation de la structure mésoporeuse hexagonale pour cet échantillon.

Sur le diagramme de l'échantillon de type MCM-41, l'intensité des pics caractéristiques de la structure chute dès la première fluence. Ce phénomène est caractéristique d'une perte de porosité, comme cela a été observé de façon similaire pour la mesure d'adsorption d'azote. Cette évolution est synonyme d'une perte d'organisation de la structure des pores. Toutefois, la position du premier pic ne bouge pas ce qui indique que la distance entre les pores n'est pas impactée. (voir la **Figure III-4**).

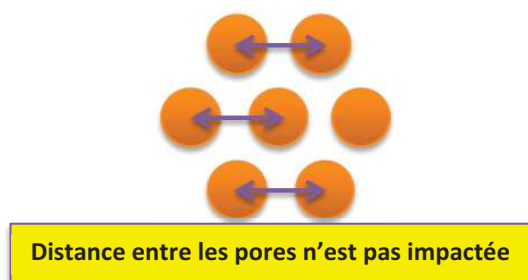


Figure III-4. Distance entre les pores qui reste inchangée après irradiation dans la MCM-41.

1.1.3 Surface spécifique, volume poreux et distribution de pore

A partir des isothermes d'adsorption-désorption présentées au paragraphe précédent, nous avons déterminé à l'aide des modèles présentés dans Chapitre II, la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de taille de pores des échantillons irradiés. Ces résultats sont présentés dans le paragraphe qui suit. Des interprétations plus complètes seront faites dans le chapitre VI.

1.1.3a. Influence de la structure des matériaux

Les paramètres présentés à la **Figure III-5b** suivante ont été obtenus par le modèle BET.

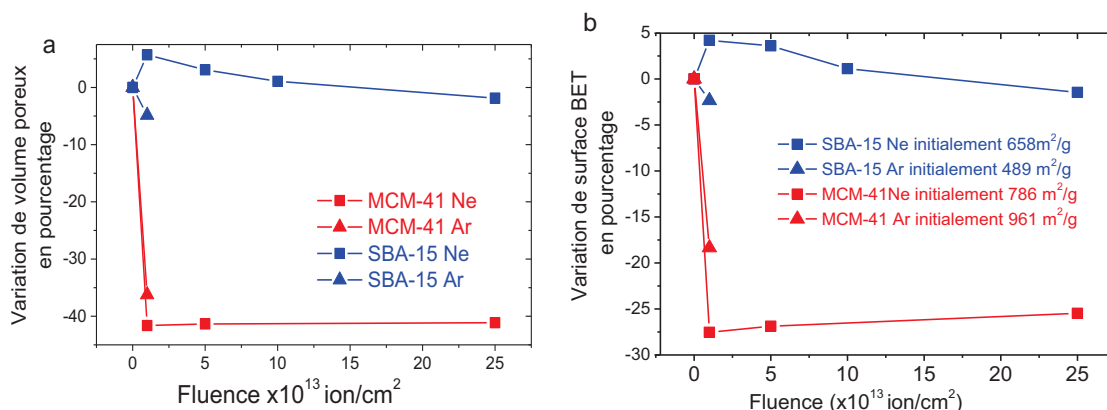


Figure III-5. (a) : Evolution de volume poreux des échantillons de type SBA-15 et de MCM-41 sous irradiation Ne et Ar. Bleu : SBA-15. Rouge : MCM-41. Rectangle : Irradiation Ne. Triangle : Irradiation Ar. (b) : Evolution de surface spécifique BET de SBA-15 et MCM-41 sous irradiation Ne et Ar.

Les évolutions du volume poreux (**Figure III-5 a**) et de la surface BET (**Figure III-5 b**) des échantillons de type SBA-15 et de MCM-41 sont représentées en fonction de la fluence pour des irradiations avec des ions Ne et Ar.

Ces figures traduisent quantitativement les évolutions observées sur les isothermes présentées précédemment sur la **Figure III-1**. On observe que sous irradiation Ne, la SBA-15 est plus stable avec une légère augmentation du volume et de la surface poreuse dès la première dose, puis une stabilisation de ces paramètres. Cette augmentation pourrait éventuellement être caractéristique d'une surface poreuse plus rugueuse. Par contre la MCM-41 perd un volume et une surface poreuse très importants dès la première fluence. Dans ce cas également, ces paramètres se stabilisent pour des fluences plus élevées.

Sous irradiation Ar, les mêmes évolutions pour les deux matériaux ont été observées. Il est intéressant de noter que ces deux ions induisent des effets similaires, bien qu'ils aient des pouvoirs d'arrêt très différents.

Des traitements avec le modèle BJH des branches de désorption permettent d'obtenir la distribution de taille des pores (**Figure III-6**).

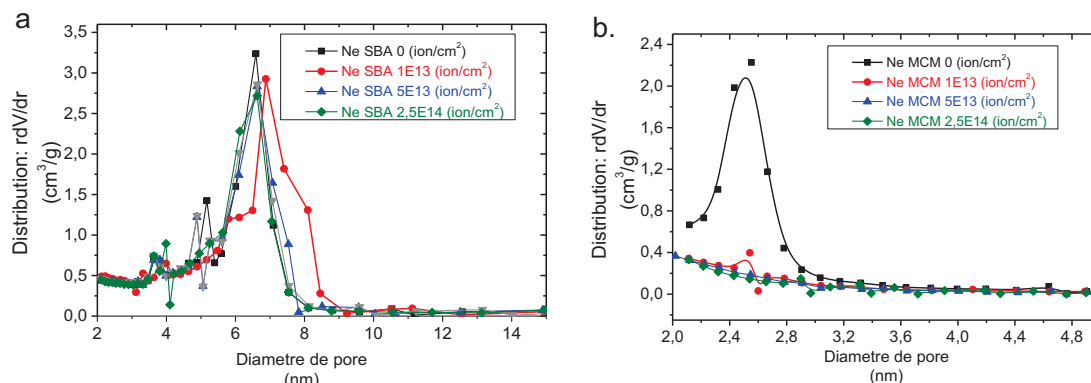


Figure III-6. Distribution de taille de pore calculée par le traitement BJH. (a) : SBA-15 sous irradiation Ne. (b) : MCM-41 sous irradiation Ne.

Le pic de distribution de l'échantillon de SBA-15 non-irradié est à 6,6 nm. Sous irradiation dès la première fluence, cette distribution se déplace légèrement vers la droite, indiquant une augmentation de la taille des pores (comme observé pour le volume poreux et la surface BET sur la **Figure III-5**), puis une diminution légère pour les fluences plus élevées. Comme indiqué précédemment, ces caractéristiques pourraient être liées à une augmentation de la rugosité.

Pour la structure de MCM-41, on observe une disparition presque complète des pores de diamètre 2,5nm, éventuellement au profit de la création d'une porosité plus fine inférieure à 2nm. Plus précisément, on observe uniquement un faible pic à 2,5 nm sous la première fluence ($1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$), comme le pic résiduel montré sur le diagramme de SAXS (**Figure III-3**).

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur l'évolution de la porosité des silices de type MCM-41, nous avons utilisé un traitement de type NLDFT (voir le Chapitre II pour le principe). La valeur sur l'axe vertical (ΔV) indique le volume de tous les pores ayant la même taille (diamètre ou rayon de courbure). Comme cela a été observé avec le traitement BJH, ce traitement met en évidence une diminution du pic correspondant aux mésopores (diamètre 3,5nm) (voir la **Figure III-7**), et la formation d'une porosité plus fine comprise entre 1,5 et 3nm.

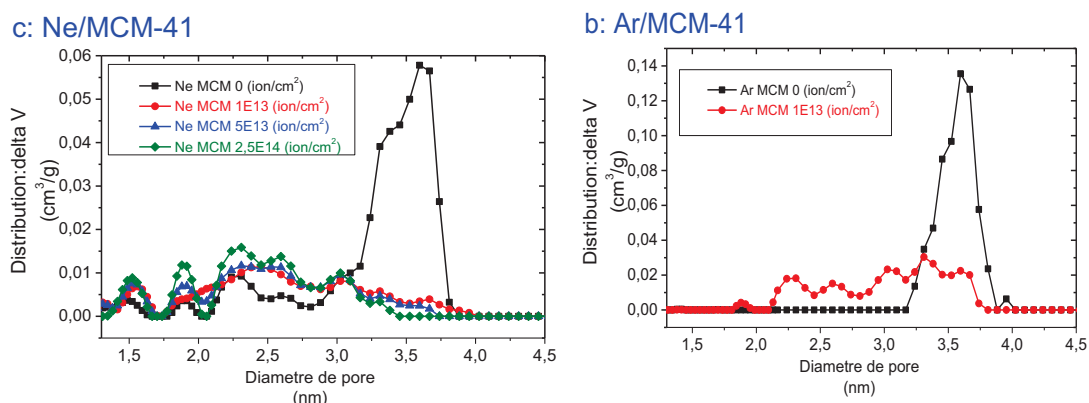


Figure III-7. Distribution de taille de pores calculée par la méthode NLDFT. a : MCM-41 sous Ne, b : MCM-41 sous Ar.

Sur la **Figure III-7 b**, on observe qu'avant irradiation par les ions Ar, l'échantillon MCM-41 ne présente pas de petites oscillations de distribution entre 1,5 et 3,0 nm, contrairement à l'échantillon irradié au Ne. Ceci est probablement lié aux problèmes de reproductibilité lors de l'élaboration de ces échantillons. Dans ce cas également l'irradiation induit la formation d'une porosité plus fine.

1.1.3b. Influence du pouvoir d'arrêt sur la structure de la SBA-15

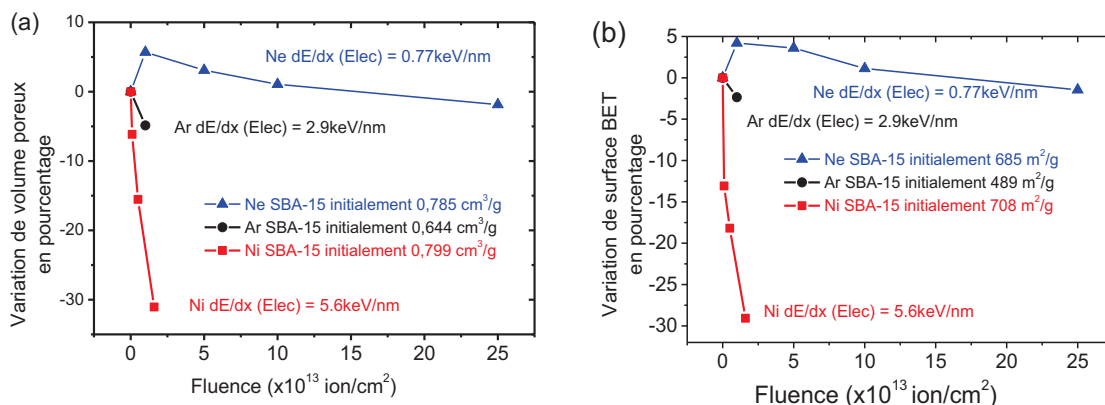
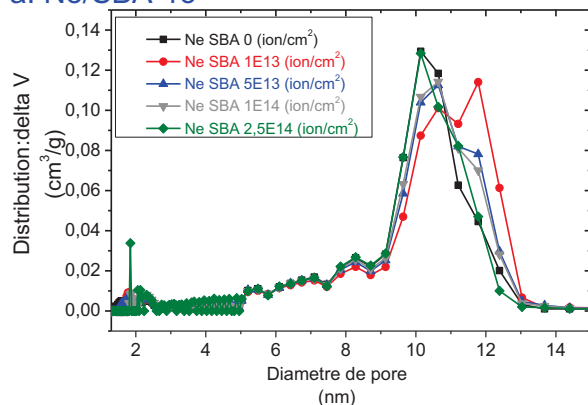


Figure III-8. (a) : Evolution de volume poreux de SBA-15 sous irradiation Ni, Ar et Ne. (b) : Evolution de surface spécifique BET de SBA-15 sous irradiation Ni, Ar et Ne.

Les **Figure III-8 a** et **b**. présentent l'évolution du volume poreux et de la surface spécifique BET des échantillons de SBA-15 en fonction de la fluence pour les trois types d'irradiation. On observe que l'irradiation par des ions Ni ayant le pouvoir d'arrêt le plus élevé ($dE/dx \sim 5,6$ keV/nm), supérieur au seuil classique de formation des traces dans la silice, engendre une diminution de porosité importante, de l'ordre de 30%. Les ions qui ont un pouvoir d'arrêt beaucoup plus faible (Ar, Ne) n'ont qu'une faible influence sur cette structure. On rappelle encore que dans le cas du Ne il y a une légère augmentation du volume poreux et de la surface spécifique. Un effet similaire a été observé sur des verres Vycor [87]. On souligne encore que cet effet est vraisemblablement occasionné par une augmentation de la rugosité des pores à faible fluence, mais non pas par l'incertitude de mesure.

a: Ne/SBA-15



b: Ni/SBA-15

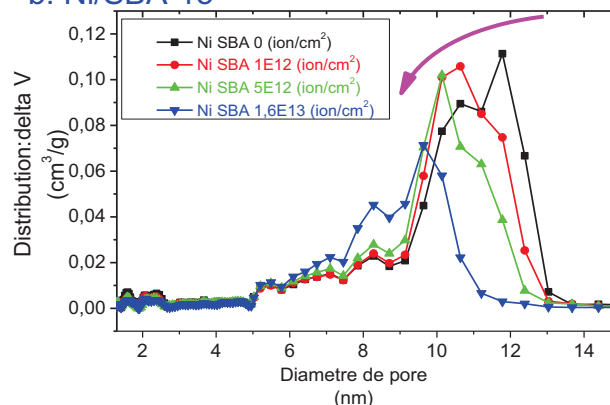


Figure III-9. Distribution de taille de pores calculée par la méthode NLDFT. (a) : SBA-15 sous irradiation Ne, (b) SBA-15 sous irradiation Ni.

L'évolution de la distribution de taille de pores lors de ces irradiations est présentée sur la **Figure III-9**. Un traitement des données de type NLDFT a été utilisé. Pour l'irradiation avec des ions Ne (**Figure III-9 a**), on observe la même tendance que celle obtenue avec le traitement BJH, à savoir

un léger déplacement de la distribution vers les diamètres plus grands à la première fluence, puis vers les diamètres plus petits. Globalement, on n'a pas d'évolution importante.

L'évolution de la distribution de taille de pores de SBA-15 sous irradiation Ni est présentée sur la (**Figure III-9 b**). Dans ces conditions d'irradiation, la taille des pores diminue plus fortement en fonction de la fluence.

1.1.4 Evolution de microporosité

Rappelons, comme cela a   t  indiqué dans le Chapitre I, qu'en plus de la mésoporosité qui constitue la proportion la plus grande de la porosité (>90%), la SBA-15 possède une microporosité qui résulte de l'élimination des chaines de tensioactifs dans le mur de silice lors du processus sol-gel. Ces micropores peuvent être représentés sous la forme d'une rugosité supplémentaire à la surface des mésopores ou comme des interconnexions entre les mésopores, dont la taille évolue en fonction de la température de r tication sol-gel.[88] Le volume de cette microporosité est ainsi fonction des conditions de synthèse, l'effet de la température de r tication est notamment étudié dans l'article. Un schéma de principe de ce processus est représenté sur la **Figure III-10**. La morphologie des micropores dans notre étude est probablement intermédiaire entre celles représentées sur les **Figure III-10d** et **Figure III-10e** puisque la température de r tication est 100 C.

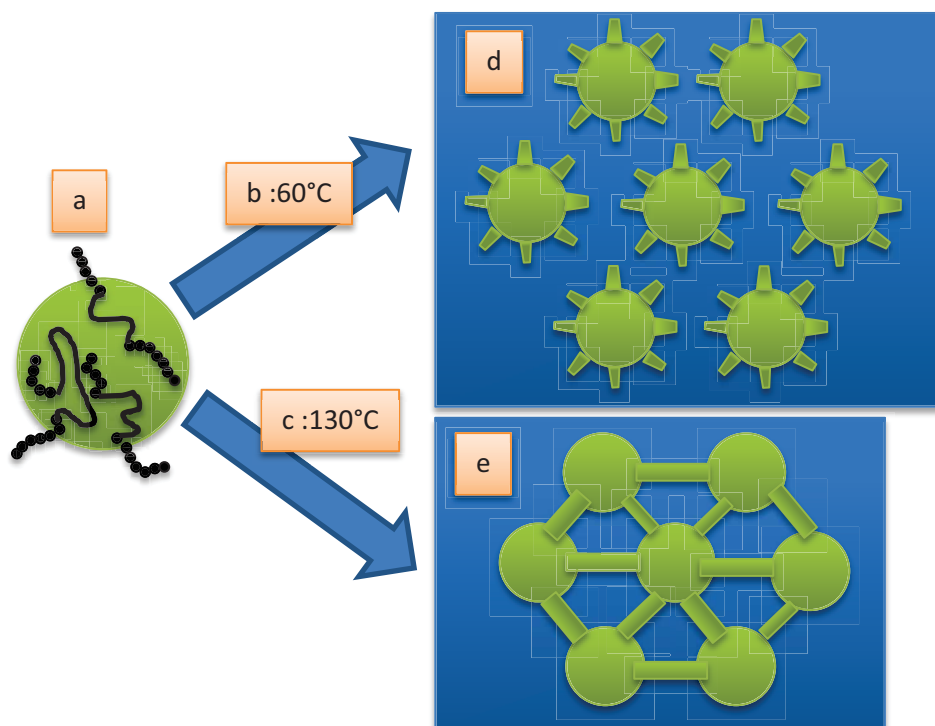


Figure III-10. Mécanisme de formation de la microporosité dans la SBA-15. a : intrusion des chaines de tensioactif, b : r tication   60 C, c : r tication   130 C, d : micropores se présentant en forme de rugosité de mésopore, e : micropores se présentant sous forme des interconnexions des mésopores. Figure redessinée à partir de l'article [88].

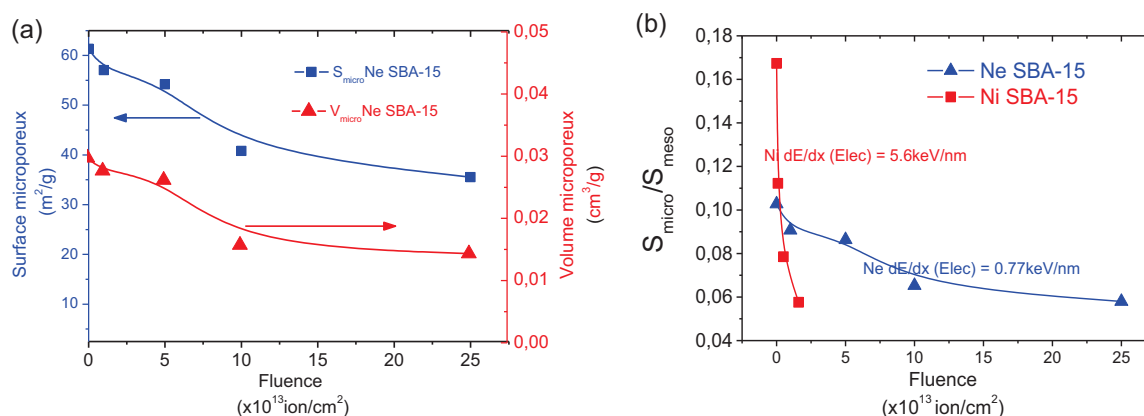


Figure III-11. (a) : Evolution de la surface microporeuse (axe de gauche) et du volume microporeux (axe de droite) de SBA-15 sous irradiation Ne. (b) : Rapport de surface microporeuse et surface mésoporeuse de SBA-15 sous irradiations Ne et Ni.

L'irradiation par des ions Ne sur la silice SBA-15 entraîne une diminution de la microporosité (voir **Figure III-11a**). Ce résultat a été obtenu par la méthode *t-plot*. Cette diminution est fonction de la fluence. L'irradiation à une fluence de $2,5 \times 10^{14}$ ion/cm² induit une diminution de volume microporeux d'environ 0,015 cm³/g, ce qui correspond à la moitié de la valeur initiale.

Comme la mésoporosité de SBA-15 irradiée par des ions Ne est très peu impactée, il est intéressant de comparer l'évolution de microporosité avec celle de la mésoporosité. La **Figure III-11b** montre le rapport des surfaces microporeuses/mésoporeuses de SBA-15 sous irradiation Ne et Ni. Le rapport des volumes, qui n'est pas reporté ici, suit la même tendance. On observe comme attendu que ce rapport diminue lentement en fonction de la fluence pour l'irradiation Ne. Pour l'irradiation des ions Ni qui induisent une perte importante de mésoporosité, ce rapport diminue brutalement dès la première fluence. Ce résultat montre clairement que les micropores sont impactés prioritairement par rapport aux mésopores par l'irradiation, et que cet effet est d'autant plus important que le pouvoir d'arrêt est élevé.

1.2 Couches minces

Nous allons présenter dans ce paragraphe les évolutions de la mésoporosité des couches minces sous irradiation Xe. La profondeur d'implantation des ions Xe (ligne IRRSUD) ne nous permet pas d'irradier des couches épaisses, en conséquence les mesures d'adsorption ou SAXS n'ont pas pu être réalisées sur ces échantillons.

1.2.1 Evolution caractérisée par réflectivité des rayons-X

Rappelons que les quatre morphologies de couches minces présentées dans le chapitre II ont été irradiées, à savoir :

- (i). Cylindrique 2D $\varnothing \sim 4$ nm, recuit à 400°C, Hexagonale(P6m) (Noté 2D 4 nm).
- (ii). Sphérique 3D $\varnothing \sim 4$ nm, recuit à 400°C, Hexagonale (P6₃/mmc). (Noté 3D 4 nm).
- (iii). Sphérique 3D $\varnothing \sim 2-3$ nm, recuit à 400°C, Hexagonale (P6₃/mmc). (Noté 3D 2 nm).
- (iv). Non poreuse sol-gel recuit à 400°C. (Noté non-poreux).

La structure des couches minces avec l'irradiation a été caractérisée par la réflectivité des rayons X (RRX).

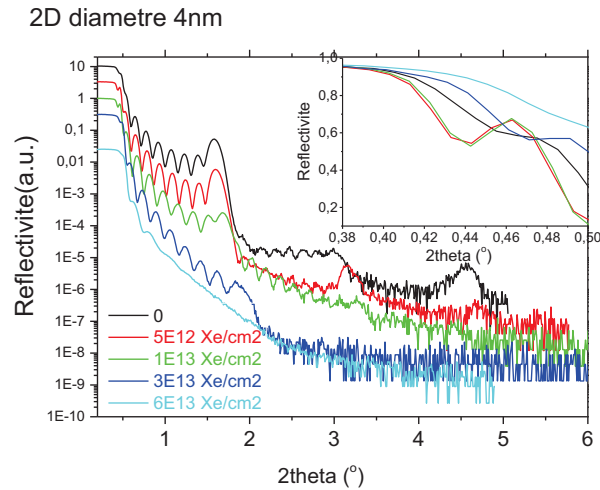


Figure III-12. Evolution en fonction de la fluence des courbes de RRX de couches mésoporeuses 2D 4nm sous irradiation Xe 92MeV. L'axe horizontal peut être converti en q_z par $q_z = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ mais cela ne change pas significativement la forme des courbes.

L'évolution des courbes de RRX de la structure 2D 4nm est représentée sur la **Figure III-12** en fonction de la fluence d'irradiation par des ions Xe 92MeV. On peut observer les tendances suivantes :

- (i) L'intensité des pics de Bragg caractéristiques de la structure mésoporeuse diminue progressivement en fonction de la fluence. Ceci est significatif d'une perte de la symétrie de la structure mésoporeuse. Conjointement, la position des pics se déplace légèrement vers les grands angles, indiquant une légère diminution de la distance entre les couches de pores.
- (ii) Les petites oscillations (franges de Kiessig) s'élargissent légèrement en fonction de fluence, ceci signifie que l'épaisseur totale de la couche mince diminue. On observe également que le nombre de franges Kiessig reste constant. Six franges sont observées entre la chute du plateau de l'angle critique et le premier pic de Bragg jusqu'à une fluence de 3×10^{13} Xe/cm², ce qui indique que le nombre de « bicouches » (pore+mur) est conservé. Pour des fluences plus élevées ($\geq 6 \times 10^{13}$ Xe/cm²), les franges de Kiessig sont difficilement observables ce qui est significatif d'une augmentation de la rugosité à l'interface entre la couche de silice et le substrat de silicium.
- (iii) L'angle critique, qui est directement lié à la densité totale de couche, diminue aux deux premières fluences et augmente à partir de la troisième (voir l'encart de la figure). Ce résultat semble indiquer que la densité totale de la couche diminue dans un premier temps, puis réaugmente. Cela est contraire à ce qui est attendu, la densification de la couche.

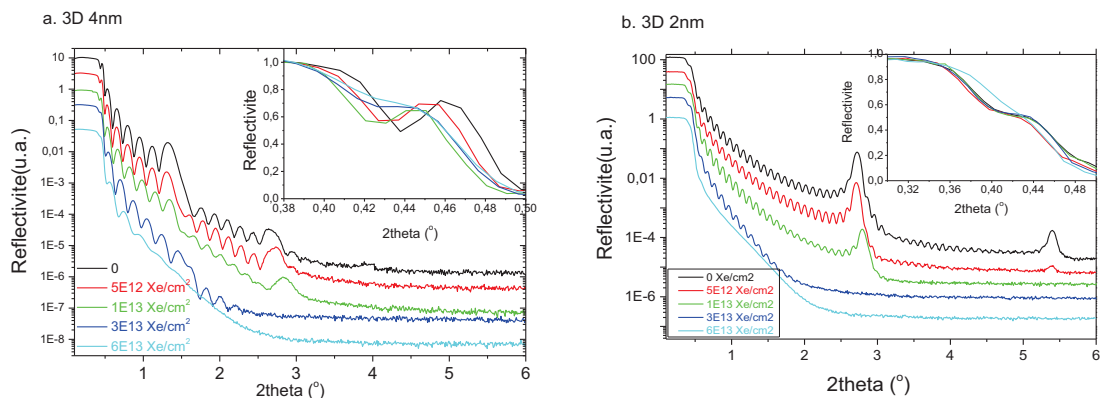


Figure III-13. Evolution des courbes de RRX des couches mésoporeuses en fonction de la fluence sous irradiation Xe 92MeV (a) couches de 3D 4 nm et (b) couches de 3D 2 nm.

Les courbes de RRX caractéristiques des structures 3D 4 nm et 3D 2 nm irradiées par des ions Xe 92MeV sont présentées sur la **Figure III-13**. Les mêmes remarques que celles faites sur la structure 2D 4 nm peuvent être formulées. Toutefois la structure présentant les pores les plus petits 3D 2 nm semble plus impactée par l'irradiation puisque pour une fluence de $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ le pic de Bragg a totalement disparu et que les franges Kiessig disparaissent totalement à la dernière fluence. Ces effets peuvent être comparés sur la **Figure III-14**.

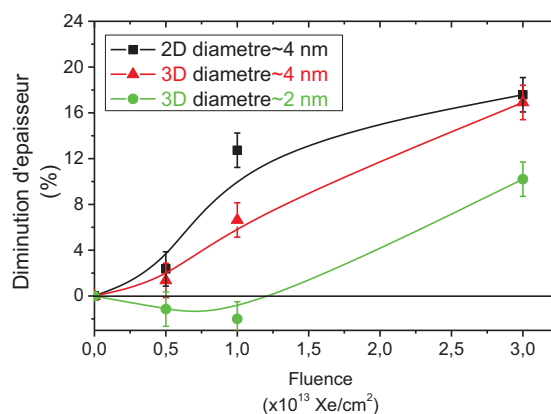


Figure III-14. Diminution d'épaisseur des couches 2D 4nm, 3D 4 nm et 3D 2 nm en fonction de la fluence sous irradiation Xe 92MeV(calculés à partir des franges de Kiessig).

Enfin l'angle critique de toutes ces structures semble diminuer, puis ré-augmenter, ce qui semble indiquer une diminution de la densité de la couche puis une densification. Comme nous l'avons déjà dit, cela est contraire à ce qui est attendu, la densification de la couche. Notons que la résolution de l'appareil est $0,1^\circ$, ce qui est comparable à cette évolution. Toutefois, le même phénomène a été observé pour les trois séries d'échantillons, ce qui semble indiquer que cet effet n'est pas dû au hasard. Nous proposons deux explications. Premièrement, la chute de l'angle critique peut être influencée par l'absorption des rayons-X (voir la **Figure III-15**). Il est possible que les irradiations à faible fluence conduisent à l'augmentation importante d'absorption qui prédomine sur l'effet de densification. Deuxièmement, comme les mesures ont été effectuée sous humidité ambiante, il est également possible que les premières irradiations aient fermé certaines pores ce qui les rend inaccessibles. Compte tenu de ces incertitudes, l'angle critique ne sera pas exploité quantitativement.

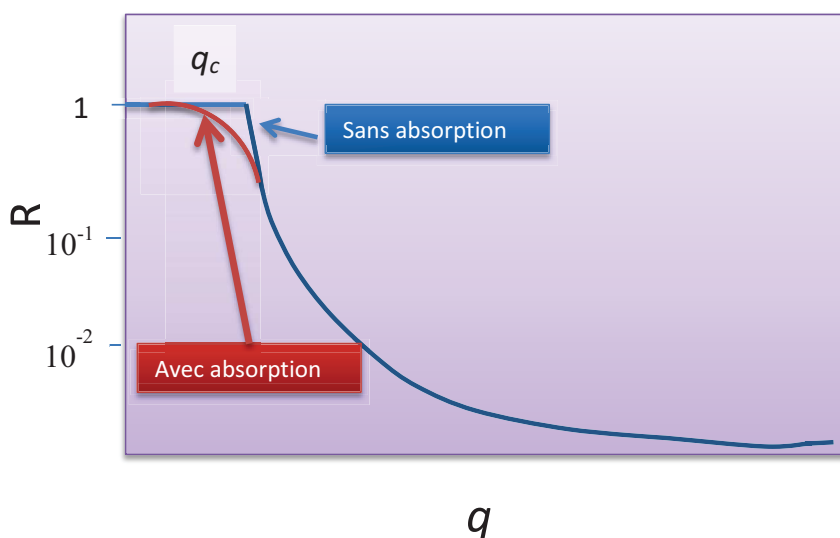


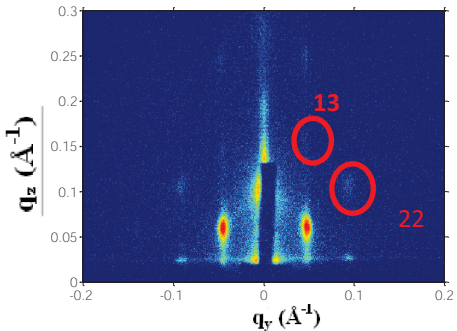
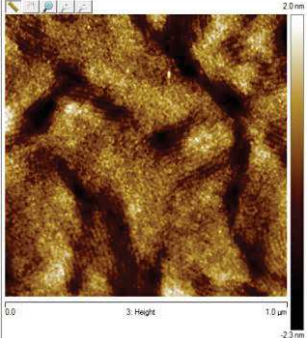
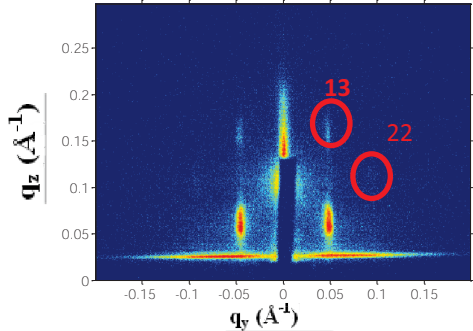
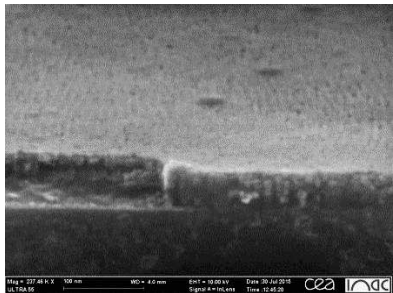
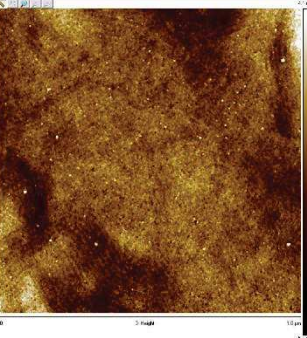
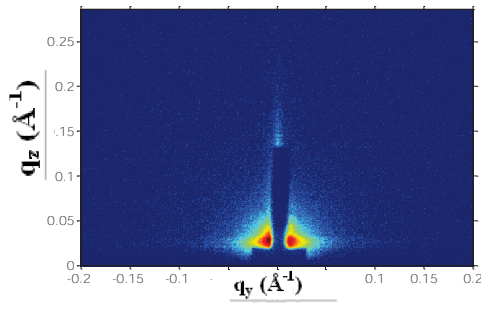
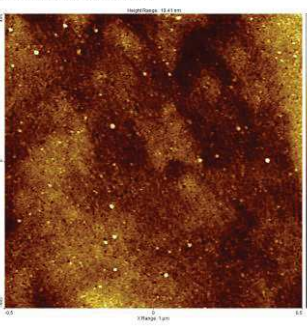
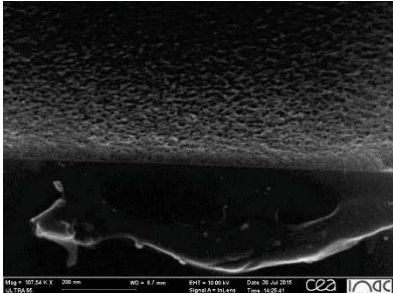
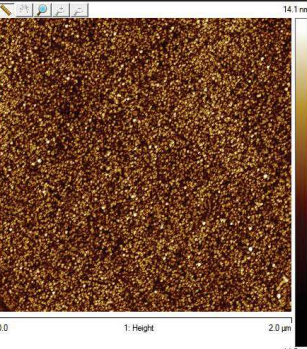
Figure III-15. Illustration de l'angle critique de XRR sans et avec absorption.

1.2.2 Caractérisation complémentaires : GI-SAXS, MEB et AFM

La réflectivité des rayons-X donne uniquement des informations structurales dans la direction perpendiculaire au plan de la couche mince. Le GI-SAXS, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM) ont aussi été mises en œuvre pour obtenir des informations complémentaires. Le GI-SAXS donne des informations de la symétrie des pores dans les directions perpendiculaire et parallèle au plan de couche. Le MEB donne des images directes de la surface des échantillons et de la section transverse. L'AFM est une méthode efficace pour sonder la topologie de la surface.

Le **Tableau III-3** montre les clichés GI-SAXS des couches 2D 4 nm irradiées, ainsi que les clichés MEB et AFM correspondants. Avant l'irradiation, les taches observées sur les clichés GI-SAXS sont caractéristiques de la symétrie 2D hexagonale ($p6mm$) précédemment décrite. Le cliché MEB correspondant met en évidence cette symétrie avec les pores tubulaires (ou cylindriques) empilés. En observant la surface de la couche sur le cliché MEB ainsi que le cliché AFM, ces mésopores sont bien continus et empilés. La vue de dessus montre de plus qu'ils ne sont pas rectilignes, mais courbés avec des formes similaires à des empreintes digitales.

Tableau III-3. Clichés GI-SAXS, clichés MEB et images AFM correspondants aux couches 2D 4 nm sous irradiation.

Fluence (Xe/cm ²)	Clichés GI-SAXS	Clichés MEB	Image AFM
0			
5 ^{E12}			
1 ^{E13}			
6 ^{E13}			

Sous la fluence 5×10^{12} Xe/cm², les taches de GI-SAXS se déplacent légèrement vers des valeurs de q plus élevées. On observe aussi que l'intensité des taches (22) diminue alors que celle des taches (13) augmente. Sachant que les taches (22) représentent la direction horizontale y et celles de (13) représentent la direction z , ceci signifie que la déformation moyenne des pores est différente dans la direction horizontale et perpendiculaire de la couche. Nous constatons aussi à $q_z = 0,03$ Å⁻¹, des taches de diffusion horizontales très évidentes.

Sous la fluence encore plus élevée, à 1×10^{13} Xe/cm², on constate sur le cliché GI-SAXS la disparition des taches indexées. Les taches de diffusion observée sur le cliché précédent se contractent autour de l'origine. Ces taches de diffusion est probablement un résultat des traces.

La littérature fait état de la difficulté d'observation de traces sur des silices denses amorphes. Elle nécessite l'utilisation de la microscopie électronique à transmission à haute résolution mais un contraste satisfaisant est souvent difficile à obtenir directement. Des méthodes spécifiques d'attaque chimique à l'HF sont souvent nécessaires pour révéler les traces. [89], [36] Des traces avaient cependant déjà été observées par MEB dans des travaux antérieurs à cette thèse sur des couches minces mésoporeuses par Dourdain et al de l'équipe d'accueil.[46] Cette étude met en évidence que des traces peuvent être observées directement dans des silices mésoporeuses, sans aucun traitement. Les clichés MEB et les images AFM obtenues sur les échantillons ayant atteints des fluences de 6×10^{13} Xe/cm² ont permis de reproduire ce résultat. De plus ce travail a permis de mettre en évidence une évolution progressive du taux de recouvrement : à 5×10^{12} cm⁻², la texture d'empreinte digitale est encore observable alors qu'à 1×10^{13} cm⁻², elle disparaît complètement.

On observe également l'apparition de taches blanches sur les images d'AFM. Ces taches lumineuses représentent des bosses alors que celles sombres représentent des creux. Ils sont d'autant plus nombreux que la fluence augmente. Ces taches pourraient être liées à la pulvérisation de matière au voisinage des traces comme proposé sur la **Figure III-16**.

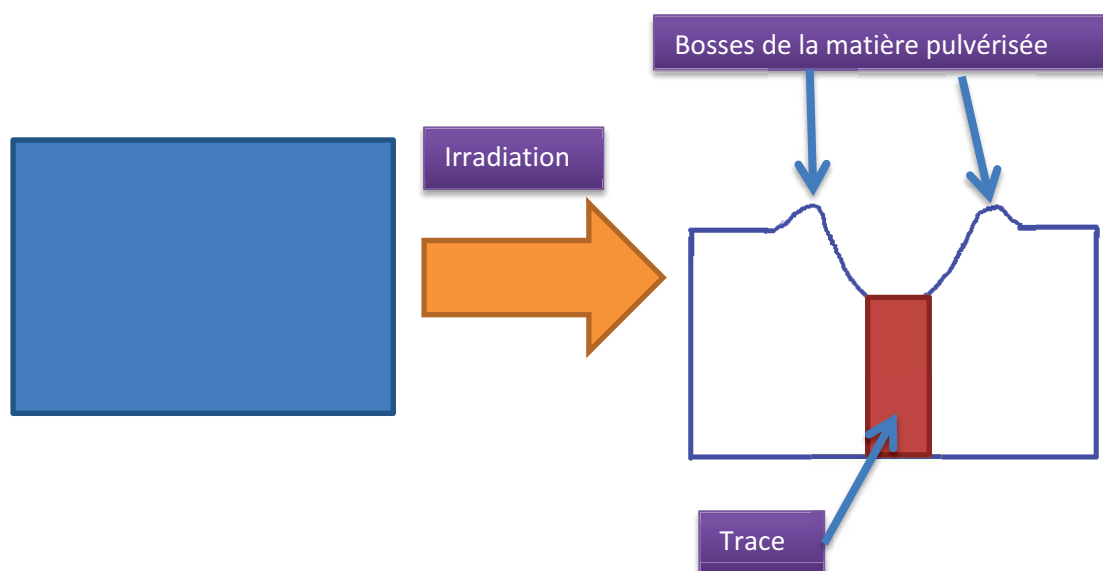


Figure III-16. Schéma de principe de la formation des taches observées par AFM. La pulvérisation de matière au voisinage de la trace produit un relief à la surface des échantillons qui est observable par AFM.

2 Evolution du réseau SiO₂ (mur)

Conjointement à l'étude de l'évolution de la structure mésoporeuse, nous avons également étudié par spectroscopie IR, l'évolution du réseau SiO₂ dans le mur de SBA-15 et de MCM-41. Ce réseau de silice est amorphe, constitué d'un réseau désordonné des tétraèdres SiO₄. [90] La surface de pores est recouverte de silanols. [8] Selon une étude précédente effectuée par l'équipe d'accueil, les taux

de « polycondensation » ou le taux de Si non liée à $-OH$ de SBA-15 non-irradié et de MCM-41 non-irradié sont 92% et 94% respectivement.[91]

2.1 Rappel bibliographique

Tout d'abord, faisons un bref rappel des résultats bibliographiques présentés dans le Chapitre I. Dans la littérature, le phénomène de densification de silice classique (dense thermique) a été étudié intensivement par spectroscopie IR.(e.g.[92]) Devine a indiqué qu'un taux de densification de 3% est atteint à saturation pour un dépôt d'énergie nucléaire (balistique) supérieur à 1×10^{21} keV/ cm^3 . [34] Dans une autre étude, Awazu et al. ont irradié des échantillons de silice dense avec des ions d'énergie variable qui induit des effets purement électronique et qui couvrent la gamme de 0,56 keV/nm à 13 keV/ nm. [36]

Comme précisé au Chapitre I, l'infrarouge peut être utilisé pour caractériser la bande de vibration TO_3 (Optique Transversal) $\sim 1080-1070$ cm^{-1} qui est liée à l'angle de la liaison Si-O-Si par l'équation de Lehmann. [35] Dans les travaux d'Awazu, le déplacement de cette bande sature à -35 cm^{-1} en correspondant à une diminution de l'angle Si-O-Si. [36] Devine a proposé une relation empirique reliant la position de bande TO_3 et la densité de silice. Cette corrélation a été établie pour des silices classiques densifiées par l'effet combiné de la température et de la pression. Il précise que la densification induite par l'irradiation est moins élevée, d'un facteur dix environ. [34]

2.2 Résultats d'infrarouge

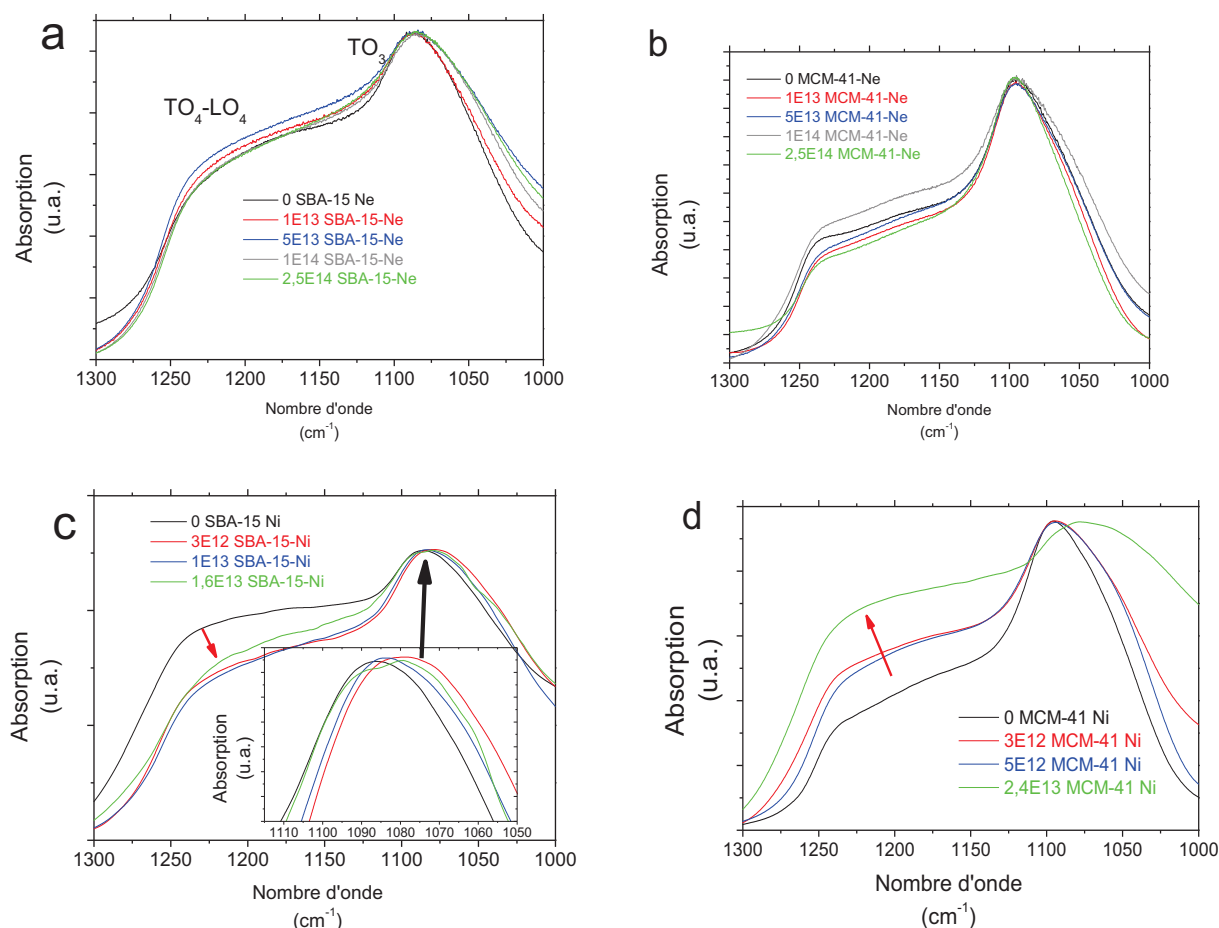


Figure III-17. Evolution des bandes TO_4-LO_4 et TO_3 d'infrarouge. a : Spectre de SBA-15 sous irradiation Ne. La bande optique de couplage transversal-longitudinal ($TO_4-LO_4 \sim 1200$ cm^{-1}) et la bande optique transversale ($TO_3 \sim 1070$ cm^{-1}) sont indiquées. **b :** Spectre de MCM-41 sous irradiation Ne. **c :** Spectre de SBA-15 sous irradiation Ni. L'encart montre un zoom des bandes TO_3 . **d :** Spectre de MCM-41 sous irradiation Ni.

Nous avons caractérisé par spectroscopie IR les échantillons irradiés. Les résultats présentés sur la **Figure III-17** montrent l'évolution des bandes optiques de couplage transversale-longitudinale ($\text{TO}_4\text{-LO}_4 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) et optiques transversale ($\text{TO}_3 \sim 1070 \text{ cm}^{-1}$) d'infrarouge de SBA-15 et de MCM-41 sous irradiation Ne et Ni. La mesure a été faite ex-situ, l'absorption a été normalisée par rapport à la bande TO_3 qui est la plus intense.

On observe que la bande TO_3 se déplace vers les nombres d'onde plus petits de façon plus ou moins importante. La **Figure III-17 c** comporte un zoom sur cette bande. Outre la bande TO_3 on observe que l'irradiation Ni induit une variation significative de l'intensité de la bande $\text{TO}_4\text{-LO}_4$: celle de SBA-15 diminue tandis que celle de MCM-41 augmente en fonction de la fluence. La position des bandes TO_3 sera présentée plus quantitativement dans le paragraphe qui suit.

En comparant avec les travaux d'Awazu, [36] les conditions de l'irradiation au Ne sont proches de celles de leur irradiation au Li, qui induit un dE/dx environ $0,56 \text{ keV/nm}$ dans une silice dense thermique. En revanche, la condition de notre irradiation au Ni est plutôt comparable à celle de leur irradiation au Si qui induit un dE/dx d'environ $3,4 \text{ keV/nm}$. Les résultats obtenus sont présentés et comparés avec les nôtres sur la **Figure III-18**. Notons que le réseau de SiO_2 de la silice mésoporeuse sol-gel MCM-41 et la SBA-15 ne partent pas du même état initial : la MCM-41 présente un pic initialement situé à 1095 cm^{-1} , alors que celui de la SBA-15 est à 1087 cm^{-1} . Cette différence des états du réseau de SiO_2 initiaux des deux matériaux pourrait partiellement expliquer leurs différentes tenues mécaniques sous irradiation. Celui de la silice dense thermique dans l'article d'Awazu est initialement localisé à 1078 cm^{-1} .

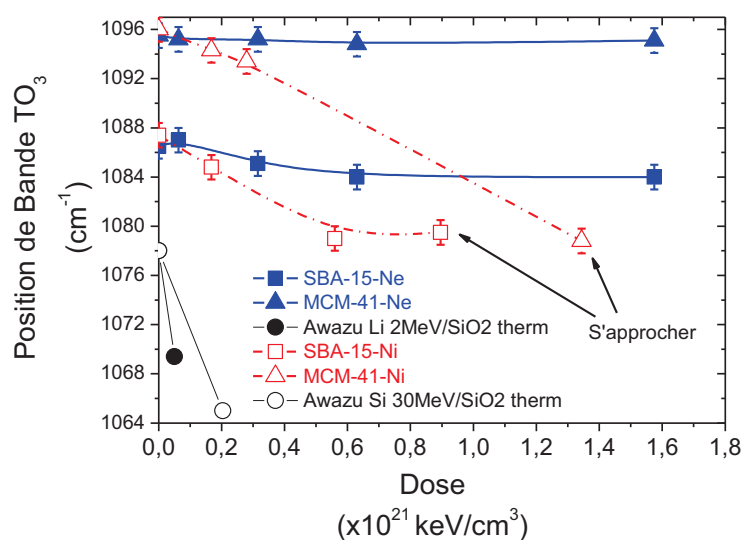


Figure III-18. Déplacement de la position de la bande TO_3 en fonction de la dose. Les résultats sont comparés aux travaux d'Awazu en considérant que les irradiations par des ions Li et Si sont respectivement comparables aux irradiations Ne et Ni. [36]

Les résultats présentés sur la **Figure III-18** montrent que sous irradiation au Ne, le déplacement de la position de bande TO_3 est tellement faible qu'il se distingue difficilement des barres d'erreur. Sous irradiation au Ni, ce déplacement se présente plus significativement (-16 cm^{-1} pour la MCM-41 à $1,4 \times 10^{21} \text{ eV/cm}^3$). Rappelons que Devine a résumé qu'un déplacement de $-35 \sim -40 \text{ cm}^{-1}$ correspond à une densification d'environ 3% pour la silice dense thermique [34]. Si nous supposons que cette relation s'applique aussi aux murs des silices mésoporeuses, la densification de mur est beaucoup plus petite que 3%. Par conséquent, on en conclut que la densification des murs de silice n'est pas un facteur majeur contribuant à l'évolution des structures mésoporeuses.

Lorsque l'on compare la SBA-15 et la MCM-41, on ne trouve pas de différence significative sous irradiation par des ions Ne. Par contre, lorsqu'elles sont irradiées par des ions Ni, les deux

matériaux montrent des évolutions différentes, qui tendent à se rapprocher aux fortes doses. Ces deux points sont indiqués par les flèches sur la **Figure III-18**.

Lorsque l'on compare la silice sol-gel mésoporeuse de nos travaux et la silice thermique des travaux d'Awazu, il semble que le déplacement de bande de cette dernière soit plus important que celui observé dans notre étude. De ce point de vue, la silice sol-gel mésoporeuse semble plus tolérante à l'irradiation en régime électronique, que la silice classique.

IV. Chapitre IV Couches minces de silice mésoporeuse sous irradiations principalement balistiques

Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus sur le comportement de couches minces de silices mésoporeuses soumises à des irradiations ioniques en régime balistique. Bien que l'irradiation de silices mésoporeuses présente un intérêt certain pour des applications dans le domaine du nucléaire, peu d'études font référence au comportement de matériaux mésoporeux sous irradiation et plus particulièrement sous irradiation dans un régime de dépôt d'énergie par processus balistiques. Comme indiqué dans le chapitre I, seules quelques références relatives à l'irradiation balistique de mousses métalliques (or) sont reportées,[50-51] où les auteurs observent la migration de défauts vers la surface des pores et leur annihilation consécutive. Afin d'obtenir principalement des effets balistiques, des irradiations par des ions Au d'énergie comprise entre 0,5 et 12 MeV ont été mises en œuvre sur la ligne JAPET de l'installation JANNuS. Comme le montre **la Figure IV-1**, il est toutefois important de noter que pour des énergies supérieures à 3 MeV, la composante électrique du dépôt devient prépondérante même si la composante balistique reste non négligeable.

Afin d'étudier spécifiquement les effets balistiques, il a été nécessaire de considérer des couches minces car la profondeur de pénétration des ions est très faible pour ce régime d'irradiation. Irradier des couches minces de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur permet donc d'assurer un dépôt d'énergie homogène. Ce point sera abordé plus en détails dans le paragraphe suivant. La synthèse de ces matériaux en couches minces a été présentée au Chapitre II. Deux méthodes de caractérisation ont principalement été utilisées pour suivre l'évolution de la structure mésoporeuse et celle du réseau de silice constituant les murs du matériau : la réflectivité des rayons-X(RRX) et la spectroscopie infrarouge. Ces deux méthodes ont été complétées par des observations par microscopie électronique à balayage (MEB). Des expériences de simulation par dynamique moléculaire ont également été conduites afin de simuler l'effet de processus balistiques sur les silices mésoporeuses (Chapitre V).

1. Conditions expérimentales et limitation.

Une description détaillée des méthodologies adoptées est présentée dans le Chapitre II. Certaines conditions expérimentales spécifiques à ce chapitre sont cependant précisées ci-dessous.

1.1 Echantillons irradiés

Contrairement au cas des irradiations en régime électronique, la profondeur d'implantation ou de pénétration des ions en régime balistique est très faible. C'est pourquoi des couches minces d'épaisseur inférieure à 100 nm ont été considérées pour cette partie. Elles ont été caractérisées par la RRX qui est une technique d'analyse bien adaptée à ces conditions. Quatre types de couches minces mésoporeuses ou non, ont été préparées par voie sol-gel en utilisant la méthode du dip-coating décrite dans le Chapitre II. Les matériaux présentant les structures suivantes ont été étudiés :

- i. Symétrie 2D hexagonale $P6m$ présentant des pores cylindrique de diamètre $\varnothing \sim 4$ nm. (Noté 2D 4 nm).
- ii. Symétrie 3D hexagonale ($P6_3/mmc$) présentant des pores sphérique de diamètre $\varnothing \sim 4$ nm. (Noté 3D 4 nm)
- iii. Symétrie 3D hexagonale ($P6_3/mmc$) présentant des pores sphérique de diamètre $\varnothing \sim 2-3$ nm. (Noté 3D 2nm)
- iv. Silice sol-gel non poreuse. (Noté sol-gel non poreuse)
- v. Silice thermique non poreuse. (Noté thermique non poreuse)

L'épaisseur des couches est comprise entre 60 nm et 90 nm. Comme proposé par Grosso et al. [40] et comme vérifié au Chapitre II, un recuit des couches minces mésoporeuses à 400°C est effectué pour éliminer les tensioactifs résiduels et obtenir des structures mésoporeuses stables pour l'irradiation.

Des silices mésoporeuses de structure 2D 4 nm ainsi que les silices non poreuses ont parallèlement subi des recuits à des températures variables, 300°C, 500°C, 600°C, 800°C et 900°C afin d'étudier l'effet thermique sur la densification de la structure, et ainsi dé-corréler les conséquences d'un recuit de celles de l'irradiation. Dans tout le reste du chapitre, lorsque la température de recuit n'est pas mentionnée, les échantillons ont été recuits à 400°C.

Des couches de silices élaborées par oxydation des wafers de silicium à 1000°C pendant 2h sous atmosphère ont également été préparées. Ces couches non poreuses, dites thermiques dans la suite de cette étude, ont été irradiées à titre de comparaison car elles sont similaires à celles qui sont classiquement étudiées dans les études d'irradiation [34], [36] [66], [93]. Leur épaisseur est d'environ 100 nm.

1.2 Conditions d'irradiation

Les échantillons ont été irradiés avec les ions Au d'énergie comprise entre 0,5 MeV et 12 MeV sur la ligne JAPET à l'installation JANNUS (CEA Saclay). Le support d'échantillon a été refroidi à 25°C pendant l'irradiation. Les caractéristiques des faisceaux utilisés sont présentées dans le **Tableau IV-1** et sur la **Figure IV-1** Error! Reference source not found. (Calcul TRIM 2013).

Tableau IV-1. Pouvoirs d'arrêt électronique, balistique, total des particules d'or incidentes à l'entrée et à la sortie des différentes couches minces de silice. Dommage élémentaire dans ces matériaux, exprimé en dpa pour une fluence de 10^{14} cm^{-2} .

Energie d'ion	Type d'échantillon	dE/dx Elec Entrée	dE/dx Elec Sortie	dE/dx Nucl Entrée	dE/dx Nucl Sortie	dE/dx Total moyen	dpa à fluence $1 \times 10^{14} / \text{cm}^2$
	2D 4nm sol-gel 400°C	1,0	0,70	3,1	3,0	3,9	0,33
Au 0,5MeV	2D 4nm recuit sous différentes température jusqu'à 800°C	1,0	0,70	3,1	3,0	3,9	0,33
	3D 4nm	1,0	0,80	3,1	3,0	3,9	0,33
	3D 2nm	1,0	0,65	3,1	2,9	3,8	0,39
	Non poreuse sol-gel 400°C	1,0	0,65	3,1	2,9	3,8	0,54
	Non poreuse sol-gel 600°C	1,0	0,65	3,1	2,9	3,8	0,54
	Non poreuse sol-gel 800°C	1,0	0,60	3,1	2,8	3,8	0,54
	Non poreuse thermique 1000°C	1,0	0,50	3,1	2,7	3,7	0,54
Au 3MeV	2D 4nm	1,8	1,8	2,1	2,1	3,9	0,18
	Non poreuse sol-gel 400°C	1,8	1,8	2,1	2,1	3,9	0,18
Au 7MeV	2D 4nm	2,4	2,4	1,5	1,5	3,9	0,099
	Non poreuse sol-gel 400°C	2,4	2,4	1,5	1,5	3,9	0,099
Au 12MeV	2D 4nm	2,7	2,7	1,1	1,1	3,8	0,081
	Non poreuse sol-gel 400°C	2,7	2,7	1,1	1,1	3,8	0,081

On observe qu'avec des ions Au à 0,5 MeV, il reste une part non-négligeable d'effet électronique ($dE/dx_{(élec.)} \sim 1 \text{ keV/nm}$). Des énergies plus purement balistiques sont difficiles à obtenir. D'une part, l'installation JANNUS ne permet pas de produire un faisceau d'Au avec une énergie inférieure à 0,5 MeV, et de plus il est possible de montrer qu'une diminution d'énergie des ions Au jusqu'à 0,1 MeV (qui est la valeur minimale permettant de traverser de manière homogène une couche de silice mésoporeuse de 100 nm d'épaisseur) ne modifierait pas sensiblement les valeurs des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire. Ces conditions apparaissent donc comme un bon compromis.

Lorsque l'énergie des ions Au est augmentée jusqu'à 12 MeV, on observe une diminution du pouvoir d'arrêt balistique des ions de 3,0 keV/nm à 1,1 keV/nm. En contrepartie, le pouvoir d'arrêt électronique augmente fortement. Cet effet secondaire important sera pris en considération lors du traitement des résultats, car outre la valeur absolue du pouvoir d'arrêt, le rapport des pouvoirs d'arrêt balistique et électronique est un paramètre important pour le comportement des matériaux comme cela a été observé dans la littérature sur la silice [66], [93] et sur d'autres oxydes (monazite).[94], [95]

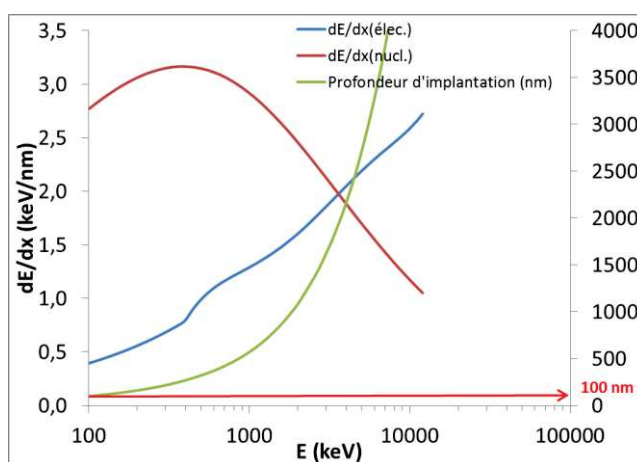


Figure IV-1. Pouvoirs d'arrêt électronique et balistique et profondeur d'implantation en fonction de l'énergie des ions Au incidents (calcul TRIM 2013) :

On rappelle ici que pour le calcul des pouvoirs d'arrêt, la densité de la silice a été prise égale à $2,2 \text{ g/cm}^3$ (densité de la silice classique qui correspond à la densité des murs de silice mésoporeuse). Dans le calcul, l'épaisseur de matériaux considérée est celle qu'aurait la couche mésoporeuse si elle était complètement compactée (épaisseur équivalente). Les pouvoirs d'arrêt à l'entrée et à la sortie de la couche sont indiqués dans le **Tableau IV-1**. On observe que pour les ions Au 0,5 MeV, le pouvoir d'arrêt balistique est presque homogène sur toute l'épaisseur des échantillons, alors que le pouvoir d'arrêt électronique évolue légèrement. Pour l'énergie la plus élevée, l'homogénéité est renforcée. On peut également observer que le pouvoir d'arrêt total des ions Au est proche de 3,9 keV/nm quel que soit l'énergie de l'ion.

Dans la dernière colonne du **Tableau IV-1**, le nombre de déplacement par atome (dpa) est indiqué à la fluence 1×10^{14} qui correspond à une fluence régulièrement appliquée dans notre étude. Le flux du faisceau d'ion a été fixé à $1 \times 10^{11} \text{ ion/cm}^2$ pour toutes les irradiations, exceptées dans le cas des irradiations par des ions Au 12 MeV, pour lesquelles il a été doublé et triplé afin d'étudier un éventuel effet d'échauffement induit par le flux.

1.3 Limitation des méthodes mises en œuvre

1.3.1 Problème de « perte de masse » et influence de l'humidité ambiante pendant la mesure

Dans la partie d'élaboration des échantillons du Chapitre II, la question de la « perte de masse », a été posée. Nous rappelons que la « masse » a été définie dans cette étude par le produit épaisseur $\times$ densité, équivalente à une masse par unité de surface. Les couches minces étant homogènes sur des grandes surfaces, on peut considérer que ce produit est représentatif de l'évolution de la masse dans toute la couche. « La perte de masse » estimée pour les silices mésoporeuses (2D 4 nm) et non poreuses irradiées par des ions Au à 0,5 MeV est tracée dans la **Figure IV-2**.

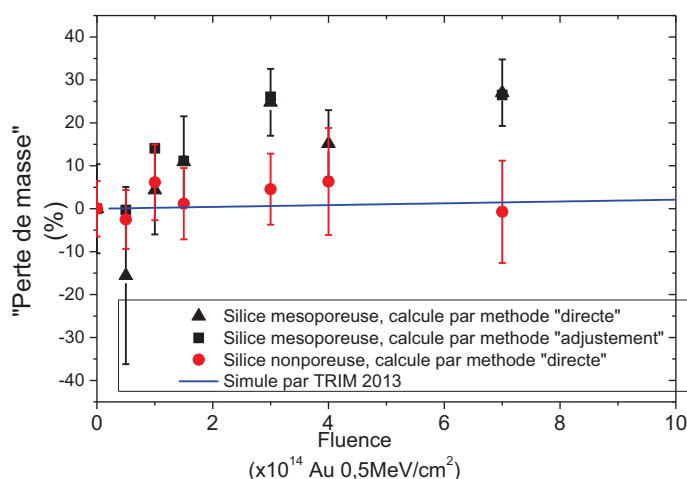


Figure IV-2. « Perte de masse » des couches 2D 4nm et des couches non poreuses sol-gel sous irradiation Au 0,5 MeV. Rectangle : perte de masse de 2D 4nm calculée par méthode angle critique et frange Kiessig directes sur les courbes de réflectivité. Triangle : perte de masse de mésoporeuse calculée en intégrant le profil de densité par la méthode d'ajustement issue des travaux de Gibaud. Cercle : perte de masse de non poreuse calculée par méthode angle critique et frange de Kiessig directes sur les courbes de réflectivité. La droite bleue est l'estimation du nombre d'atomes éjectés vers le substrat de Si (calcul TRIM 2013).

La **Figure IV-2**, montre que la couche non poreuse « perd moins de masse » sous irradiation que la couche mésoporeuse. Plusieurs hypothèses, que nous allons détailler, peuvent être émises pour expliquer ce résultat.

La première hypothèse qui vient à l'esprit, concerne un phénomène de radiolyse différenciée qui pourrait être opérant. Or, les échantillons ont tous été recuits à 400°C avant l'irradiation ce qui implique l'élimination de la quasi-totalité des tensioactifs résiduels ainsi des groupements Si-OH non-réticulés. Cet effet ne doit donc pas contribuer significativement à l'évolution présentée.

Une deuxième hypothèse envisagée concerne un effet « d'étalement » de la couche irradiée (hammering) induit par l'irradiation [96]. Cependant cet effet est efficient sur l'échantillon de grand rapport profondeur/surface, ce qui n'est pas le cas dans cette étude. En conséquence, on considérera que cet effet est négligeable sur les couches minces déposées sur substrat de silicium.

La troisième hypothèse envisagée, consiste à considérer que les atomes dans la couche de silice sont déplacés par les ions incidents et s'implantent dans le substrat par chocs élastiques. Ce phénomène a été quantifié avec le logiciel TRIM 2013. La géométrie initiale considérée est constituée d'une couche de silice ayant une épaisseur équivalente à la couche mésoporeuse et d'une couche de substrat de silicium profonde. La distribution des atomes de Si et d'O présentée sur la **Figure IV-3** montre que seulement une petite fraction d'atomes (2% à 1×10^{15} Au/cm²) sont concernés, alors que la « perte de masse » estimée expérimentalement pour les couches mésoporeuses irradiées atteint 10 à 20% .

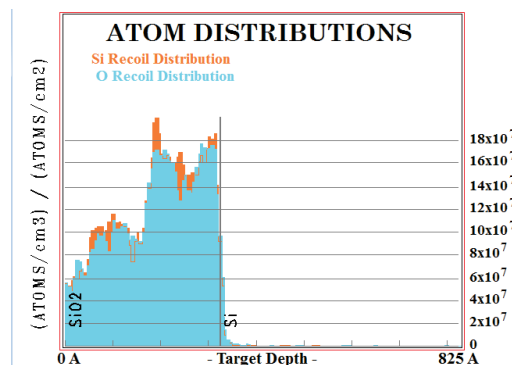


Figure IV-3. Distribution des atomes de silice déplacés par des ions Au 0,5MeV. La couche de silice se situe à gauche, le substrat se situe à droite.

Finalement, l'hypothèse qui paraît la plus vraisemblable est liée à la structure mésoporeuse de la silice. Dourdain et al. ont mis en évidence par des mesures de RRX que la quantité d'eau adsorbée à l'ambiante pouvait être supérieure à 40% .^[67] Or, au cours de ces travaux, l'atmosphère n'était pas contrôlée pendant la mesure de RRX, ce qui permet d'envisager que la quantité d'eau adsorbée pouvait atteindre la valeur de 40% . Les résultats montrent que l'irradiation modifie fortement la densité relative des couches mésoporeuses, ce qui induit une forte variation du volume poreux. En conséquence, ce phénomène impactera plus fortement la perte de masse³ des matériaux poreux irradiée en comparaison avec celle des matériaux non poreux qui ne présentent qu'une très faible porosité.

1.3.2 Comparaison des irradiations effectuées lors de deux campagnes (2015 et 2016)

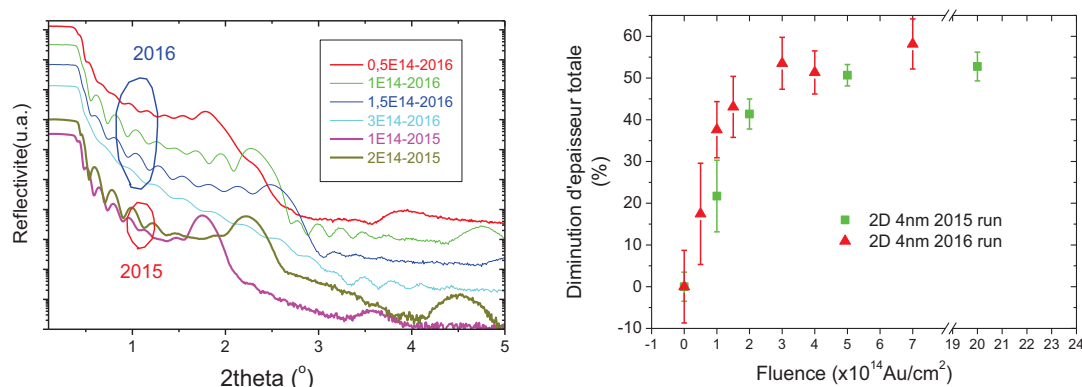


Figure IV-4. Gauche : Courbes de RRX des séries d'échantillons irradiés en 2015 et 2016 par des ions Au 0,5MeV. Droite : Épaisseur totale calculée à partir des franges de Kiessig.

³ Pour rappel, « la perte de masse » est définie par l'expression

$$-m\% = \frac{m_{irr} - m_{non-irr}}{m_{non-irr}} \times 100\% \text{ avec } m = e \times \rho$$

m – quantité de matière.

e – épaisseur totale de couche.

ρ – densité globale de couche.

Afin d'estimer la reproductibilité de notre méthodologie, des irradiations à l'Au 0,5MeV ont été effectuées sur le même type de matériau (2D 4nm) lors de deux campagnes d'irradiation différentes en 2015 et en 2016. La **Figure IV-4** montre les courbes de réflectivité ainsi que les épaisseurs totale des couches correspondantes. On observe de légers décalages entre les mesures obtenues en 2015 et en 2016 : à 1×10^{14} et à 2×10^{14} Au/cm², l'échantillon de 2015 apparaît moins endommagé que celui de 2016. Cependant, après traitement de ces courbes les épaisseurs et les densités des couches obtenues présentent une dispersion qui reste dans les barres d'erreur des mesures. Ce léger décalage peut avoir plusieurs origines : l'état de polycondensation du réseau de silice dépend du temps de vieillissement des couches, des conditions d'humidité et de température ambiantes dans lesquelles elles ont été conservées.

1.3.3 Stabilité des structures après irradiation

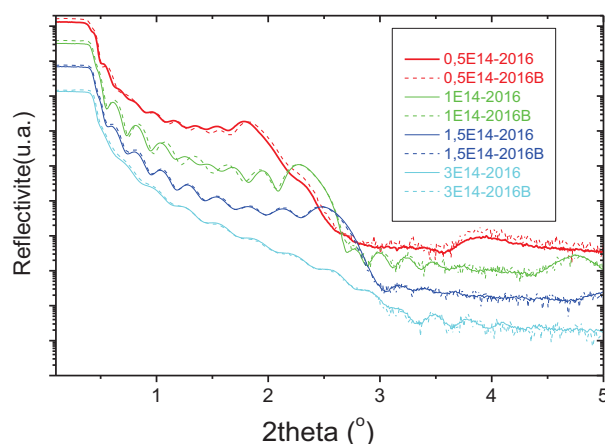


Figure IV-5. Comparaison des mesures de RRX effectuée à un mois d'intervalle.

Bien qu'elles soient conservées en boîte à gant, les couches mésoporeuses subissent des cycles d'adsorption-désorption d'eau lorsqu'elles sont manipulées sous humidité ambiante. Ces cycles impliquant des contraintes de pression très forte dans les pores nanométrique [97] peuvent induire des cycles gonflement/compaction des pores pouvant entraîner un début d'endommagement. Ce phénomène pourrait encore être accentué dans le cas des échantillons irradiés. Des mesures de RRX ont été effectuées sur des échantillons immédiatement après l'irradiation (2016/ligne solide), puis 1 mois après l'irradiation (2016B/ligne pointillée) (voir la **Figure IV-5**). Il apparaît que les résultats des deux mesures sont très similaires, ce qui confirme la stabilité des couches poreuses après l'irradiation.

1.3.4 Etude de l'effet du flux d'irradiation

Un autre problème parasite de l'étude des effets d'irradiation peut venir de l'effet thermique macroscopique lié au flux (ou débit de dose) appliqué. L'étude de cet effet sera complétée par des recuits thermiques purs dans un paragraphe suivant, avec une démarche similaire à ce qui a été fait pour les couches épaisses sous irradiations de haute énergie. Cet éventuel effet thermique du au flux appliqué peut être lié au phénomène de recuit des défauts, notamment au cas où le temps caractéristique d'auto-recuit de certains défauts est plus court que le temps caractéristique entre deux passages d'ions dans la même zone. Cette question s'inspire en effet des récents travaux sur l'irradiation de mousses métalliques [51] (Chapitre I, partie bibliographie). Le modèle Marples [37] appliqué sur les résultats pourrait aussi prendre en compte ce terme de recuit des défauts. Cependant, l'incertitude obtenue dans l'application du Modèle Marples ne permet pas une telle approche.

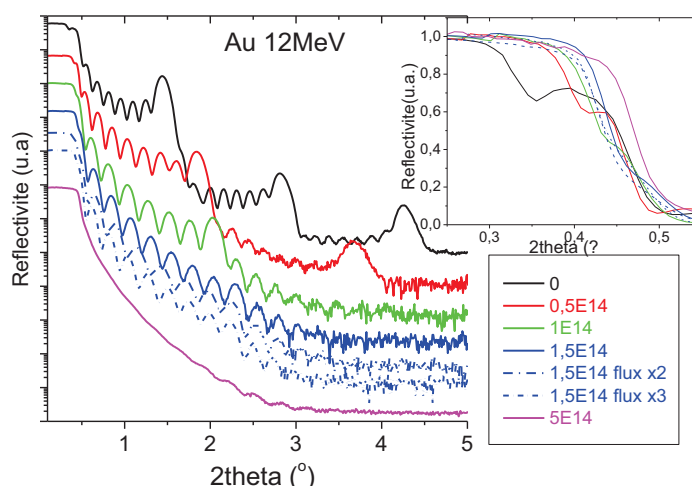


Figure IV-6. Courbes de RRX des couches 2D 4nm sous irradiation Au 12MeV. Le flux normal est 10^{11} ion/cm².s. Il est doublé et triplé pour la fluence $1,5 \times 10^{14}$ ion/cm².

Afin d'estimer l'importance de cet effet thermique, le flux a été doublé et triplé pour la fluence $1,5 \times 10^{14}$ Au 12MeV/cm². Les courbes de réflectivité correspondantes sont présentées à la **Figure IV-6 (lignes bleues continue et pointillées)**. Les courbes obtenues sont pratiquement identiques, en termes de largeur et amplitude des franges de Kiessig, d'intensité du pic de Bragg et de déplacement de l'angle critique. Il serait toutefois intéressant d'étudier cet effet avec des flux plus élevés, lors de prochaines campagnes d'irradiation, pour vérifier la validité de ce résultat pour un domaine de conditions expérimentales élargi.

2. Evolution de la structure mésoporeuse sous irradiations principalement balistiques

Comme nous l'avons déjà dit la RRX est la technique principale qui a été utilisée pour étudier l'évolution de la structure des couches minces de silice mésoporeuse sous l'effet de l'irradiation par des ions Au, c'est-à-dire dans des conditions pour lesquelles les processus balistiques sont prépondérants. L'évolution de la structure 2D hexagonale 4nm a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres liés aux conditions d'irradiation : la fluence, et l'énergie des ions (dE/dX(bal.)). En parallèle, ces irradiations ont également été mises en œuvre sur des couches de silice non poreuse (sol-gel et thermique). Par ailleurs, l'effet de la morphologie des pores de la silice mésoporeuse est un autre paramètre qui a été investigué. Les résultats obtenus sont présentés dans les paragraphes qui suivent.

2.1 Influence de la fluence

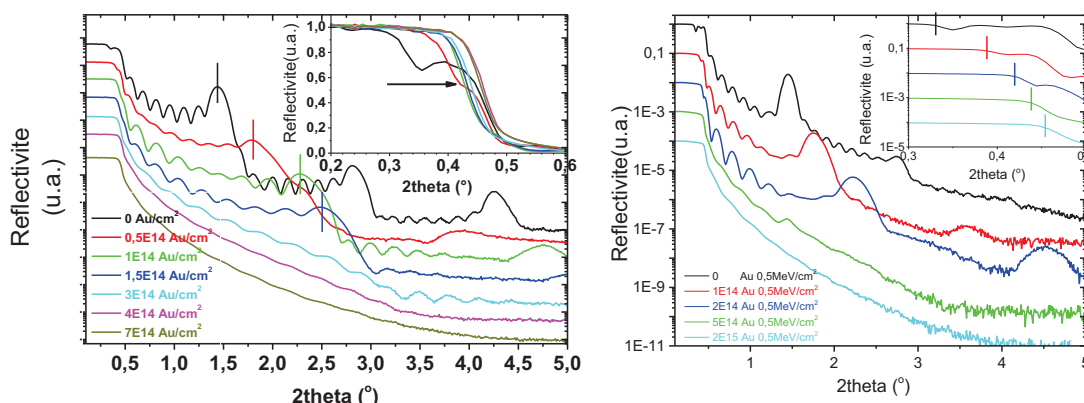


Figure IV-7. Gauche : courbes de RRX des couches 2D 4nm sous irradiation Au 0,5MeV de série 2016. Droite : courbes de RRX des couches 2D 4nm sous irradiation Au 0,5MeV de série 2015.

Globalement une première analyse semi-quantitative des mesures permet d'aboutir aux conclusions suivantes :

i). L'évolution la plus caractéristique est le déplacement des pics de Bragg vers les angles plus élevés lorsque la fluence augmente. Cela signifie que l'épaisseur des « bicouches » des mésopores diminue. Ce déplacement est accompagné d'un élargissement du pic et d'une diminution de son intensité jusqu'à sa disparition complète à 3×10^{14} Au 0,5MeV/cm². Ceci indique que l'organisation des mésopores est perdue et que la structure poreuse s'est amorphisée. Ces résultats sont cohérents avec les observations faites par microscopie électronique à balayage (**Figure IV-8**). Sur les clichés MEB, on observe que les pores sont successivement déformés et écrasés.

ii). Les franges de Kiessig s'élargissent en fonction de la fluence. Ceci signifie que l'épaisseur totale des couches diminue, ce qui est cohérent avec le résultat précédent. Comme pour les pics de Bragg, cet élargissement des franges de Kiessig est accompagné d'une diminution d'amplitude qui est le résultat de plusieurs facteurs. Le contraste de densité entre la couche mésoporeuse et substrat tend à diminuer. La rugosité d'interface entre ces couches peut également influencer l'amplitude de ces franges de Kiessig. Notons que la rugosité de la surface entre la couche et l'air n'impacte que la décroissance générale de la réflectivité mais non pas les franges de Kiessig. Des paramètres plus précis nécessitent un ajustement théorique, telle que le « traitement de Gibaud », qui sera discuté par la suite.

iii). Le nombre de franges de Kiessig N entre deux pics de Bragg ou entre le premier pic de Bragg et la chute de réflexion permet d'estimer le nombre de « bicouches ». En première estimation, il est souvent approximé à $N+2$. Avant l'irradiation, ce nombre est égal à 9 et reste constant jusqu'à la disparition du pic de Bragg. Par conséquent, le nombre de « bicouches » reste constant sous irradiation, ce qui confirme que la couche n'a pas été pulvérisée par le faisceau d'ion. Cette conclusion est cohérente avec les ajustements présentés par la suite.

iv) Dans l'encart en haut à droite de la **Figure IV-7** nous avons représenté le zoom des plateaux de réflexion totale. Pour l'échantillon non-irradié, la première chute est due à la couche mésoporeuse alors que la deuxième correspond au substrat de silicium. Sous irradiation, la première chute se déplace vers les grands angles jusqu'à ce qu'elle fusionne avec celle du substrat, ce qui signifie que la couche s'est densifiée. Contrairement à ce qui a été observé sur les couches sous irradiation Xe (condition trace, Chapitre III), cet angle se déplace de façon monotone.

Les clichés MEB complétant les mesures XRX sont présentés sur la **Figure IV-8**. Avant l'irradiation, les pores sont bien visibles et organisés. Notons que le MEB est une technique complémentaire parce que l'influence du clivage sur la structure apparente de la section n'est pas bien reproductible (mesure destructive) et que le MEB est une mesure locale. Toutefois, le MEB est une mesure très directe. On observe que sous irradiation, les pores sont déformés en perdant leur organisation. A 5×10^{14} Au $0,5 \text{ MeV/cm}^2$, lorsque la couche est presque complètement compactée, il n'est plus possible de distinguer les pores. Cela est cohérent avec la perte totale du pic de Bragg sur la courbe RRX. Il est également intéressant de remarquer que la texture de la surface sous forme d'empreinte digitale reste bien visible même sous les fluences élevées.

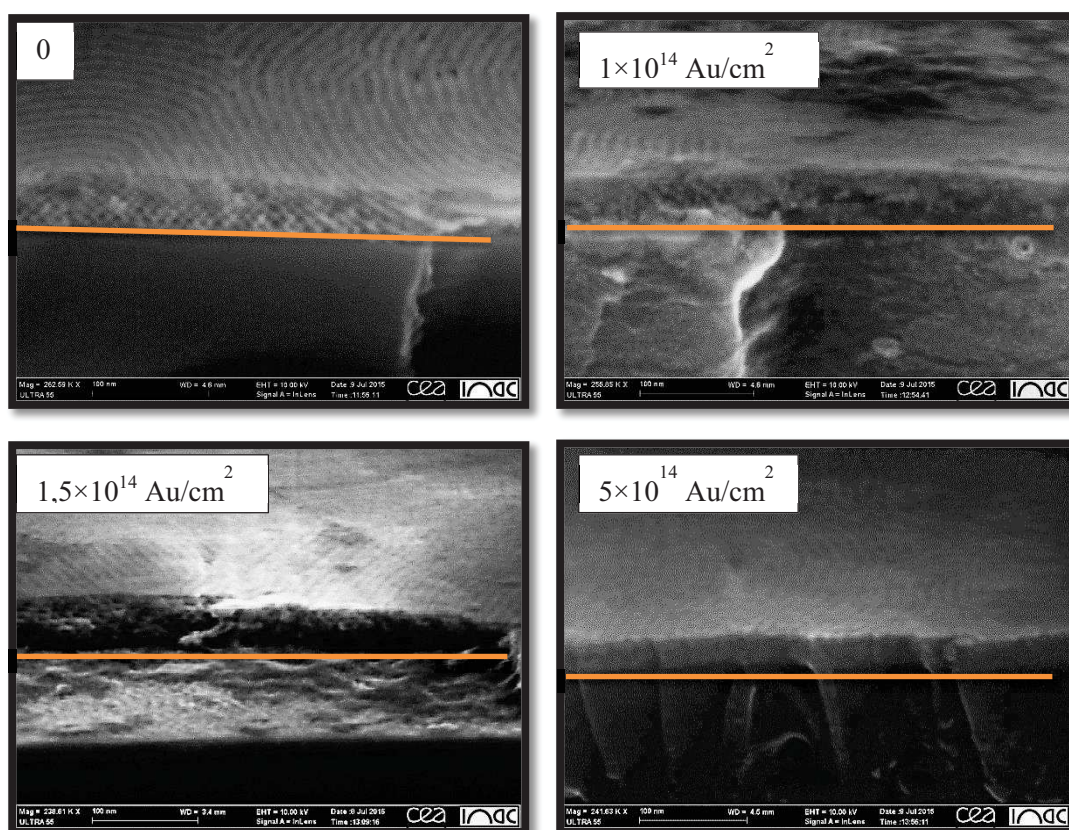


Figure IV-8. Clichés MEB des couches minces non-irradiée et irradiées à l'Au 0,5MeV. Le trait orange aide à délimiter la couche et le substrat de wSi.

Après la description des courbes brutes de RRX et des clichés MEB correspondants, un ajustement basé utilisant le programme reflex20 développé par Gibaud [80] a été effectué afin d'affiner le suivi de l'évolution structurale.

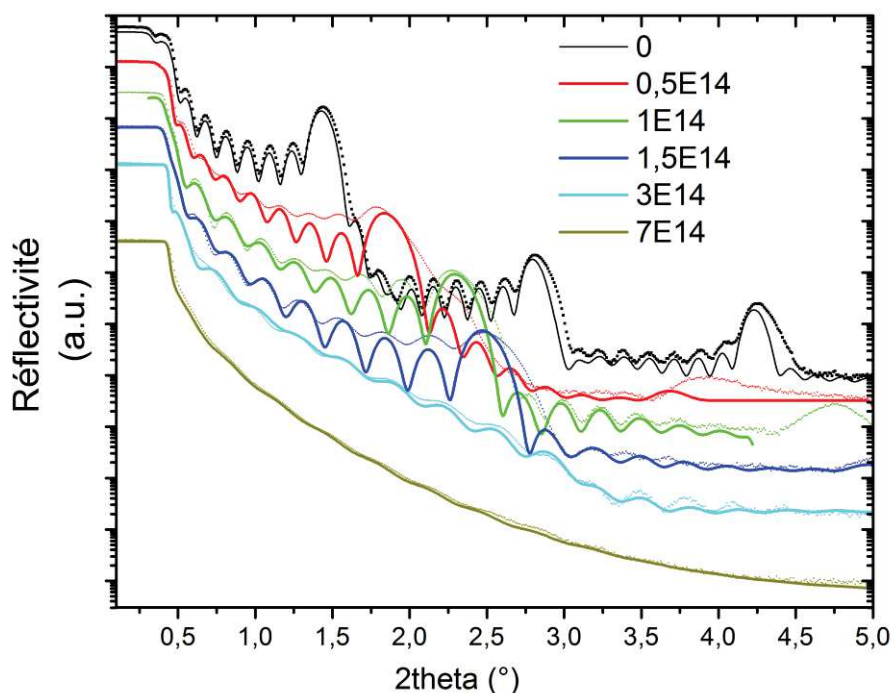


Figure IV-9. Ajustement (fitting) par la méthode Gibaud des courbes de RRR des couches 2D 4nm sous irradiation Au 0,5MeV. Les points sont les résultats expérimentaux. Les lignes continues sont les ajustements. Les courbes ajustées sont abaissées légèrement et volontairement pour mieux distinguer l'expérience et l'ajustement. L'unité de fluence est Au/cm².

Pour les fluences peu élevées, l'ajustement permet de bien reproduire les mesures expérimentales : les franges de Kiessig et la décroissance générale de la réflectivité sont bien reproduites. Cependant au voisinage des pics de Bragg ce traitement est moins efficace. Ceci peut être dû au fait que le traitement est basé sur une représentation homogène de la structure de la silice mésoporeuses alors dans l'expérience, l'endommagement apparaît parfois localisé. Par conséquent, tous les pores ne reçoivent pas le même endommagement. La structure organisée se désorganise de façon hétérogène ce qui rend difficile la simulation de la structure moyenne de la couche faite par le programme reflex20, notamment pour l'effet d'élargissement des pics de Bragg.

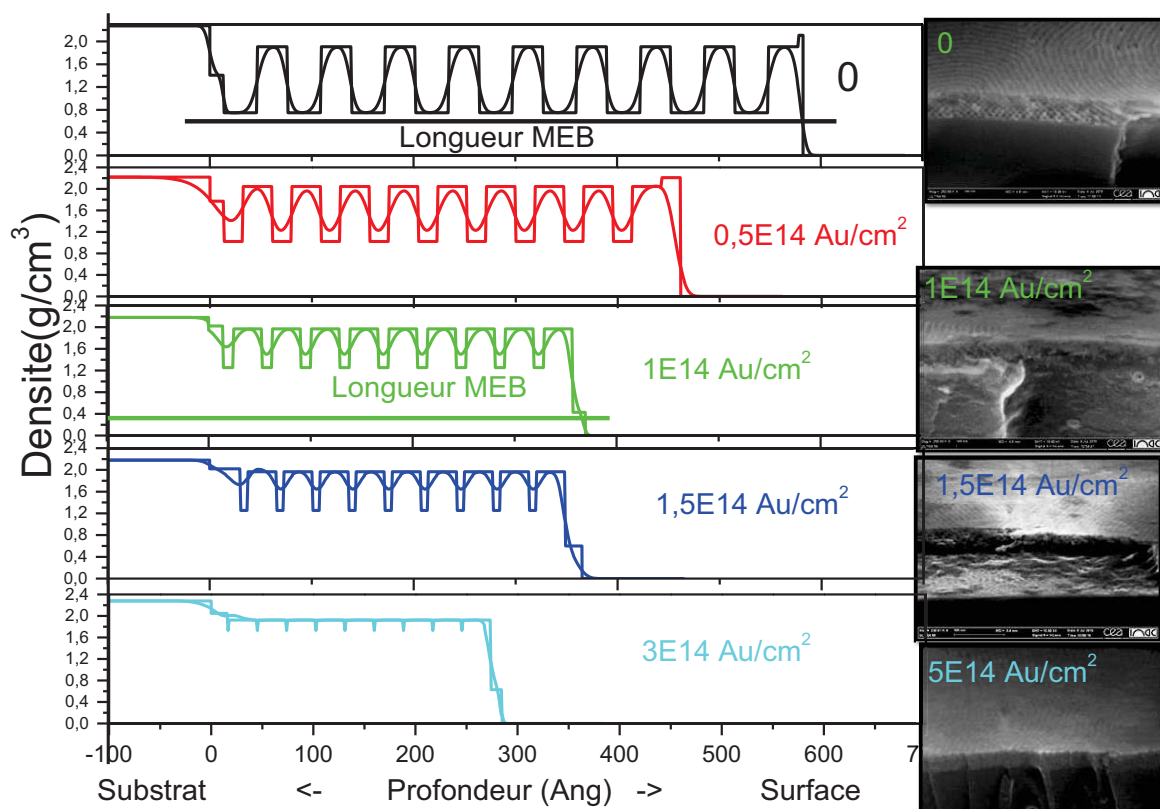


Figure IV-10. Profil de densité de l'ajustement, sans et avec rugosité, des courbes de RRX des couches 2D 4nm sous irradiation Au 0,5MeV. Le wafer de silicium se situe à gauche (profondeur <0). La surface couche/air se situe à droite.

A partir du programme reflex20, le profil de densité des couches a été calculé (**Figure IV-10**). Sur la figure, les profils sans et avec rugosité sont montrés simultanément. Il a ici encore été considéré que la structure poreuse s'écrase de manière homogène.

(i) On observe que les pores s'écrasent progressivement lorsque la fluence augmente. A 3×10^{14} Au/cm², la couche est presque complètement densifiée.

(ii) On observe également que le nombre de « bicouches » reste constant et égal à 9 ce qui est cohérent avec l'estimation faite à partir du nombre de franges de Kiessig qui indique qu'aucune bicouche n'est pulvérisée par l'irradiation.

iii) Il semble aussi que la première couche des pores, au-dessus du substrat (couche interfaciale), soit moins écrasée que les autres. La contrainte imposée par le substrat qui viendrait maintenir la couche par épitaxie pourrait expliquer cette différence.

(iv) L'épaisseur obtenue par le MEB pour les échantillons non-irradié et 1×10^{14} Au/cm² (**Figure IV-10**), est en accord avec la mesure de RRX. Compte tenu des limitations du MEB discutés dans 2.1, l'épaisseur obtenue par la RRX est plus précise.

2.2 Influence du recuit de la structure

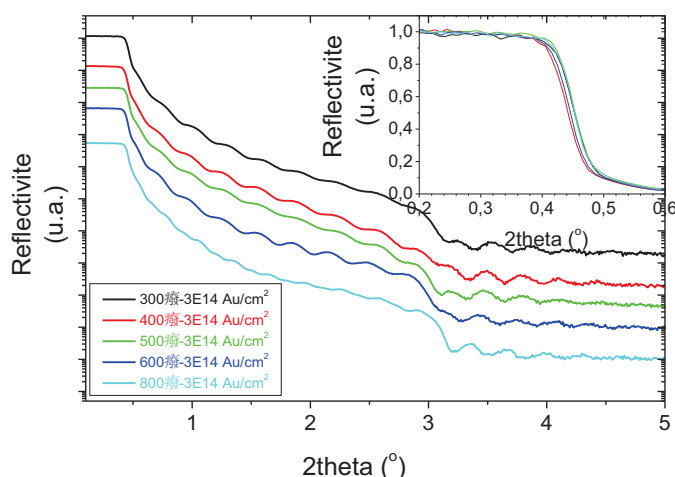


Figure IV-11. Courbes de RRR des couches 2D 4nm recuites à différentes températures et irradiées à 3×10^{14} Au 0,5MeV/cm².

Après avoir examiné l'influence de la fluence, l'effet du recuit préalable des échantillons sur l'endommagement a été examiné. Cette étude est particulièrement importante pour comparer les écarts éventuellement observés entre des silices thermiques et les silices sol-gel.

Les échantillons recuits aux différentes températures ont été ensuite irradiés avec de l'Au 0,5MeV à une fluence de 3×10^{14} ion/cm². La **Figure IV-11** montre les courbes de RRR correspondantes. Il apparaît que la forme des courbes est très similaire. Le pic de Bragg résiduel vers 3°, l'angle critique, les franges de Kiessig ainsi que la diminution de l'intensité sont tous très comparables.

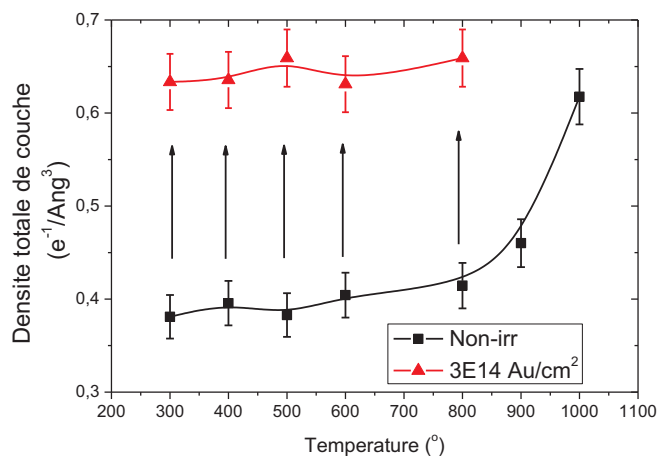


Figure IV-12. Densité totale des couches 2D 4nm recuite sous différentes températures avant et après irradiation à 3×10^{14} Au 0,5MeV/cm².

L'évolution des densités moyennes calculées à partir des résultats présentés sur la **Figure IV-11** et les données des échantillons non-irradiés recuits à des températures variées sont synthétisées dans la **Figure IV-12**. Comme attendu, la densité d'une couche recuite non irradiée augmente en fonction de la température, tandis qu'après irradiation l'effet de toutes les températures est linéaire. Nous pouvons en conclure qu'une irradiation à 3×10^{14} Au 0,5MeV/cm² conduit à une structure mésoporeuse qui est identique quelle que soit la température de recuit initial des échantillons.

2.3 Influence de l'énergie de l'ion

Les irradiations avec des ions Au d'énergie 0,5-3-7-12 MeV ont été mises en œuvre afin d'évaluer l'influence du pouvoir d'arrêt balistique sur l'endommagement des matériaux. Comme indiqué sur le **Tableau IV-1**, ces ions induisent un pouvoir d'arrêt total très similaire mais le rapport balistique/électronique varie. En conséquence on ne peut pas simplement parler d'effet balistique. Nous reviendrons sur ce point dans le Chapitre VI.

Toulemonde et al. ont irradiés une série de silice vitreuse classique (thermique) avec les ions d'Au d'énergie variant entre 0,3 à 80 MeV. [66, 93] Ils ont caractérisé les matériaux par spectroscopie infrarouge et SAXS et ont tracé la section efficace d'endommagement en fonction de l'énergie de l'ion pour l'étude de synergie entre dépôt électronique et dépôt nucléaire. Inspirés par leurs travaux, nous avons étudié des effets semblables pour la silice mésoporeuse.

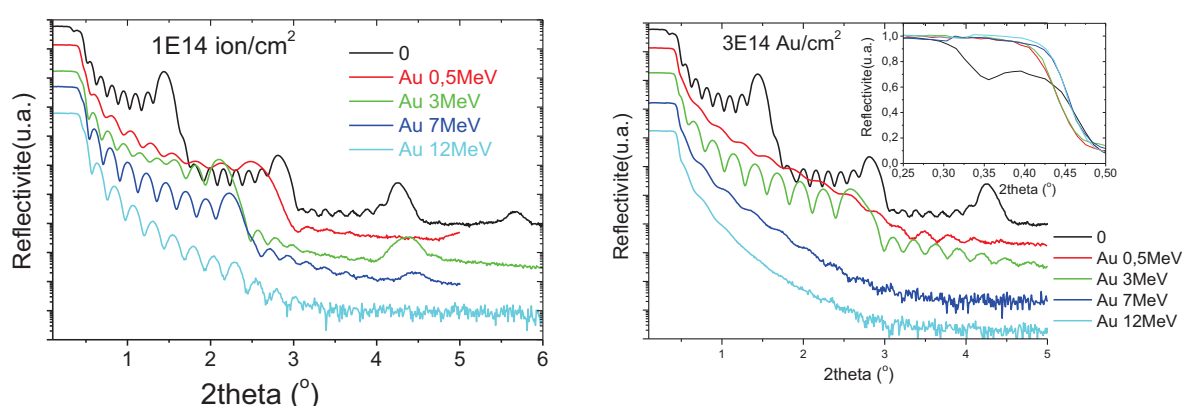


Figure IV-13. Courbes de RRX des couches 2D 4nm sous irradiation Au 0,5-3-7-12MeV. Gauche : pour une fluence $1,5 \times 10^{14}$ Au/cm², Droite : pour une 3×10^{14} Au/cm² (Droite).

Les courbes de RRX en fonction de l'énergie des ions Au, pour les fluences, $1,5 \times 10^{14}$ Au/cm² (Gauche) et 3×10^{14} Au/cm² (Droite) sont présentées sur la **Figure IV-13**.

A la fluence de $1,5 \times 10^{14}$ Au/cm², on observe que le pic de Bragg après irradiation par des ions Au 0,5MeV se déplace vers les grands angles et qu'il est plus large que celui observé sur les échantillons irradiés par des ions Au 3MeV et Au 7MeV. Lorsque l'énergie de l'ion augmente jusqu'à Au 12 MeV, le pic de Bragg disparaît complètement. La valeur de l'angle critique pour les énergies Au 0,5 MeV et Au 12MeV est plus élevée ce qui indique que la couche s'est densifiée. Cela est cohérent avec l'évolution observée pour les pics de Bragg.

Pour la fluence de 3×10^{14} Au/cm², seul le pic de Bragg des irradiations par des ions Au 3MeV est conservé, et on peut également observer les franges de Kiessig. Pour des énergies Au 0,5-7-12 MeV, les franges de Kiessig sont difficilement observables. La même tendance que celle indiquée pour la fluence $1,5 \times 10^{14}$ est observée pour l'angle critique qui est plus élevé pour les irradiations aux ions Au 0,5 MeV et 12MeV.

Tous ces résultats montrent que l'endommagement est plus important avec les ions Au d'énergie 0,5 et 12 MeV comparativement aux ions Au d'énergie 3 et 7MeV.

A partir de ces résultats on a pu obtenir l'évolution de la densité et l'épaisseur des couches en fonction de l'énergie des ions (voir **Figure IV-14**).

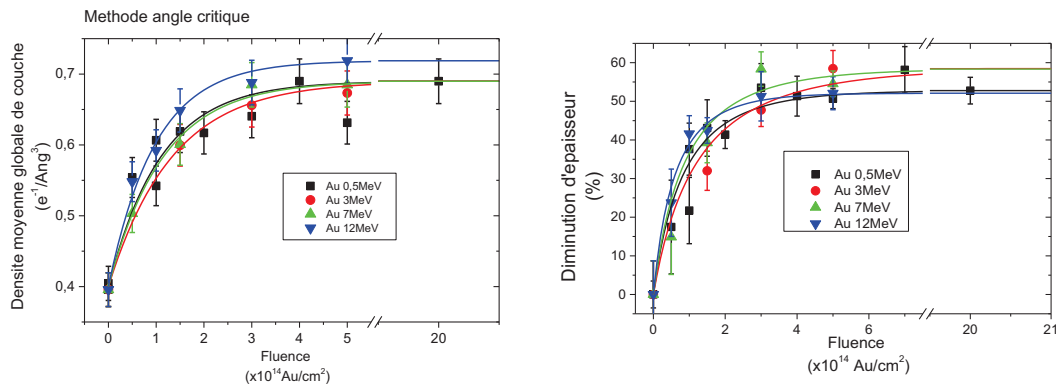


Figure IV-14. Gauche : densité moyenne globale des couches après irradiation Au 0,5-3-7-12 MeV, déterminée par la méthode de l'angle critique. Droite : diminution d'épaisseur totale des couches après irradiation Au 0,5-3-7-12 MeV, déterminée par la méthode « franges de Kiessig ».

Sur les **Figure IV-15 a, b et c**, sont présentés les clichés MEB après irradiation Au 0,5-7-12 MeV à la fluence de $1,5 \times 10^{14}$ Au/cm². Il est difficile de déterminer quelle couche est la plus endommagée en observant la section clivée. Mais il semble que la texture en forme d'empreinte digitale sur la surface est moins nette après irradiation Au 12MeV. En plus après irradiation Au 7MeV, il apparaît des creux à la surface des échantillons qui sont probablement le signe des traces. Sous irradiation Au 12MeV, ces creux sont plus nombreux. Lorsque la fluence Au 12MeV augmente à 5×10^{14} /cm², les signes des traces sont encore plus évidents. Il a été montré dans le **Tableau IV-1** que cette condition, Au 12MeV induit un dE/dx $\sim 2,7$ keV/nm qui est voisin du seuil de la formation des traces dans la silice dense (2-4 keV/nm).

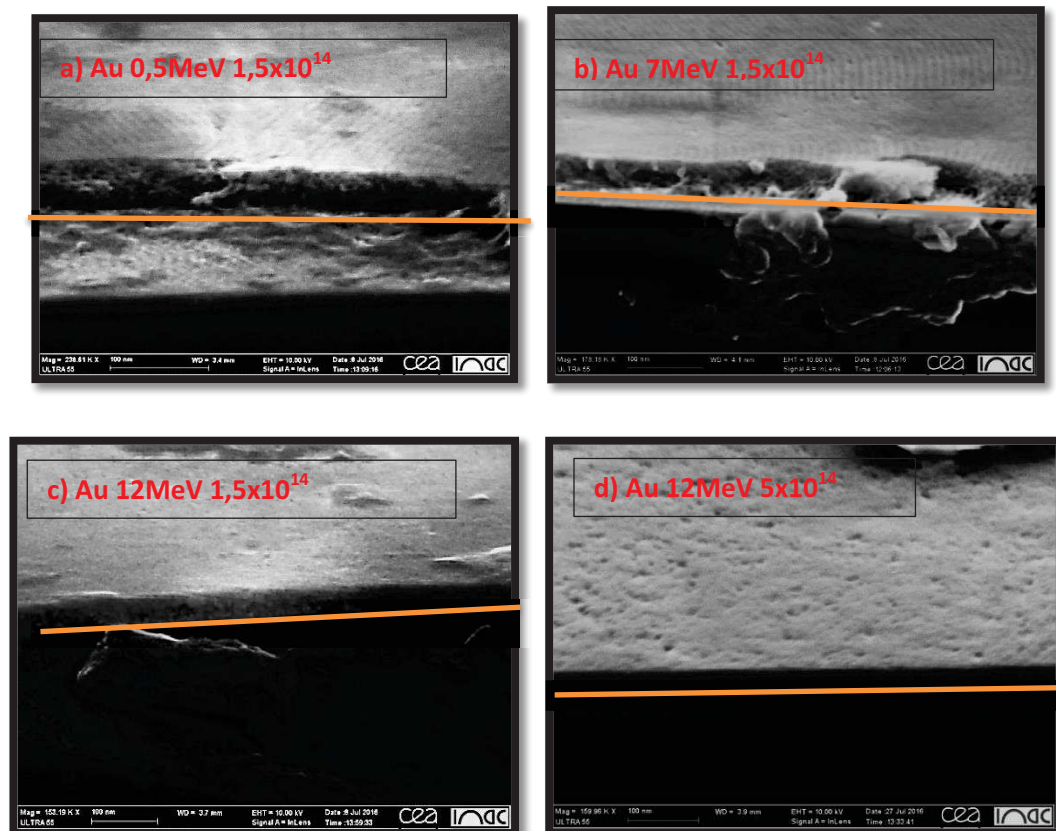


Figure IV-15.. Cliché MEB des couches sous irradiation Au 0,5-7-12 MeV. La fluence de (a), (b) et (c) est fixée à $1,5 \times 10^{14}$ Au/cm². La fluence de (d) est 5×10^{14} /cm². Le trait orange aide à délimiter la couche et le substrat de wSi.

2.4 Influence de la structure – Morphologie et organisation des mésopores

En plus de la couche hexagonale 2D 4nm, deux autres types de couches ont été irradiés : des couches 3D 4nm et 3D 2nm. Les mesures de RRX en fonction de la fluence pour une énergie des ions Au 0,5MeV sont présentées sur la **Figure IV-16** et la **Figure IV-17**.

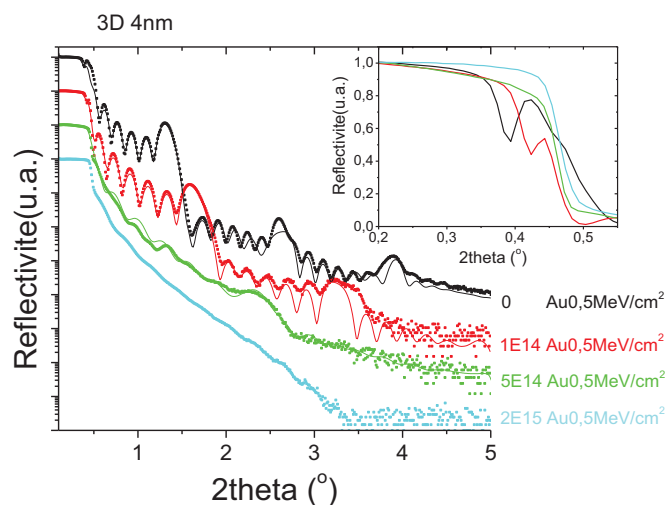


Figure IV-16. Courbes de RRX des couches 3D 4nm sous irradiation Au 0,5 MeV. Les courbes en pointillés correspondent aux résultats expérimentaux et les courbes continues correspondent à l'ajustement par la méthode « Gibaud ». Les courbes présentées dans l'encart en haut à droite montrent l'évolution de l'angle critique en fonction de la fluence.

La **Figure IV-16** montre les courbes de RRX des couches 3D 4nm sous irradiation Au 0,5 MeV avec l'ajustement théorique. La courbe de 3D 4nm avant l'irradiation est très similaire à celle de 2D 4nm parce qu'elles présentent des similitudes (épaisseurs des murs et taille des pores proches). Comme 2D 4nm, sous irradiation, le pic de Bragg de 3D 4nm se déplace vers les plus grands angles, accompagné de la diminution d'amplitude et de l'élargissement. Mais cette couche 3D semble plus résistante que la couche 2D puisque cette première maintient son pic de Bragg à $5 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$ alors que celui de 2D disparaît complètement. Les franges Kiessig sont également élargies. La chute de l'angle critique de la couche se déplace vers les grands angles. Tout ceci est caractéristique de la densification et de l'amorphisation des mésopores organisés. A part de ces évolutions générales, il est important de souligner que le nombre de « bicouche » (mur + pores) reste constant. Enfin il est difficile d'ajuster (fitter) au voisinage de pic de Bragg après irradiation parce que le modèle d'ajustement est seulement un modèle homogène de structure organisée.

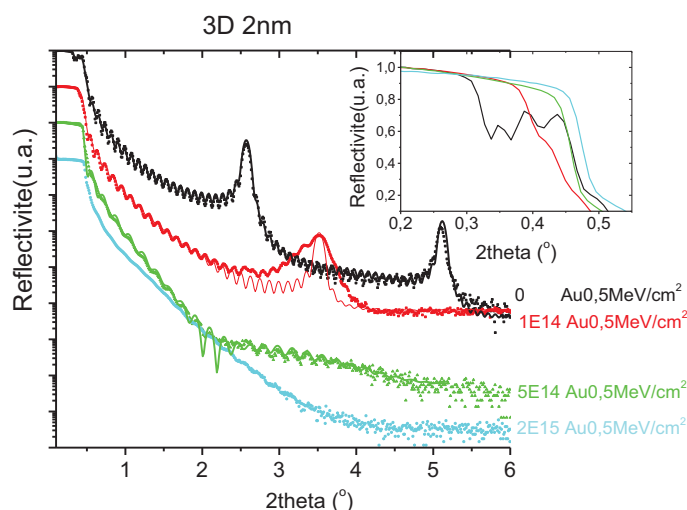


Figure IV-17. Courbes de RRX des couches 3D 2nm sous irradiation Au 0,5 MeV. Les courbes en pointillés correspondent aux résultats expérimentaux et les courbes continues correspondent à l'ajustement par la méthode « Gibaud ». Les courbes présentées dans l'encart en haut à droite montrent l'évolution de l'angle critique en fonction de la fluence.

La **Figure IV-17** montre les courbes de RRX des couches 3D 2nm sous irradiation Au 0,5 MeV avec l'ajustement théorique. Avant l'irradiation, le pic de Bragg de ce 3D 2nm est plus éloigné que les autres deux morphologies parce que ses pores sont plus petits. Il y a plus de franges de Kiessig entre deux pics de Bragg parce que cette morphologie présente plus de bicouches. Dans ce matériau, l'irradiation induit qualitativement des effets similaires aux cas précédents (2D et 3D 4nm), toutefois quelques différences sont à noter. Avant l'irradiation, 3D 2nm comporte déjà deux franges Kiessig entre la chute de l'angle critique de la couche et celle du substrat. Sous irradiation, elles sont masquées par le déplacement de l'angle critique. A la fluence 1×10^{14} , il est plus difficile de faire l'ajustement au voisinage des pics de Bragg par rapport aux deux autres morphologies. Cela semble indiquer un plus fort effet de l'amorphisation de la structure dans ce matériau. A la fluence 5×10^{14} Au 0,5MeV/cm², il apparaît une frange très large aux angles 2theta compris entre 2,5 et 5°. Ceci est dû à l'apparition d'une nouvelle couche fine à l'interface.

En appliquant la même méthode de calcul, la densité globale des différentes morphologies peut être calculée.

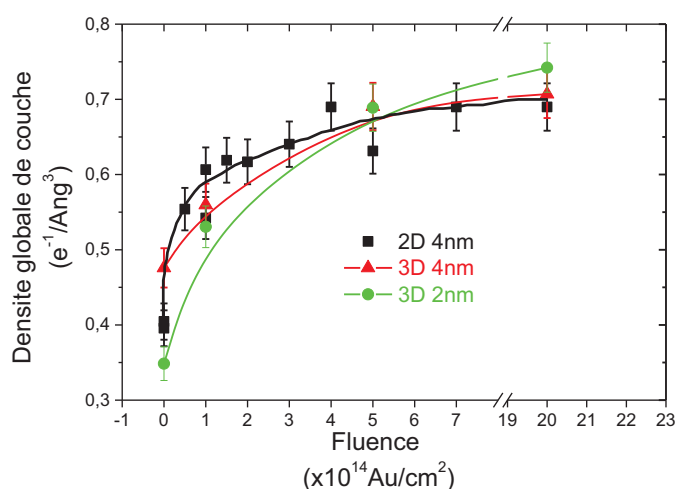


Figure IV-18. Densité globale de couche de 2D 4nm, 3D 4nm et 3D 2nm, déterminée par la méthode de l'angle critique.

La **Figure IV-18** montre les densités globales des couches 2D 4nm, 3D 4nm et 3D 2nm calculée par la méthode de l'angle critique. La méthode d'épaisseur convertie n'est pas présentée mais elle montre la même tendance. Notons que tous les matériaux ne partent pas de la même valeur initiale (échantillon non-irradié) à cause des porosités initiales variées. Mais ce qui est important est la vitesse à atteindre la saturation d'effet. De ce point de vu, la couche 3D 2nm semble être la plus impactée tandis que la couche 3D 4 nm semble être la moins impactée. Cela signifie que i) les petits pores sont plus influencés que les grands pores ; ii) les pores 2D sont plus impactés que les pores 3D. Une étude plus quantitative sera présentée au Chapitre VI.

3. Etude du réseau SiO₂ du mur

Après le suivi de l'évolution des structures mésoporeuses, nous nous attachons dans ce paragraphe à étudier l'évolution du réseau de silice dans le mur. Pour cela, outre les mesures par spectroscopies IR et Raman effectuées sur les silices mésoporeuses, nous étudierons également des couches minces non poreuses préparées par voie sol-gel, ainsi que des silices classiques (thermiques) obtenues par oxydation d'un wafer de silicium (voir le Chapitre II). Ces couches non poreuses sol-gel sont considérées comme la référence du réseau SiO₂ du mur des échantillons mésoporeux. Les silices « thermiques » ont été étudiées à titre de comparaison car de nombreux travaux ont été effectués sur ce type de matériau classiquement. En quelque sorte, elles constituent une validation des résultats obtenus dans ce travail.

3.1 RRX des couches non poreuses

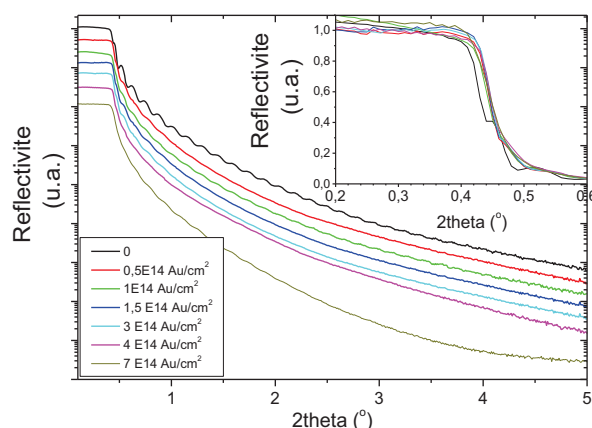


Figure IV-19. Courbes de RRX obtenues sur les couches minces non poreuses sol-gel sous irradiation Au 0,5 MeV.

Les résultats obtenus par RRX sur les couches non poreuses sont présentés sur la **Figure IV-19**. Comme cela a été indiqué précédemment, ces couches ont été recuites à 400°C et ensuite irradiées avec Au 0,5 MeV. On observe qu'avant irradiation, les franges de Kiessig sont nettement observables. Sous l'irradiation, notamment lorsque la fluence augmente, elles s'atténuent à cause de la rugosité créée à l'interface de couche SiO₂/wSi, mais également du fait de la perte de contraste due à la densification de la couche. Pour la fluence de 7×10^{14} Au/cm², la réflectivité décroît plus rapidement ce qui signifie la surface entre l'air et la couche devient plus rugueuse. On observe aussi que l'augmentation de l'angle critique sous irradiation (voir l'encart), cohérente avec l'atténuation des franges de Kiessig, qui traduit également une densification globale de la couche. Cependant, la faible amplitude des franges de Kiessig et la faible évolution des angles critiques rendent très difficiles le calcul précis de l'épaisseur et la densité. L'incertitude est importante et il empêche de déterminer avec précision une section efficace d'endommagement. (**Figure IV-20**) Néanmoins, qualitativement on peut observer que la silice non poreuse sol-gel montre une densification du même ordre de grandeur que la silice thermique classique. Rappelons que dans les littératures ce chiffre est environ de 3% à la saturation [34].

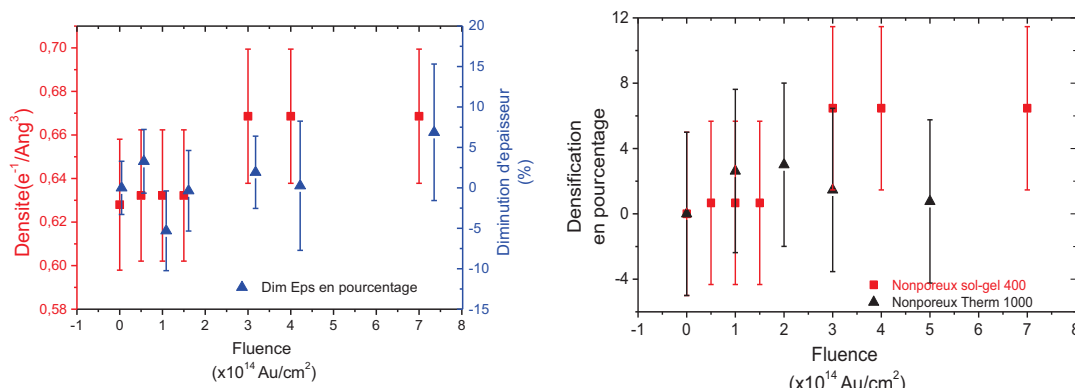


Figure IV-20. Densification et diminution d'épaisseur des couches minces non poreuse recuites à 400°C sous irradiation Au 0,5 MeV.

3.2 Analyse par spectroscopie RAMAN

On rappelle que la silice amorphe est constituée de tétraèdres de [Si-O₄] qui forment un réseau continu aléatoire. Les murs de silice mésoporeuse ont le même type d'organisation. Certains atomes d'oxygène sont reliés qu'à un seul atome de silicium. Ces atomes d'oxygène sont appelés oxygène non-pontant (Non-Bridging Oxygen ou NBO). Ce genre de défaut peut être natif ou bien induit par l'irradiation (voir Chapitre I). Si un atome de Silicium au centre du tétraèdre est relié à quatre oxygènes pontants, cet atome de silicium est marqué Q⁴. S'il est relié à trois oxygènes pontants, c'est un Q³. Il peut y avoir aussi le Q². Le taux de ces Qⁿ représente en effet le taux de réticulation de réseau de silice. Pour la silice mésoporeuse, il faut considérer que la surface des pores est recouverte des groupements silanol (-Si-OH) plus ou moins nombreux qui contribuent à la formation des entités Q¹ Q² et Q³. (L'oxygène lié avec un hydrogène est considéré comme non-pontant.) Ces groupements ont également pour vertu de permettre la fonctionnalisation de la surface des pores (e.g. [98]). Nous avons tenté de déterminer le taux de réticulation des silices et l'influence de l'irradiation sur ce paramètre, pour la silice mésoporeuse sol-gel, la silice non poreuse sol-gel et la silice thermique. La technique RMN (résonance magnétique nucléaire) du solide est bien adaptée pour cela [99], mais elle nécessite une quantité de matière importante qui ne peut pas être obtenue dans le cas des couches minces. La spectroscopie RAMAN est une autre technique qui permet d'obtenir ces caractéristiques. Parkinson et al. ont étudié une série de verre borosilicaté de composition variée. Les bandes RAMAN entre 800-1300 cm⁻¹ sont caractéristiques des Qⁿ. [100] Ils ont déconvolué les bandes obtenues en supposant que l'aire de chacune est proportionnelle au taux de Qⁿ correspondant. Ils ont ensuite comparé leurs résultats avec des analyses par RMN, et ont montré une bonne cohérence entre les deux mesures.

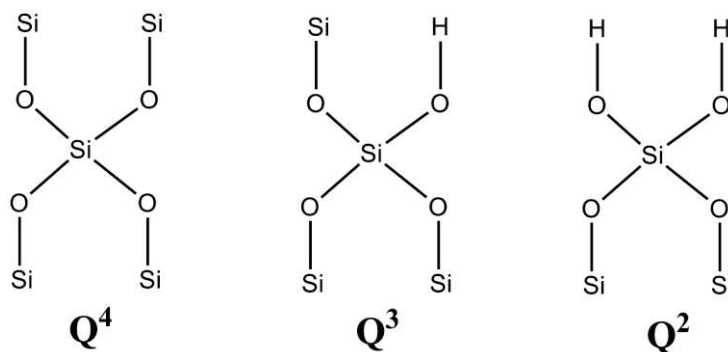


Figure IV-21. Présentation des structures Q⁴, Q³ et Q²

La spectroscopie RAMAN présente un autre avantage par rapport à la RMN, elle est capable de caractériser les anneaux constitués de 3 ou de 4 tétraèdres de silices, nommé (D1) et (D2) vers 490 cm^{-1} et 600 cm^{-1} respectivement.[101] On considère que ces anneaux pourraient avoir un rôle crucial sur le comportement sous irradiation des silices mésoporeuses, puisque l'épaisseur de mur, autrement dire la distance caractéristique vers la surface, est à peine plus grande que la taille de ces anneaux. Cette particularité peut également avoir un effet sur l'endommagement des matériaux (e.g. migration des défauts ponctuels et étendus comme les travaux sur mousse métallique[51]).

Les analyses par spectroscopies RAMAN pour les couches minces de silice mésoporeuse sont présentées sur la figure. Malheureusement, les signaux très intenses du substrat de silicium, cristallin ou amorphisé par l'irradiation, masquent fortement les signaux de la silice. La profondeur de détection du RAMAN classique est de l'ordre de quelques micromètres. Si l'objectif du RAMAN est bien focalisé, la plupart du signal viendra du substrat wSi. Une méthode de défocalisation a été donc essayée, en espérant isoler le signal de couche mince de silice ($<100\text{ nm}$). Le résultat est montré dans la **Figure IV-22**. A la plus faible défocalisation, le signal du substrat de wafer Si cristallin est trop intense qui masque tous les autres. Au cours de la défocalisation, ces bandes s'affaiblissent et sont remplacées par de nouvelles bandes. Quand la zone mesurée est plus vers la surface lors de la défocalisation, le signal de silicium amorphisé par les ions pénétrants, éventuellement intensifié par les ions d'Au implantés (effet plasmon de surface) paraît important. Cette évolution est tout à fait cohérente avec les travaux de Vasily Lavrentiev et al. sur le silicium cristallin sous irradiation[102]. Malheureusement, lorsque le faisceau RAMAN est très défocalisé, le signal de couche de silice ne peut plus être résolu. La spectroscopie de microRAMAN avec la configuration non-conventionnelle, comme celle de l'installation JANNUS, [103] pourrait être éventuellement essayée dans le futur mais cela ne pourrait pas garantir la bonne acquisition du signal parce que sa résolution de pas de platine n'est que 100 nm .

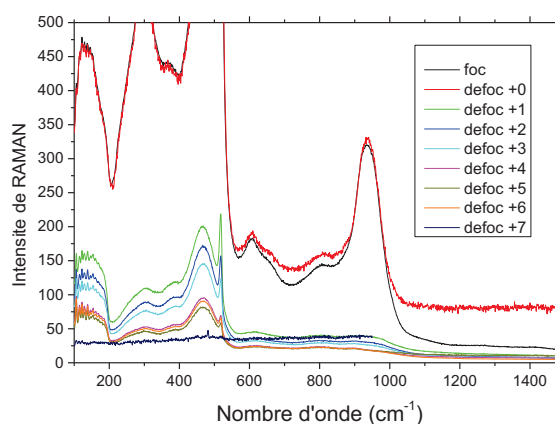


Figure IV-22. Spectres RAMAN des couches minces mésoporeuses sur wafer Si mesurés par les différents degrés de défocalisation.

3.3 Mesure Infrarouge

3.3.1 Rappel bibliographique et problématique rencontrée.

La spectrométrie infrarouge fournit des informations complémentaires à la spectrométrie RAMAN. Tout ce qui est faible sur RAMAN peut être amplifié sur IR et vice versa. Comme présenté dans le Chapitre I, on rappelle que la bande intense vers $1070\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ (TO_3) correspond à l'angle Si-O-Si par la relation Lehmann. [35] Devine a résumé qu'un taux de densification de 3% qui correspond à un déplacement de la bande TO_3 d'environ $-30 \sim -40\text{ cm}^{-1}$ pour un dépôt d'énergie balistique supérieur à $1\times 10^{21}\text{ keV.cm}^{-3}$ (1keV/nm^3) peut être atteint. [34] Dans ces travaux relatifs à l'irradiation de silice amorphe par des ions Au de différentes énergies, Toulemonde et al.[66, 93] ont observés que la bande TO_3 se déplace de 1078 cm^{-1} à 1044 cm^{-1} pour les fluences les plus élevées. Il a utilisé ce résultat, plus précisément l'évolution du rapport de l'aire des pics $1078/1044\text{ cm}^{-1}$, pour déterminer une section efficace d'endommagement, en supposant qu'il n'y a pas de recouvrement de la zone endommagée au cours de l'irradiation (type Marples).

Innocenzi, Grosso et al. ont recuit les couches minces de silice mésoporeuse sol-gel de la température ambiante jusqu'à 1000°C . [40] Ils ont caractérisé les matériaux par spectroscopie infrarouge et ont observé qu'en augmentant la température de recuit, la bande TO_3 initialement située à 1070 cm^{-1} se déplace vers les nombres d'onde plus élevés, contrairement à l'effet d'irradiation. Une autre caractéristique importante est que l'intensité de la bande LO_4 qui se situe initialement à 1130 cm^{-1} diminue lorsque la température augmente, ce qui suggère une transformation vers une structure plus ordonnée. Les auteurs expliquent ce changement par le fait que le diamètre des pores diminue jusqu'à une densification complète de la silice à 900°C , ce qui entraîne une diminution des contraintes exercées sur les tétraèdres de silice et finalement sur l'angle Si-O-Si.

L'ensemble de ces résultats est schématisé sur la **Figure IV-23**.

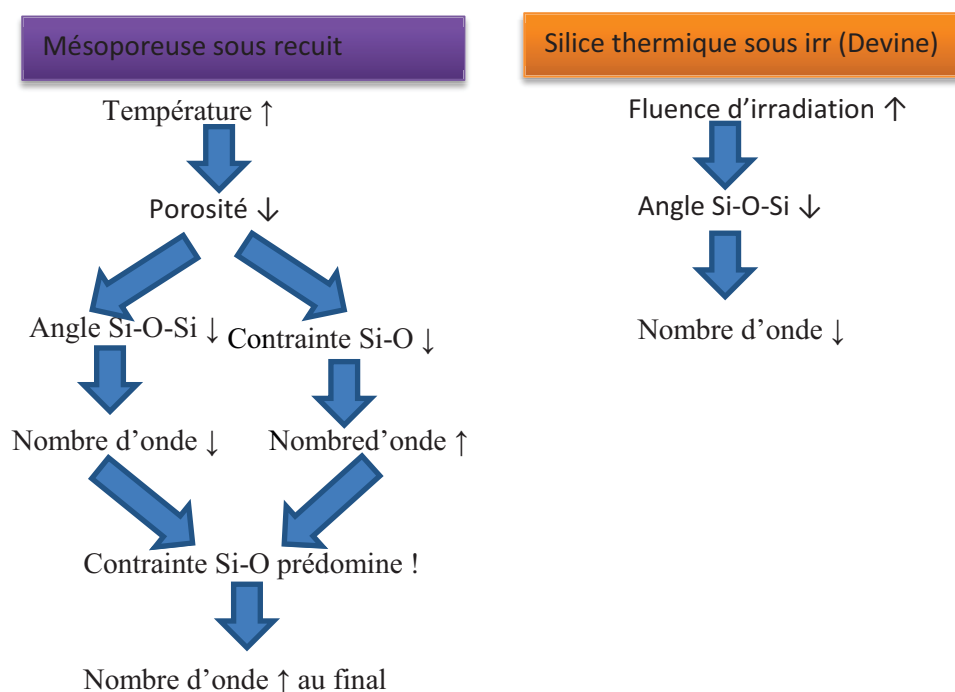
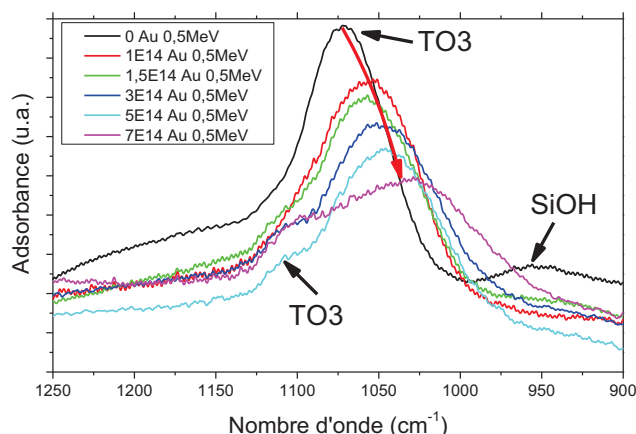


Figure IV-23. Schéma résumant les travaux de Grosso (Gauche) et de Devine (Droite).

3.3.2 Spectre d'infrarouge des couches de silice mésoporeuses



Les analyses effectuées sur les couches mésoporeuses 2D 4nm sont présentées sur la **Figure IV-24**.

Figure IV-24. Spectre d'infrarouge des couches mésoporeuses 2D 4nm irradiées par des ions Au 0,5 MeV. Les courbes sont volontairement décalées sur l'axe des ordonnées pour faciliter la lecture du graphe.

Les remarques suivantes peuvent être formulées lorsque la fluence augmente:

- (i) Le maxima de la bande la plus intense (TO_3) initialement situé vers 1073 cm^{-1} , se déplace vers les bas nombres d'onde jusqu'à environ 1030 cm^{-1} . L'intensité de cette bande diminue simultanément.
- (ii) La bande large de TO_4 - LO_4 , initialement située entre 1100 et 1200 cm^{-1} semble être aplatie.
- (iii) Un épaulement apparaît vers 1130 cm^{-1} (LO_4).
- (iv) La bande de silanol (Si-OH), initialement située à 950 cm^{-1} disparaît.

3.3.3 Spectre d'infrarouge des couches de silice non poreuse sol-gel

Les silices non poreuses sol-gel ont également été analysées par l'infrarouge. Le résultat est présenté sur la **Figure IV-25**.

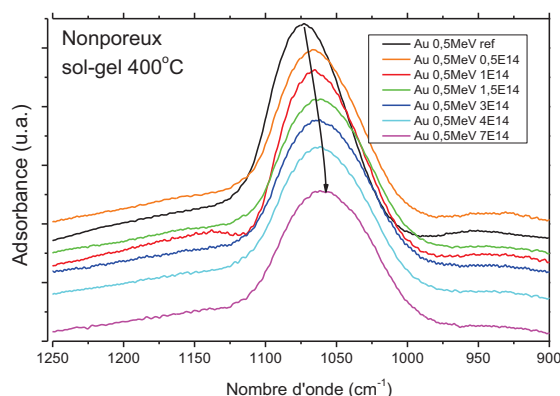


Figure IV-25. Spectre d'infrarouge des couches non poreuses sol-gel 400°C irradiées par des ions Au 0,5 MeV. Les courbes sont volontairement décalées sur l'axe des ordonnées pour faciliter la lecture du graphe.

Les remarques suivantes peuvent être formulées lorsque la fluence augmente:

- (i) Le maxima de la bande la plus intense, le TO_3 , initialement situé vers 1074 cm^{-1} , se déplace vers les bas nombres d'onde jusqu'à environ 1050 cm^{-1} . Ce déplacement est plus petit que celui de couche mésoporeuse. L'intensité de cette bande diminue.
- (ii) L'évolution de la bande large, $\text{TO}_4\text{-LO}_4$, initialement située vers 1180 cm^{-1} est moins nettement observable que pour les couches mésoporeuses.
- (iii) L'épaule vers 1130 cm^{-1} (LO_4) n'apparaît pas clairement, sauf pour $1 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$, contrairement au cas des couches mésoporeuses.
- (iv) Pour les basses fluences, on observe un signal faible à 950 cm^{-1} correspondant à la bande des silanol ($-\text{Si-OH}$). Ce signal est beaucoup plus faible que pour les couches mésoporeuses. Sous irradiation, cette bande diminue mais ce phénomène est moins clair que celui de couche poreuse.

3.3.4 Spectre d'infrarouge des couches de silice non poreuse thermique

La silice non poreuse thermique a été analysée, elle permet d'avoir des éléments de comparaison avec les silices sol-gel et de «valider» le protocole analytique utilisé. Les résultats obtenus sont montrés dans la **Figure IV-26**.

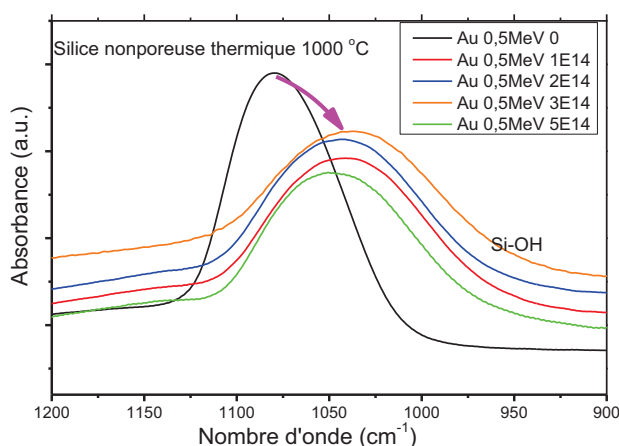


Figure IV-26. Spectre d'infrarouge des couches non poreuses thermiques 1000°C irradiées par des ions Au 0,5 MeV. Les courbes sont volontairement décalées sur l'axe des ordonnées pour faciliter la lecture du graphe.

Les remarques suivantes peuvent être formulées lorsque la fluence augmente:

- (i) Le maxima de la bande la plus intense (TO_3), initialement située vers 1080 cm^{-1} , se déplace vers les bas nombres d'onde jusqu'à environ 1044 cm^{-1} dès la première fluence, $1 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$. L'intensité de cette bande diminue. Cela est tout à fait cohérent avec les résultats présentés dans la littérature (Toulemond et al, [66, 93]) pour une telle fluence.
- (ii) Comme pour la silice non poreuse sol-gel, l'évolution de la bande large et moins intense du couplage $\text{TO}_4\text{-LO}_4$, initialement située vers 1180 cm^{-1} , est plus difficilement observable que pour les couches de silice mésoporeuse. De plus l'épaule vers 1130 (TO_4) n'apparaît plus.

(iii) Dans l'échantillon avant irradiation, la bande silanol ($-\text{Si-OH}$) à 950 cm^{-1} n'est pas observée.

Tous ces résultats d'infrarouge sur la silice thermique sont très cohérents avec les résultats bibliographiques.

3.3.5 Etude comparative

3.3.5a Bande de $-\text{SiOH} \sim 950\text{ cm}^{-1}$

- La couche poreuse comporte initialement une bande observable de $-\text{SiOH} \sim 950\text{ cm}^{-1}$. Ceci signifie que l'irradiation élimine les groupements silanols, ce qui favorise la polymérisation du réseau de silice.

-La couche non poreuse sol-gel dispose également d'une bande de $-\text{SiOH} \sim 950\text{ cm}^{-1}$. Mais ce signal est plus faible que celui de couche poreuse. Il indique la présence des résiduels silanols non-réticulés, malgré un recuit thermique à 400°C qui vise à accélérer le processus de réticulation pour stabiliser le réseau. Ces silanols pourraient être situés sur la surface des micropores ou des petites cavités. Sous irradiation, cette bande est atténuée mais cela est beaucoup moins observable que la couche poreuse. Toutefois, il signifie l'élimination des groupements silanols.

-La couche non poreuse thermique ne montre pas du tout la bande de $-\text{SiOH} \sim 950\text{ cm}^{-1}$. C'est précisément ce qui est attendu pour une silice élaborée par l'oxydation à haute température.

3.3.5b Epaulement $\text{LO}_4 \sim 1130\text{ cm}^{-1}$

- La silice non poreuse thermique ne présente pas du tout l'épaulement $\text{LO}_4 \sim 1130\text{ cm}^{-1}$ avant et après irradiation.

- La silice non poreuse sol-gel ne le présente pas clairement avant et après irradiation, sauf pour la fluence $1 \times 10^{14}/\text{cm}^2$. Mais cette particularité est remise en cause.

- La silice mésoporeuse non irradiée ne présente pas clairement de bande LO_4 , toutefois cette bande apparaît au cours de l'irradiation. Innocenzi et Grosso ont effectué des recuits thermiques sur le même type de couches mésoporeuses et ont observé que cet épaulement est atténué lors de la montée de température. En conséquence, il est clair que l'effet d'irradiation est inverse de celui de l'effet purement thermique. D'après Innocenzi et Grosso, l'épaulement LO_4 n'est détecté facilement que dans la silice sol-gel. Dans la silice thermique classique, il n'est pas ou peu détecté. Ils considèrent que cet épaulement est un signe du désordre dans le réseau de silice dû à la grande surface des pores. Au cours du rétrécissement des pores induit par le recuit purement thermique, le réseau de silice est remis en ordre. Au contraire, l'irradiation semble entraîner une augmentation du désordre, car malgré l'écrasement des pores ceci deviennent plus rugueux (justifié par cliché MEB, pic de Bragg de RRX et la modélisation au Chapitre V), ce qui augmente la surface interne, qui n'est pas nécessairement équivalente à la surface BET. Conjointement à la fermeture de la porosité existante, l'irradiation pourrait conduire à la création de micropores ou des petites cavités fermées contribuant à l'augmentation de la surface interne.

3.3.5c Position de la bande $TO_3 \sim 1070-1080 \text{ cm}^{-1}$

La position de bande TO_3 pour les trois types d'échantillons est présentée sur la **Figure IV-27** en fonction de la fluence. Les trois matériaux présentent des comportements sensiblement différents.

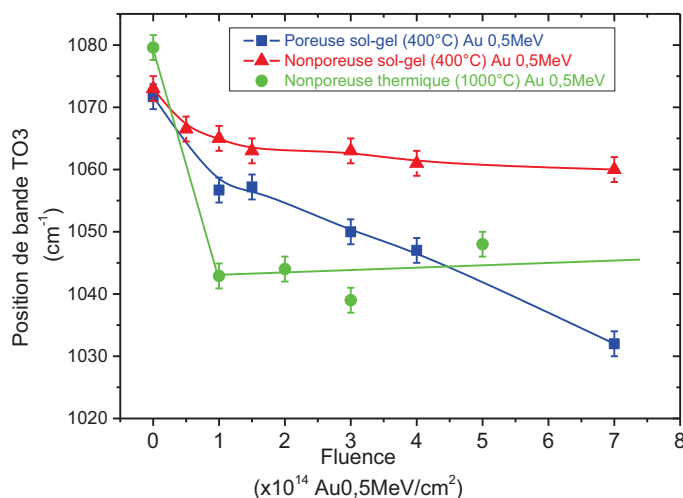


Figure IV-27. Position de la bande TO_3 des couches de silices mésoporeuses, non poreuses et « thermique » sous irradiation par des ions Au 0,5MeV. **Rectangle bleu:** couches mésoporeuses sol-gel 2D 4nm. **Triangle rouge :** couches non poreuses sol-gel. **Cercle vert:** couches non poreuses thermiques.

- Etats initiaux avant l'irradiation.

Avant l'irradiation, la bande TO_3 de la silice non poreuse thermique se situe vers 1080 cm^{-1} , celle des silices sol-gel se situe plus bas vers 1073 cm^{-1} . Ceci est tout à fait cohérent avec les travaux d'Innocenzi et Grosso. [40] D'après Devine la position de la bande pour un nombre d'onde plus faible, a souligné que soit l'angle moyen $-\text{Si-O-Si}-$ est plus petit, mais pas forcément que la couche est plus dense macroscopiquement. [34] Ce décalage avant l'irradiation indique encore que la structure covalente de silice sol-gel et celle de la silice « thermique » est différente et qui pourrait impacter le comportement sous irradiation.

-Sous irradiation et sous recuit purement thermique

Dans tous les cas sous irradiation, la bande TO_3 se déplacement vers un nombre d'onde plus bas, ce qui est contraire au recuit purement thermique qui déplace la bande vers un nombre d'onde plus élevé.

- Silice non poreuse thermique sous irradiation.

Dès la première fluence d'irradiation ($1 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$), le déplacement de la position de la bande TO_3 pour la silice thermique est tout de suite très important conduisant à une saturation pour une valeur de 1044 cm^{-1} . Ce résultat est conforme aux travaux de Toulemonde, qui observe le phénomène de saturation pour une fluence de $1 \times 10^{13} \text{ Au-0,5MeV/cm}^2$.

-Silice non poreuse sol-gel sous irradiation.

La bande TO_3 de la silice non poreuse sol-gel continue à se déplacer pour des fluences supérieures à $5 \times 10^{13} \text{ Au/cm}^2$. De plus, à la dernière fluence mesurée, $7 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$, le nombre d'onde atteint est 1060 cm^{-1} , ce qui est beaucoup plus élevé que pour la silice thermique. Il est difficile de déterminer si l'évolution atteint une saturation. Toutefois cette différence révèle que la structure covalente du réseau de la silice sol-gel est dans un état métastable qui est plus tolérant vis-à-vis de l'irradiation.

- Silice mésoporeuse sol-gel.

La position de la bande TO_3 pour la silice mésoporeuse sol-gel, se déplace vers les bas nombres d'ondes en fonction de la fluence, plus vite que dans le cas de la silice non poreuse sol-gel. On n'observe pas de phénomènes de saturation. Ce résultat est un peu surprenant puisque, les mesures de réflectivité ainsi que la microscopie montre un phénomène de saturation de la structure mésoporeuse pour une fluence de $3 \times 10^{14} \text{ Au/cm}^2$. En même temps, le réarrangement du réseau de silice se poursuit jusqu'à une dose très importante.

Pour les irradiations, Devine explique le déplacement vers la basse nombre d'onde uniquement par la diminution de l'angle Si-O-Si [34]. Pour le recuit thermique, Innocenzi et Grosso explique que la diminution de l'angle Si-O-Si conduit au déplacement vers le bas nombre d'onde lorsque les pores se rétrécissent. Ils ajoutent aussi que la bande -Si-O- plus tendue tend à déplacer la bande vers le haut nombre d'onde lorsque les pores sont éliminés. Lorsque ce dernier effet prédomine, l'élimination des pores par le recuit déplace le nombre d'onde vers le haut. Le schéma représentatif pour ces explications est montré sur la **Figure IV-23**.

Nous avons tenté d'interpréter la diminution continue du nombre d'onde observée pour les silices mésoporeuses en considérant les effets concurrents proposés dans les travaux de Grosso (Figure IV-27). Contrairement aux résultats de leurs travaux (recuit thermique), c'est la diminution de l'angle Si-O-Si qui prédomine dans la silice mésoporeuse sous irradiation. Après l'écrasement total de la structure mésoporeuse, il pourrait subsister des micropores ou des petites cavités dans les murs, comme semble l'indiquer l'évolution de la bande LO_4 . La diminution de la bande représentative des silanols et l'évolution entre la silice non poreuse sol-gel et la silice mésoporeuse est également compatible avec cette hypothèse.

3.3.6 Etude comparative en fonction de l'énergie des ions Au

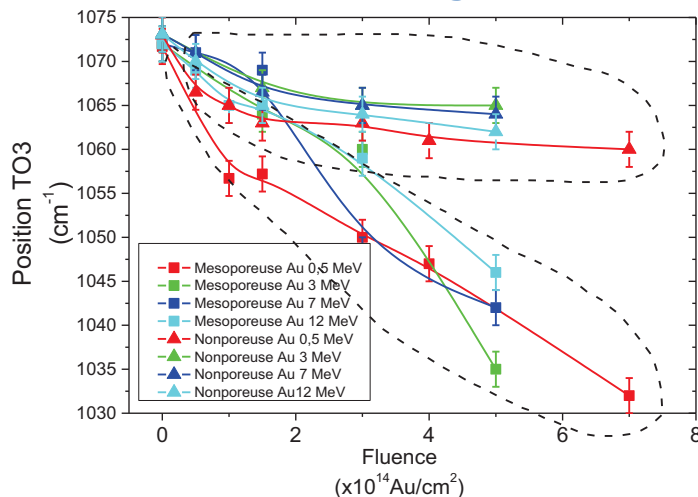


Figure IV-28. Position de la bande TO_3 des couches irradiées en fonction de la fluence pour des ions Au d'énergie 0,5-3-7-12 MeV. Triangle : silice non poreuse sol-gel. Rectangle : silice mésoporeuse sol-gel

Comme nous l'avons dit, la position de la bande TO_3 diminue en fonction de la fluence d'irradiation, le résultat présenté sur la **Figure IV-28** montre que cet effet est comparable, aux incertitudes de mesure près, quelle que soit l'énergie des ions. Ce résultat est valable pour les silices mésoporeuses comme pour les silices non poreuses sol-gel.

V. Chapitre 5 Modélisation des effets balistique d'irradiation

Introduction du Chapitre

Dans ce chapitre, nous allons présenter les premières approches de la modélisation des silices mésoporeuses sous irradiation par des effets purement balistiques. Elle a pour le but de tenter d'expliquer les phénomènes observés dans le Chapitre IV. On rappelle qu'il n'y a que quelques études de modélisation sur les mousses métalliques nano poreuses sous irradiations balistiques (voir la partie bibliographique au Chapitre I). Nous n'avons pas tenté de modéliser les processus mettant en œuvre des effets électroniques. Ces effets et notamment la trace sont pris en compte par la modélisation dans de certaines études [104], [105], [106]. Toutefois, la structure électronique des atomes ainsi que les processus tel que le couplage électron-phonon, sont tellement compliqués à modéliser, que la dynamique moléculaire moderne ne peut traiter efficacement que l'interaction simple entre atomes. Dans toutes ces études [104], [105], [106], tous les atomes dans la zone cylindrique autour de passage de l'ion sont fournis volontairement une vitesse supplémentaire, dite « hausse de température », afin de simuler l'effet électronique. Dans l'étude actuelle, nous nous sommes d'abord bornés à établir des méthodologies pour la situation simple, c'est-à-dire l'effet purement balistique. Dans des études ultérieures, les effets électroniques, qui sont opérants au cours des irradiations par les ions Au (Chapitre IV), pourront être introduits.

Ce chapitre traite de la préparation du système, la modélisation de l'irradiation et l'analyse « post-irradiation ». Les résultats présentés sont exprimés en énergie déposée par l'unité de volume ou en *dpa*. Un *dpa* correspond à $2,8 \times 10^{21}$ keV/cm³ (2,8 keV/nm³) pour ²³⁵U 1,2keV.

1. Création de la boîte initiale de modélisation

L'objectif est de créer une boîte parallélépipédique de 9 nm x 8 nm x 11 nm ayant quatre pores cylindriques de diamètre à 3,5 nm (voir **Figure V-1**). L'ion projectile est accéléré dans la direction z. Les caractéristiques géométriques de cette boîte sont les plus proches possibles de celle des couches minces mésoporeuses 2D cylindrique ($\varnothing \sim 4$ nm) étudiées dans le Chapitre IV. Comme la plupart des outils de simulation moléculaire, l'algorithme de Monte-Carlo utilise des conditions périodiques. Il ne dispose que des conditions périodiques parallélépipédiques. Pour mieux simuler les silices mésoporeuses, il aurait été intéressant d'utiliser des conditions périodiques hexagonales. Cependant, les diamètres des pores et les distances entre les pores sont corrects, ce qui nous semble le plus important pour la qualité de notre modélisation. Pour gagner du temps de calcul ainsi que de la mémoire, 1/8 de la boîte, dite « sous-boîte », contenant un seul pore a été fabriquée dans un premier temps, soit 4,5 nm × 4 nm × 5,5 nm. Ces huit « sous-boîtes » ont ensuite été collées grâce à la condition périodique.

Siboulet et al. ont créé une boîte de silice amorphe avec un pore cylindrique de $\varnothing \sim 4,2$ nm [107]. Le potentiel utilisé est le BKS [62]) (voir le Chapitre II). A l'origine, cette boîte a été développée pour l'étude de l'adsorption de l'eau et des ions dans la silice, mais elle peut être utilisée pour l'étude de l'irradiation. La méthode de création de cette boîte consiste à disperser uniformément les atomes de silicium et d'oxygène. Les atomes sont ensuite soumis à un processus de *Monte-Carlo*. Cet algorithme permet de trouver un minimum thermodynamique pour le système dans l'ensemble canonique (NVT). L'algorithme est répété une centaine de fois avec des températures qui décroissent entre 4000K et 300K. Cette décroissance progressive permet de réduire le nombre de défauts. Les défauts sont les atomes sur-coordonnés ou sous-coordonnés, comme les Si5 (silicium lié à 5 oxygènes) ou les NBO. Un champ répulsif axial sert à créer le pore cylindrique.

Pour cette étude, la création de chaque « sous-boîte » consiste à adapter cette méthode de Siboulet [107] Tout d'abord, 1900 atomes d'oxygène et 950 atomes de silicium sont dispersés uniformément dans la boîte $4,5 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times 5,5 \text{ nm}$. La densité est celle de la silice non poreuse, soit $2,2 \text{ g/cm}^3$. Puis le système est chauffé à plus de 4000 K en présence d'un potentiel axial répulsif de forme exponentielle qui sert à créer le pore. Le système subit des recuits en descendant progressivement la température. A chaque étape $T_{n+1} = 0,96 T_n$. A chaque température, il y a au moins 5×10^5 tirage de Monte-Carlo. Dans un cycle de recuit, il y a au moins 50 températures, soit $n > 50$. Le système subit plusieurs cycles pour minimiser le nombre de défauts et rendre propre la forme cylindrique du pore.

Dans les travaux de Siboulet [107], des groupements silanols $-OH$ peuvent être introduits sur la surface des pores. Le comportement de ces groupements hydrophiles, et notamment de leur radiolyse, n'a pas été étudié dans ce travail car il ne correspond à notre objectif principal qui est l'évolution de la structure mésoporeuse.

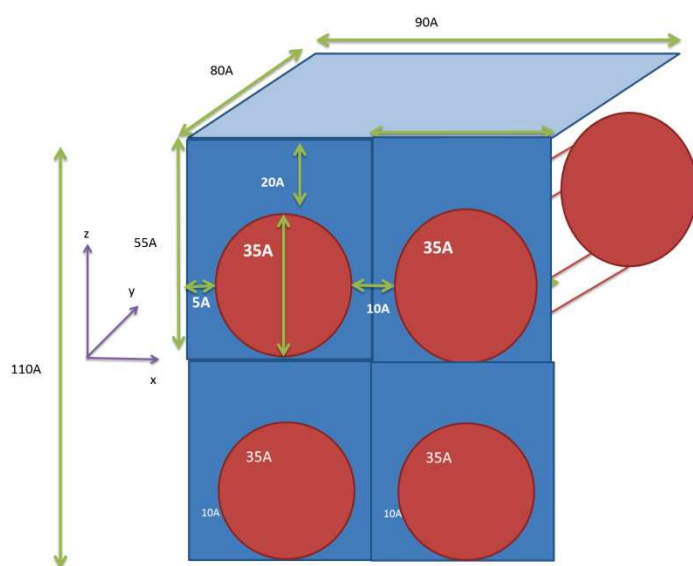


Figure V-1. Dimension et géométrie de la boîte de simulation.

2. Simulation de d'irradiation

2.1 Méthode générale de la simulation de l'irradiation

Les effets électroniques ne sont pas pris en compte dans la simulation, et les cascades de déplacements simulent les irradiations balistiques. Dans le reste du chapitre, « une cascade » désigne un ion projectile et l'endommagement qu'il produit. La simulation de la cascade de déplacements ne peut se faire qu'à volume constant. Ce problème est moins grave dans les matériaux denses puisque le changement de volume (compaction ou gonflement) sous irradiation est peu important. Dans l'expérience des silices mésoporeuses, la variation de volume (compaction dite densification) est beaucoup plus importante. Travailler à pression constante conduirait à une explosion de la boîte de simulation. C'est pourquoi une étape de relaxation est mise en œuvre après chaque série de cascades. Cette relaxation qui a lieu dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT) permet d'annuler la contrainte mécanique accumulée par les cascades. Une nouvelle série de cascades est initiée après la relaxation. (Figure V-2. dans la boîte violette)

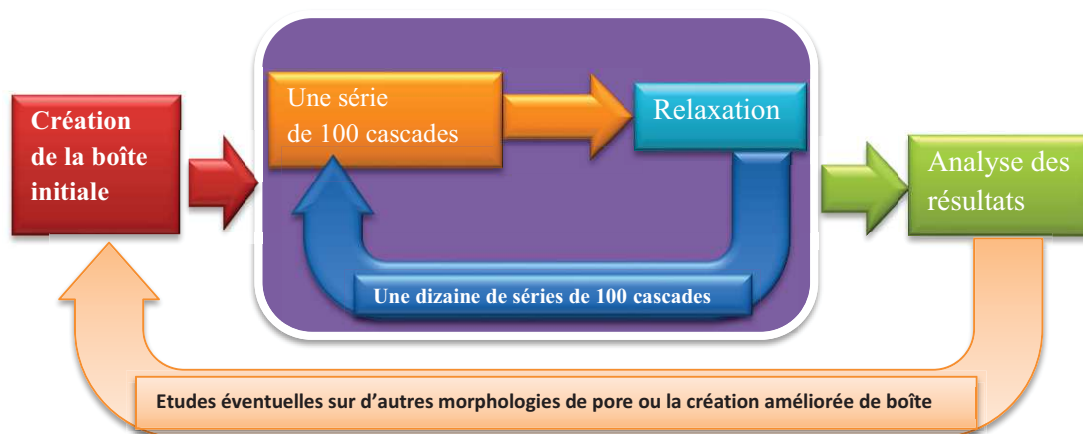


Figure V-2. Schéma présentant la structure de l'étude de modélisation.

2.2 Série de cascades de déplacement

Comme déjà présenté, la simulation de l'irradiation se fait grâce au code de dynamique moléculaire *dl-poly-3*. Le potentiel utilisé est le résultat d'un couplage de ZBL à courte portée et BKS à moyenne portée.

2.2.1. Introduction du projectile

Les ions projectiles utilisés ont la masse de ^{235}U , une énergie de 1,2 keV et le potentiel d'interaction du silicium. Ils sont dénommés U 1,2keV dans le reste du texte. Ils sont introduits perpendiculairement à la face X-Y. La position d'entrée sur la face X-Y est aléatoire. Une fois l'ion introduit, la boîte est translaturée pour que le centre de la face X-Y soit à la position d'entrée de l'ion. Cette translation facilite le calcul de cascades. Après toutes les séries de cascade, un programme a été écrit pour prendre en compte ces différentes translations le calcul des déplacements des atomes et la fabrication d'une vidéo des séries de cascades. Chaque cascade dure 80 000 pas. Une configuration intermédiaire est stockée tous les 100 pas.

Les pouvoirs d'arrêt moyen électronique et balistique calculés par TRIM sont respectivement de 0,47 keV/nm ($2,2\text{g/cm}^3$) et 4,8 keV/nm ($2,2\text{g/cm}^3$). Le déplacement par atome est 0,0012 / ion (cascade). Pour atteindre 1 dpa, il faut environ 800 cascades, soit 8 séries de 100 cascades. La distribution des ions et des pouvoirs d'arrêt calculée par TRIM sont présentés sur la Figure V-3.

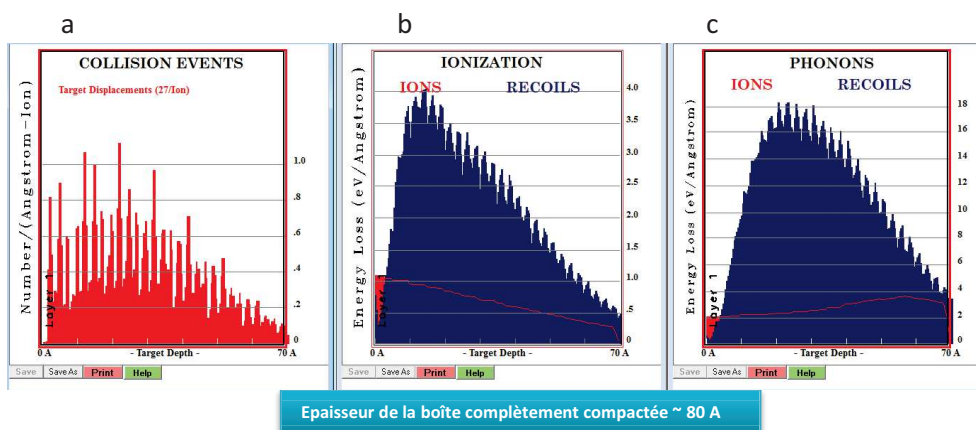


Figure V-3. Distribution des effets en fonction de la profondeur calculée par le programme TRIM pour une densité de la silice de $2,2\text{ g/cm}^2$. Ion = Si 1,2 keV, masse atomique=235. (a) : profil des collisions (b) : profil de pouvoir d'arrêt dû à l'ionisation. (c) : profil de pouvoir d'arrêt dû aux phonons.

Sur la **Figure V-3**, l'échelle maximale de l'axe des abscisses correspond à l'épaisseur équivalente de boîte de modélisation complètement densifiée, soit 70 Å. On observe que la distribution n'est pas homogène. Pour homogénéiser la distribution, nous accélérons, alternativement, un projectile du haut vers le bas et un autre du bas vers le haut dans la direction z . (Méthode « Up and Down ») C'est-à-dire que dans chaque série de 100 cascades, il y a 50 cascades « Up » et 50 cascades « Down ».

L'ion portant un moment cinétique selon l'axe z dans la boîte entraîne une dérive des positions d'atomes gênante le long de l'axe Z . Ce problème est moins important pour la simulation des matériaux non poreux. Pour les matériaux mésoporeux, il empêche l'observation de l'évolution de la structure mésoporeuse. Dans notre cas, la méthode « Up and Down » est donc très utile. Une cascade « Down » entraîne une dérive inverse qui compense celle créée par la cascade « Up » précédente. (voir **Figure V-4**)

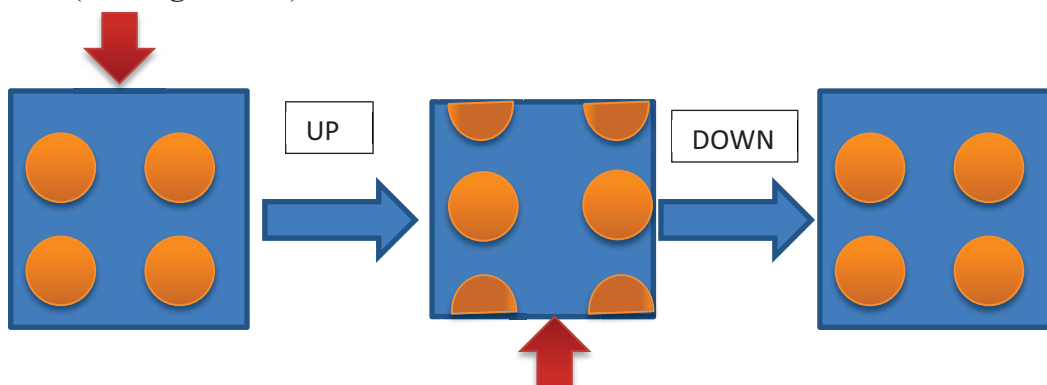


Figure V-4. Compensation de la dérive liée à la cascade « Up » par une cascade « Down ».

2.2.2. Paroi de refroidissement

Comme discuté dans les chapitres précédents, il faut dissocier l'effet thermique macroscopique et l'effet direct d'irradiation. Pour éviter la montée de température en continu du fait de dépôt d'énergie par le projectile, une couche (paroi de refroidissement) de 3 Å d'épaisseur est créée sur chaque face. Tous les cinq pas, la température de cette couche est thermalisée à 300K, c'est-à-dire que l'ensemble des vitesses des atomes contenus dans cette couche, sont réajustées pour que l'agitation thermique corresponde à cette température basse. Dans cette étude, elle est fixée à 300K, qui représente la température du porte-échantillon pendant l'irradiation sur l'installation JANNUS. Il sera intéressant de varier la température de refroidissement parce que les différentes morphologies mésoporeuses ou non-poreuses peuvent influencer l'efficacité de la dissipation de chaleur.

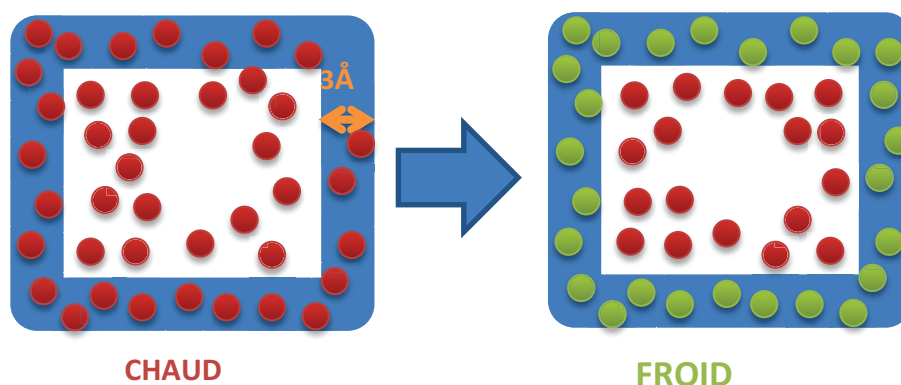


Figure V-5. Paroi de refroidissement.

2.3 Relaxation post-série de cascades

2.3.1 Description de la relaxation

Chaque série de cascade est suivie d'une relaxation pour déterminer le nouveau volume d'équilibre. Elle permet également d'éliminer la contrainte accumulée sous irradiation. Notons que cette relaxation faite de façon isotrope dans les trois directions alors que les couches minces mésoporeuses expérimentales sont déposées sur un substrat et en conséquence ne sont libres que dans la direction Z. Ce point sera discuté au Chapitre VI. La relaxation ne peut pas être effectuée pendant une cascade car au cours des cascades le système passe par des états instables et la pression mesurée n'a plus de sens physique. La relaxation pourrait être faite après une seule cascade au lieu d'une série de 100 cascades mais cela est peu significatif, puisque la contrainte accumulée après une cascade est trop faible par rapport à sa fluctuation.

Chaque relaxation après une série de 100 cascades est faite en deux étapes : la première étape dans l'ensemble NVT pendant 20 000 pas à 300K pour déterminer le nouveau volume d'équilibre et la seconde étape dans l'ensemble NVE pendant 5 000 pas pour définitivement équilibrer les positions atomiques autour de leurs positions d'équilibre.

2.3.2 Contrainte accumulée et efficacité de relaxation

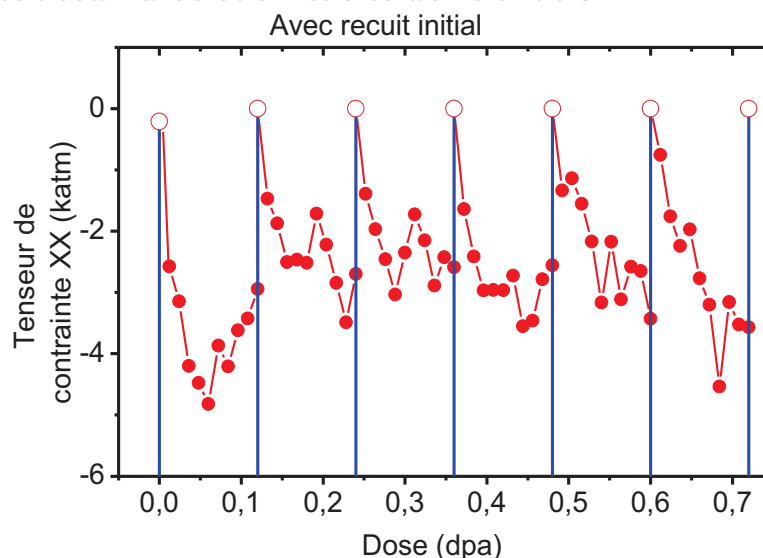


Figure V-6. Tenseur de contrainte (XX) de la boîte au cours des séries de cascades de déplacements et après la relaxation appliquée après chaque série. Les points solides indiquent les résultats au cours des séries de cascades alors que les points vides indiquent les résultats après relaxation qui suit chaque série.

Chaque série de cascades de déplacements à volume constant induit des contraintes. Le tenseur de contrainte (XX) de la boîte en cours d'irradiation et après relaxation est présenté sur la **Figure V-6**. Ces données sont disponibles dans les fichiers des résultats de dlpoly. La figure montre l'amplitude des contraintes. Le signe négatif indique un rétrécissement (compression). Seul, le tenseur (XX) est présenté sur la figure mais les autres tenseurs (YY, ZZ, XY ...) présentent la même tendance d'évolution. On observe que la boîte après le recuit initial (voir le paragraphe suivant pour le problème du recuit initial) comporte la contrainte de moins de 0,2 katm. Après la première série de cascade, la contrainte s'accumule rapidement jusqu'à -4 katm et fluctue autour de -3 katm par la suite. La relaxation qui suit chaque série annule la contrainte accumulée sous irradiation jusqu'à moins de 0,2, ce qui montre l'efficacité de cette relaxation.

2.3.3 Problème de l'état initial de la boîte pour la simulation

La création de la boîte et la simulation de l'irradiation ont été effectuées par deux modules indépendants qui utilisent le potentiel BKS et le couplage des potentiels BKS-ZBL respectivement. De plus, la création de la boîte a été faite avec un champ répulsif externe qui est néanmoins absent dans le module d'irradiation (cascade de déplacement). Dans un premier temps, nous avons utilisé directement la boîte créée par la méthode Monte-Carlo pour le calcul de cascade sans recuit initial. Il se trouve que le réseau initial de la silice est trop contraint. Lorsque nous avons perçu ce problème, nous avons appliqué un recuit à la boîte de simulation initiale et lancé un deuxième calcul de cascade. Les étapes du recuit initial sont les suivants : relaxation à 2000K pendant 50 000 pas -> trempe jusqu'à la température ambiante à une vitesse de 2×10^{12} K/S -> relaxation pendant 25 000 pas. Toutefois, les comportements des deux boîtes de départ sont très intéressants puisque les deux peuvent être considérées comme représentatives de silices mésoporeuses présentant des structures différentes obtenues consécutivement à la mise en œuvre de protocoles de synthèse différents (e.g. environnement acide/basique, température de recuit, etc.) C'est pourquoi, les résultats obtenus dans ces deux cas seront présentés et discutés dans l'analyse des résultats.

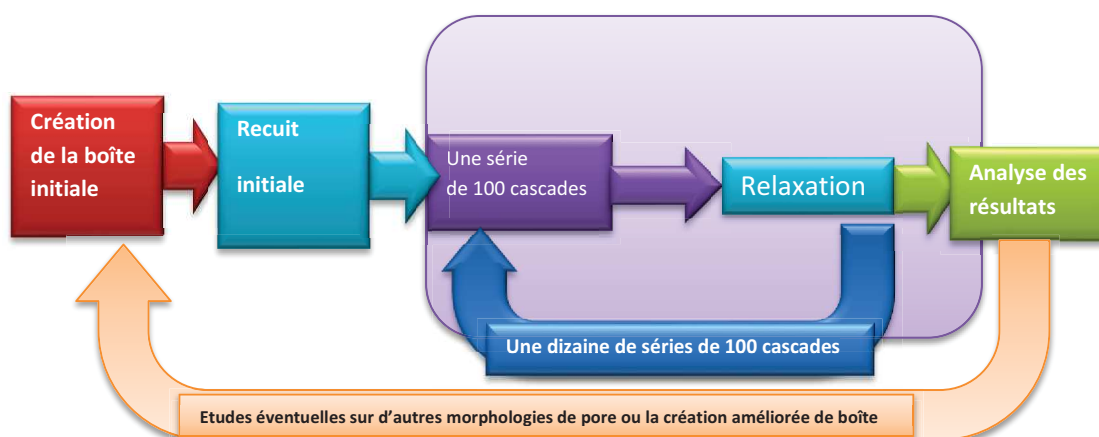


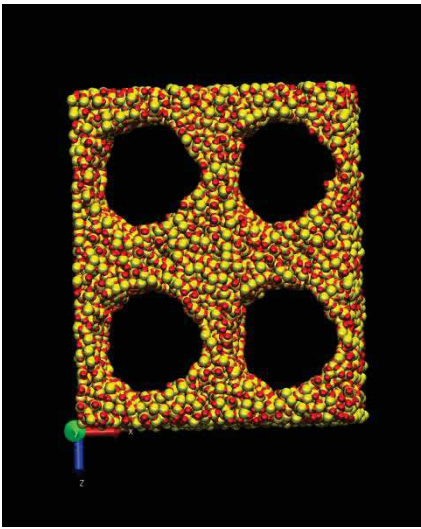
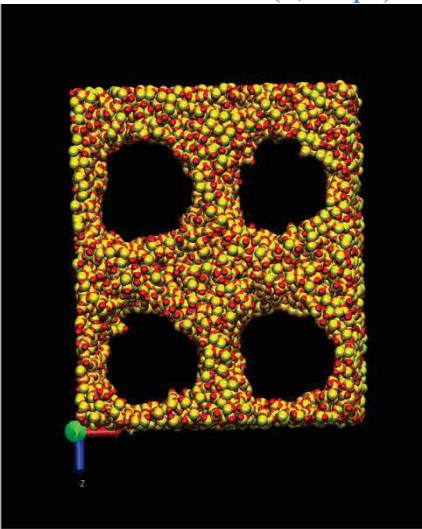
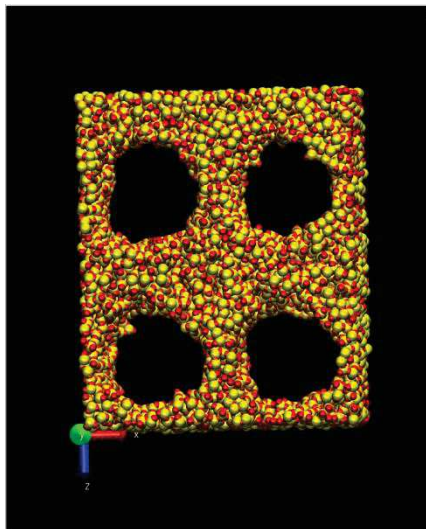
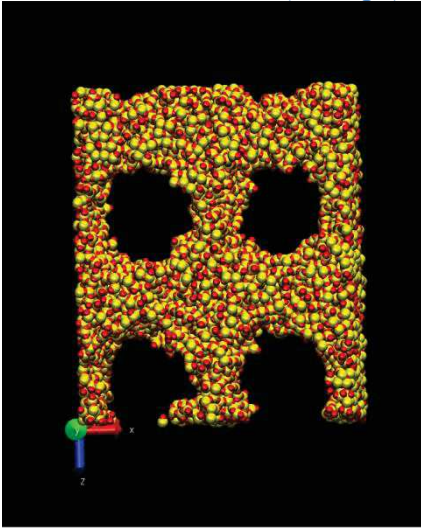
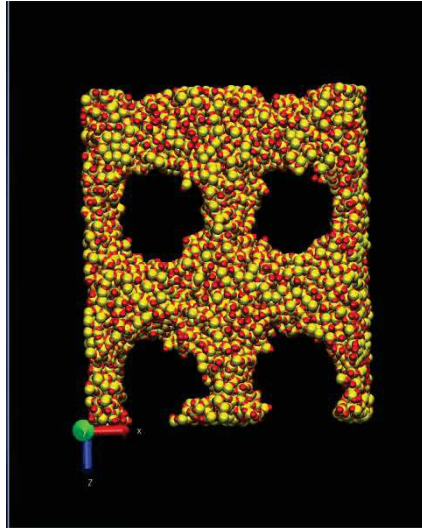
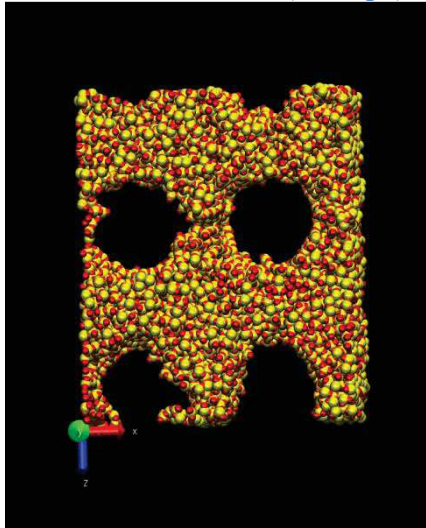
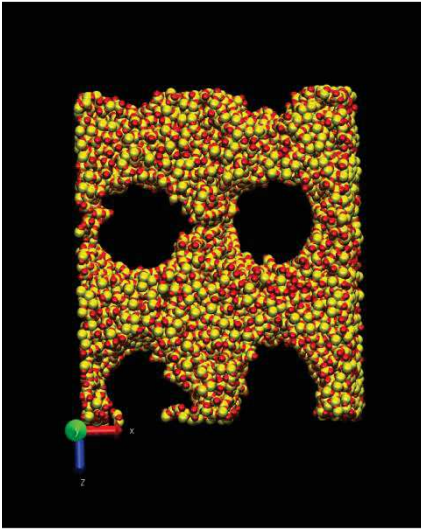
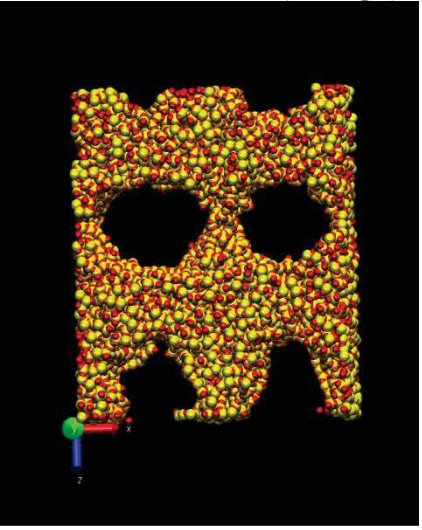
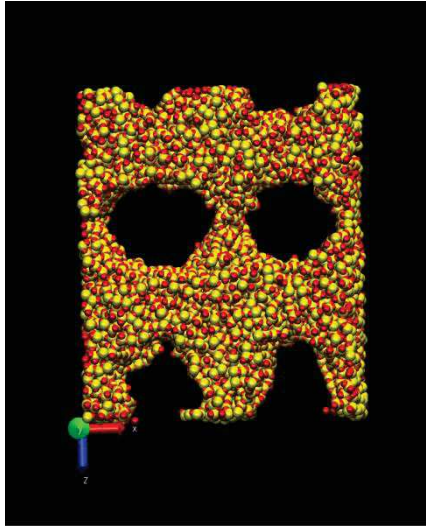
Figure V-7. Schéma présentant l'étude de modélisation modifiée. Notons l'étape du recuit initial.

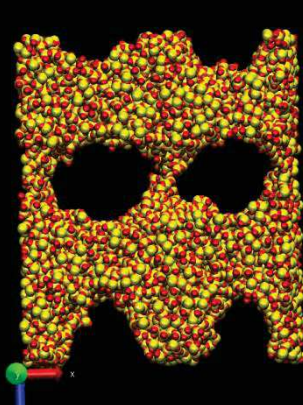
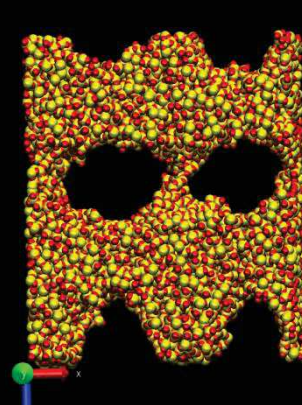
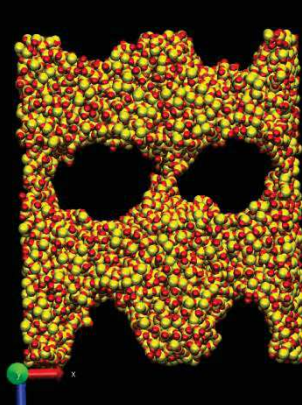
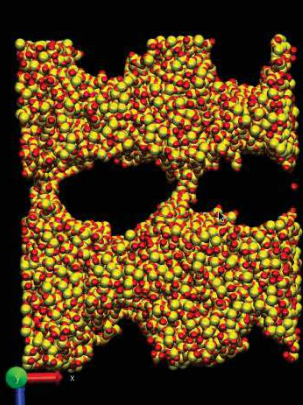
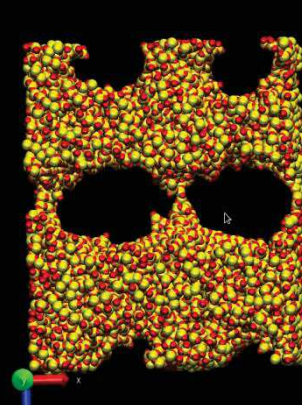
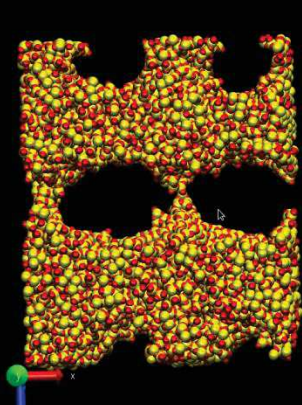
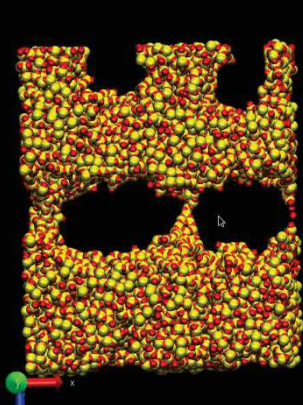
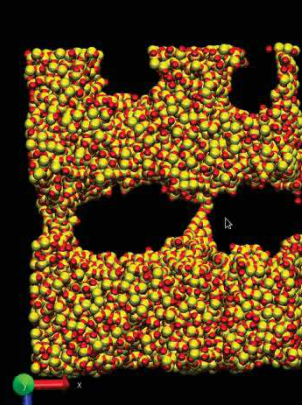
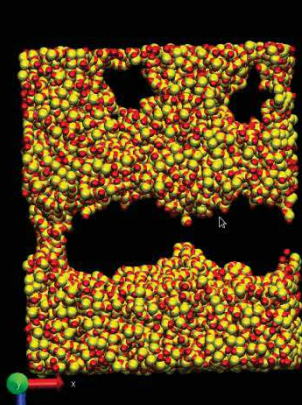
3. Analyse des résultats

3.1 Evolution de la boîte

Nous présentons dans un premier temps l'évolution de la boîte par une visualisation directe. Les boîtes après chaque série de 100 cascades ainsi que celle après la relaxation correspondante sont montrées dans la **Figure V-8**. La boîte avec recuit initial n'a pour l'instant subi que 6 séries de 100 cascades de déplacements. Dès la seconde série de cascades, elle présente le même comportement que celui de la boîte non recuite initialement. Le nombre de série de cascades subi par la structure non recuite initialement n'est pas suffisant pour observer l'évolution des pores. C'est pourquoi nous présentons seulement la boîte sans recuit initial.

Les pores sont initialement lisses et peu rugueux. Après la première série de 100 irradiations équivalentes à environ 0,12 dpa, les pores deviennent légèrement rugueux. La première relaxation suivante n'induit pas d'évolution visible. C'est après plusieurs séries d'irradiations que l'évolution progressive se manifeste clairement, avec la formation de pores très déformés et rugueux pour les plus grandes doses. De plus, on observe quelques atomes éjectés de la surface des pores. Après 9 séries correspondant à 1,08 dpa, il est intéressant d'observer que les deux pores du haut se referment alors que les deux pores du bas coalescent après la rupture du mur les séparant. Cet effet d'asymétrie trouve probablement son origine dans l'algorithme. Un objectif de la méthode « Up and Down » est de corriger la translation qui apparaîtrait si tous les projectiles étaient accélérés dans la même direction. Cet objectif semble être atteint pour les premières cascades. Malgré cet effort de correction, une translation se produit néanmoins pour les doses plus fortes. En observant entre 0,36 et 1,08 dpa, les pores qui se referment sont irradiés en moyenne par des projectiles de plus grande énergie alors que les pores ovoïdaux sont irradiés par des projectiles de plus faible énergie. (voir la **Figure V-3** pour la distribution des énergie d'impact en fonction de la profondeur).

Etat initial 	Série 1 : 100 cascade (0,12dpa) 	Relaxation 1 
Série 2 : 200 cascade (0,24dpa) 	Relaxation2 	Série 3 : 300 cascade (0,36dpa) 
Relaxation 3 	Série 4 : 400 cascade (0,48dpa) 	Relaxation 4 
Série 5 : 500 cascades (0,6dpa) 	Relaxation 5 	Série 6 : 600 cascades (0,6dpa) 

		
Relaxation 6	Série 7 :700 cascades (0,72dpa)	Relaxation 7
		
Série 8 :800 cascades (0,96dpa)	Relaxation 8	Série 9 :900 cascades (0,96dpa)
		
Relaxation 9		

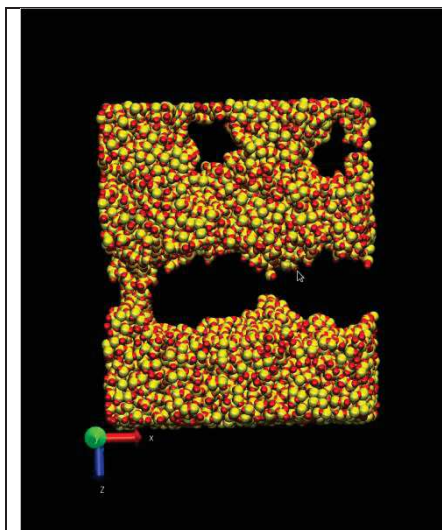


Figure V-8. Boîte après chaque série de 100 cascades et après la relaxation qui suit. Atome jaune : silicium. Atome rouge : oxygène

3.2 Analyse de la surface des pores par les volumes de Voronoï

Nous nous intéressons à l'état de la surface des pores, mais les images précédemment présentées, ne nous permettent pas de l'observer clairement. C'est pourquoi nous avons isolé les atomes de surface par la méthode des volumes Voronoï.

3.2.1 Diagramme de Voronoï

Le diagramme de Voronoï consiste à délimiter un espace en cellules pour chaque atome. Dans chaque cellule appartenant à un atome, l'ensemble des points sont plus proches de cet atome que de n'importe quel autre.

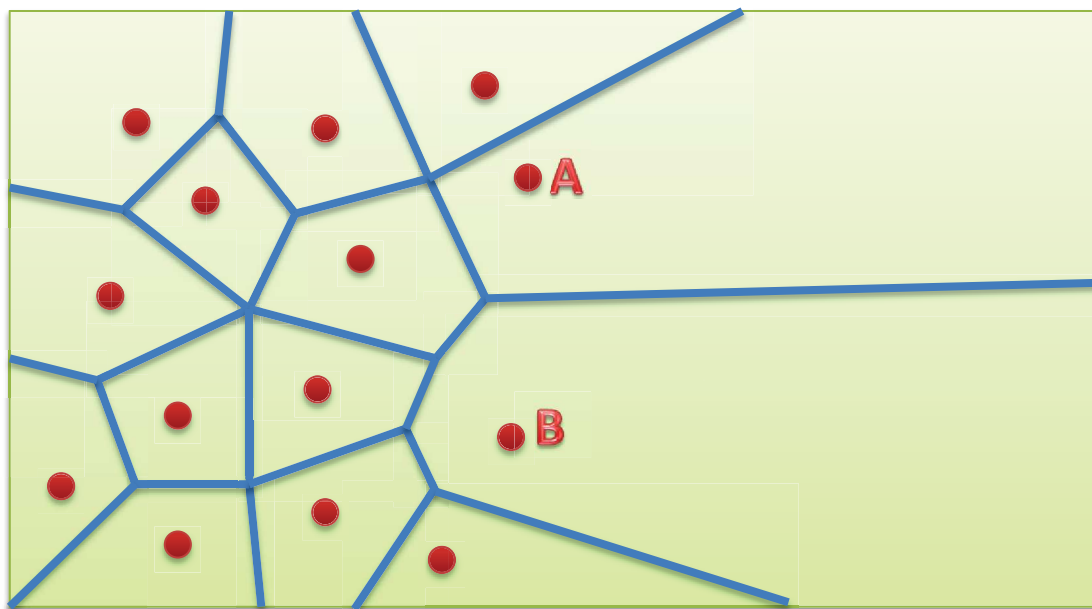


Figure V-9. Exemple en 2D du diagramme de Voronoï pour un ensemble d'atome.

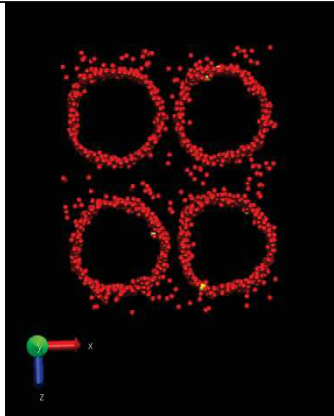
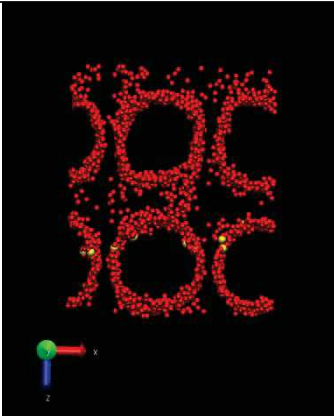
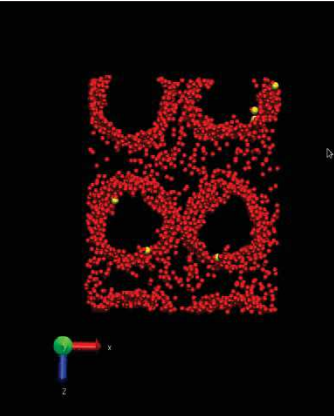
Dans la silice mésoporeuse, les atomes proches de la surface des pores possèdent des cellules Voronoï plus grandes (comme les cas **A** et **B** dans la **Figure V-9**). De cette manière, nous pouvons distinguer les atomes en surface des atomes loin des pores (bulk) dans le mur en choisissant une valeur seuil pour le volume de la cellule Voronoï.

Plusieurs algorithmes permettent de déterminer les volumes de Voronoï. Dans cette étude, une méthode stochastique est utilisée qui ne passe pas par la recherche de chacun des plans des volumes de Voronoï. En effet il n'est pas nécessaire de connaître la géométrie précise des volumes de Voronoï mais juste leur taille. Dans un premier temps 1 million de points sont dispersés aléatoirement dans la boîte de silice. Pour chaque point, l'atome le plus proche est recherché. A la fin du calcul, chaque atome possède un certain nombre de points proportionnel à la taille de son volume de Voronoï. Si un atome possède moins de 60 points, il est considéré comme un atome du « bulk », sinon il est considéré comme un atome de surface.

3.2.2 Organisation des atomes en surface des pores

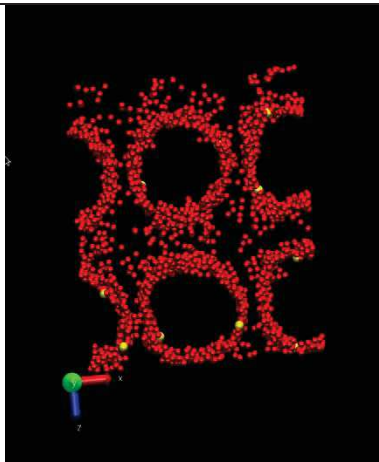
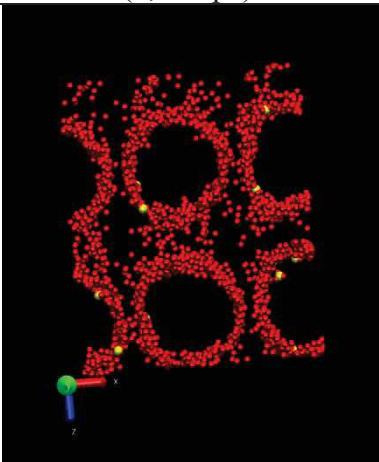
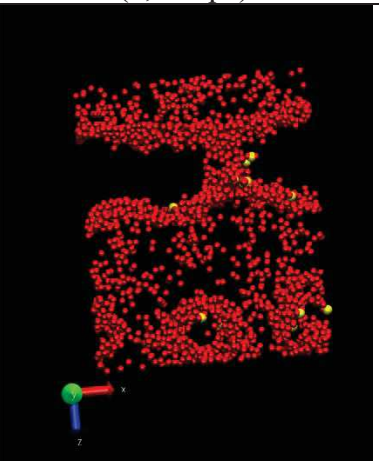
Les atomes caractérisés par un grand volume de Voronoï dans la boîte avec recuit initial sont présentés dans le **Tableau V-1**. Ces atomes sont principalement des oxygènes (rouge). Avant l'irradiation, les pores sont lisses et peu d'atomes des murs inter-pores sont détectés. Ces atomes des murs font partie des défauts initiaux. Sous irradiation à 0,12 ou à 0,72 dpa, il semble que plus d'atomes avec un grand volume local (Voronoi) sont créés mais c'est principalement à cause de la surface plus rugueuse des pores. Nous trouvons aussi que dans le mur, de nombreux atomes de grands volumes locaux sont créés et peuvent s'agréger. Ces rassemblements représentent probablement de petites cavités qui peuvent être considérées comme des micropores isolés.

Tableau V-1. Atomes caractérisés par un grand volume local (Voronoi) de la boîte avec recuit initial. La dérive dans le plan X-Y n'a pas été corrigée.

Avant irradiation, avec recuit initial	Après une série de 100 cascades (0,12dpa)	Après 6 séries de 100 cascades (0,72dpa)
		

Les atomes avec un grand volume local (Voronoi) de la boîte sans recuit initial sont représentés dans le **Tableau V-2**. Pour cette boîte avant irradiation, la surface des pores est plus rugueuse que celle avec recuit initial. Après la première série de cascades (0,12 dpa), peu d'évolution est observée. Après les 13 séries de cascades (1,56 dpa), de nombreux atomes avec un grand volume local (Voronoi) sont créés dans le mur et près des pores.

Tableau V-2. Atomes caractérisés par un grand volume local (Voronoi) de la boîte sans recuit initial. La translation n'a pas été corrigée.

Avant irradiation, sans recuit initial	Après une série de 100 cascades (0,12 dpa)	Après 13 séries de 100 cascades (1,56 dpa)
		

3.2.3 Nombre d'atomes avec un grand volume local (Voronoi)

Le nombre d'atomes avec un grand volume local (Voronoi) est également calculé. Ce nombre pourrait quantifier la surface des pores. La **Figure V-10.** montre le nombre des boîtes avec et sans recuit initial.

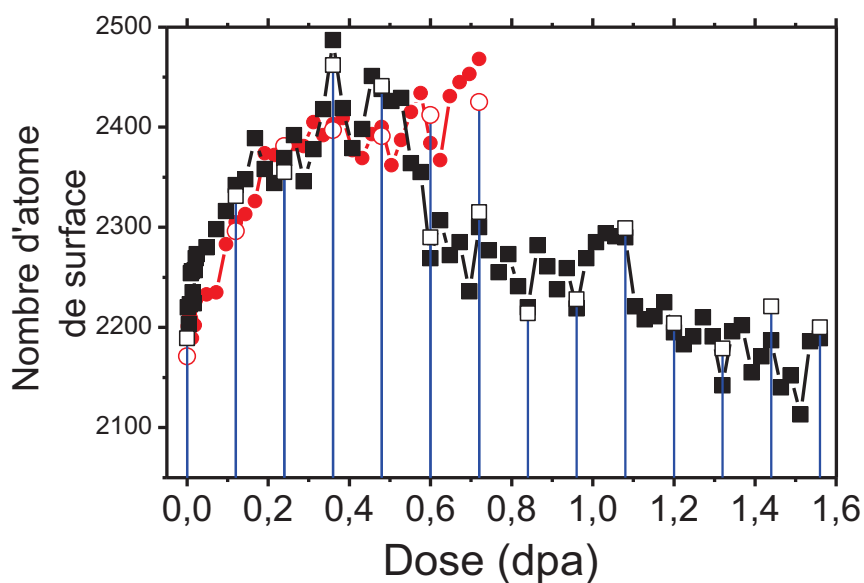


Figure V-10. Nombre d'atome avec un grand volume local (Voronoi). Rectangle noir : boîte sans recuit initial. Cercle rouge : boîte avec recuit initial. Les points sont tracés toutes les 20 cascades. Les marques solides représentent les nombres après cascades alors que les vides représentent les nombres justes après relaxations. Les lignes verticales servent à délimiter chaque série de cascades.

Sur la **Figure V-10** le nombre d'atome avec un grand volume local (Voronoi) augmente avant 0,5 dpa dans les deux boîtes. C'est principalement dû au fait que la surface devient plus rugueuse. (voir **Figure V-11**)

Après 0,5 dpa, le nombre d'atome avec un grand volume local de la boîte sans recuit initial commence à diminuer. Ce phénomène se poursuit jusqu'à la dose plus importante ~1,56 dpa. Cet effet est principalement lié à l'effondrement des pores. (voir **Figure V-11**)

L'effet dans la boîte avec recuit initial semble plus tardif, il augmente encore entre 0,5 et 0,7 dpa. Il est probable que si une dose plus importante avait été mise en œuvre, un effondrement total des pores aurait été observé.

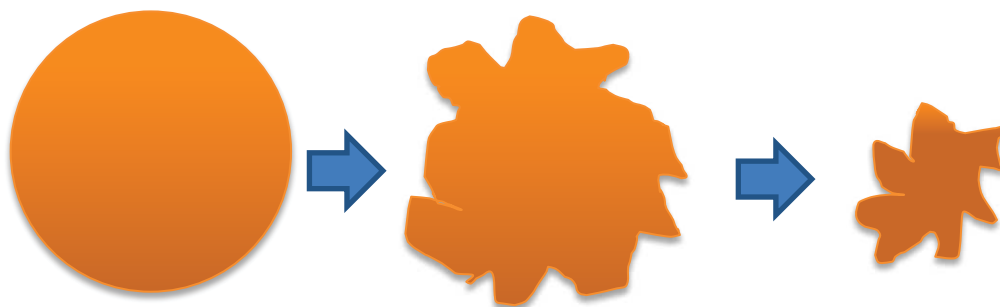


Figure V-11. Schéma d'évolution de la surface des pores. Dans un premier temps la rugosité explique la variation de la surface. Ensuite, la réduction de la taille des pores prédomine.

3.3 Dimension de la boîte

La boîte se rétrécit car la contrainte est annulée par la relaxation. La diminution de la dimension de la boîte, exprimée en pourcentage, est tracée dans la **Figure V-12**.

$$DimX(\%) = \frac{X(D) - X_0}{X_0}$$

$X(D)$ - Largeur X après une dose D.

X_0 - Largeur X initiale.

Les modifications relatives des dimensions X, Y et Z sont très proches. La boîte se contracte progressivement et linéairement en fonction de la dose exprimée en dpa. Celle ayant subi un recuit initial se contracte moins que celle sans recuit initial puisque le recuit initial contracte déjà la boîte avant l'irradiation. Mais ce décalage entre les deux boîtes est si léger que le recuit initial n'a pas d'impact significatif sur la rigidité de la structure. Nous notons aussi que les courbes ne montrent pas encore de phénomène de saturation. Une dose plus importante est nécessaire pour atteindre la saturation. La comparaison avec l'expérience sera présentée au Chapitre VI.

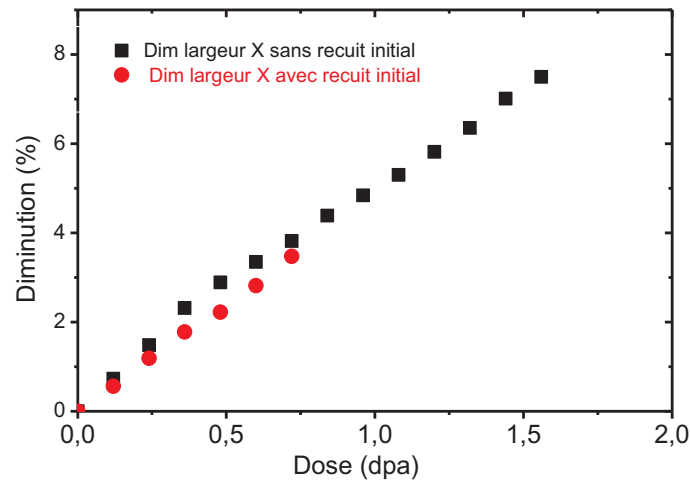


Figure V-12. Diminution de la largeur de la boîte. Les largeurs X, Y, et Z évoluent de façon similaire. Rectangle noir : boîte sans recuit initial. Cercle rouge : boîte avec recuit initial.

5.3b Diminution isotrope

Dans la section précédente, il est mentionné que la diminution de la boîte dans les trois directions X, Y et Z est très voisine, autrement dit la contraction est isotrope. Ceci est surprenant parce que l'irradiation n'est pas isotrope : l'ion entre perpendiculairement au plan X-Y. Sur la **Figure V-13**, les rapports de diminution $DimX/DimY$, $DimY/DimZ$ et $DimX/DimZ$ sont tracés.

Ces rapports sont définis comme suit.

$$DimX/DimY = \frac{X(D) - X_0}{X_0} / \frac{Y(D) - Y_0}{Y_0}$$

En général, la différence entre $DimX/DimY$, $DimY/DimZ$ et $DimX/DimZ$ est très petite. Il se trouve que les diminutions des largeurs X et Y sont quasiment identiques, alors que les largeurs Y et Z ou X et Z présentent de légères différences. Avant 1,0 dpa, ces rapports $DimY/DimZ$ ou $DimX/DimZ$ sont inférieurs à 1, ce qui signifie que la boîte se contracte légèrement moins dans la direction Z. Ce phénomène se stabilise au-delà de 1 dpa. Comme ces décalages sont très petits que l'on peut considérer que c'est dû à un effet statistique.

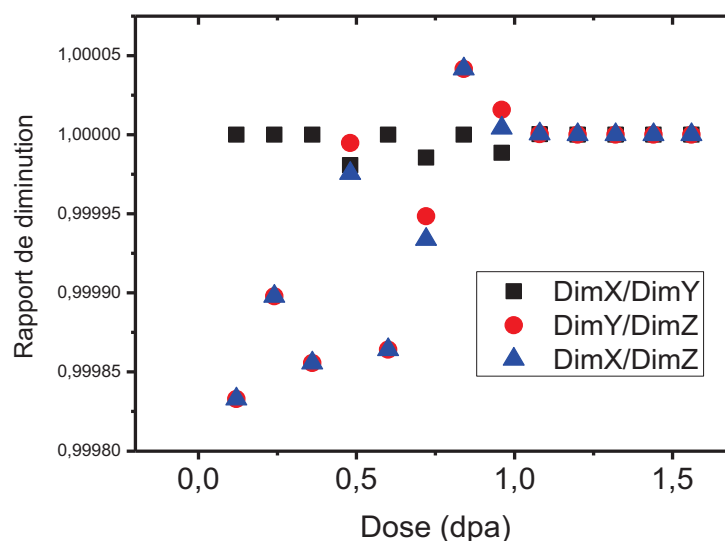


Figure V-13. Comparaison des diminutions de la boîte dans les directions X, Y et Z.

3.4 Analyse des liaisons covalentes du réseau de silice

Dans ce paragraphe, nous allons analyser les évolutions structurales du réseau de silice sous l'impact de l'irradiation. Ces évolutions seront quantifiées par des paramètres tels que : l'angle Si-O-Si, les oxygènes non-pontant (noté NBO) et les atomes de silicium coordonnés avec cinq O (noté Si5). En effet, les NBO ou Si5 sont en quelque sorte une indication du « degré » de polymérisation du réseau de la silice.

3.4.1A Evolution de l'angle Si-O-Si

L'analyse de l'angle Si-O-Si est la plus importante puisque c'est la seule grandeur qui a été mesurée expérimentalement (voir les Chapitres III et IV, section infrarouge). L'évolution de l'angle moyen Si-O-Si en fonction du dommage d'irradiation et des relaxations consécutives est présentée sur la Figure V-14.

Dans la boîte avec recuit initial, l'angle Si-O-Si moyen est initialement de $145,2^\circ$, ce qui est un peu faible pour la silice classique. Dans un article de référence, Newton et Gibbs montrent que l'énergie de liaison minimale est obtenue pour un angle Si-O-Si de 150° . [108] Dans l'article de Delaye, cette valeur pour la silice non poreuse modélisée est de 149° . [61] Ceci peut s'expliquer par la présence des pores. On observe qu'après la première série de cascades, l'angle moyen diminue, comme montré par les expériences sur les silices « classiques » (Devine [34]).

Dans la boîte sans recuit initial, l'angle Si-O-Si moyen est initialement de $140,7^\circ$ ce qui est encore plus petit. Contrairement à ce qui est observé dans la modélisation relative à la boîte avec recuit initial, la première série de cascades augmente cet angle. Pour cette boîte sans recuit initial, cet angle augmente avec la première série de cascades qui se comporte comme le recuit initial.

Après la première série de cascades, les angles observés juste après la relaxation sont systématiquement plus petits que ceux après la dernière cascade de la série avant relaxation. Ceci est compatible avec le rétrécissement de l'ensemble de la boîte.

Il est important de remarquer que les deux courbes convergent après la première série de cascades (voir la Figure V-14) et que tous les deux augmentent en continu jusqu'à la plus grande dose simulée.

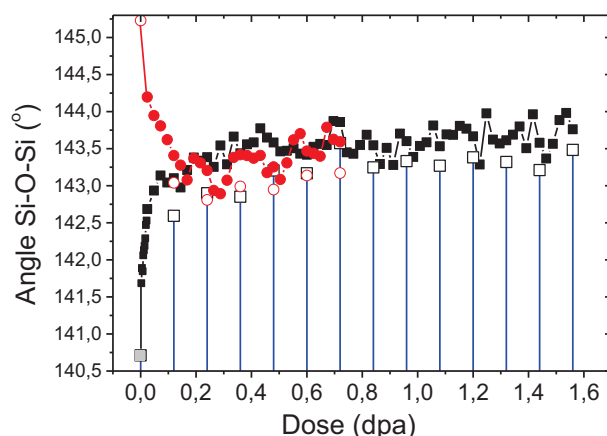


Figure V-14. Angle Si-O-Si moyen en fonction du dommage exprimé en dpa, pour les configurations étudiées (boîte sans et avec recuit initial). Rectangle noir: boîte sans recuit initial. Cercle Rouge : boîte avec recuit initial. Les marquages solides représentent les résultats de cascades alors que les vides représentent les résultats de relaxation. Les lignes verticales bleues délimitent chaque série de cascades.

3.4.1B Distribution de l'angle Si-O-Si

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié l'évolution de l'angle moyen Si-O-Si en fonction de la dose. Nous nous intéressons maintenant à la distribution de cet angle. Cette distribution est présentée avant irradiation, après la deuxième cascade de la série 1 (0,0024 dpa) et après la 100^{ème} cascade de la série 9 (1,08 dpa) sur la **Figure V-15**. Avant l'irradiation, la bande principale de la distribution s'étend de 120° à 180° avec un maxima vers 140°. Entre 90° et 110°, il y a aussi une faible « bande secondaire » que l'on peut attribuer aux défauts natifs et ceux localisés près des pores.

Pour la boîte avec recuit initial, la bande de la distribution principale se déplace vers des valeurs plus faibles après les 100 cascades de la première série et il ne bouge plus de façon visible après les séries suivantes comme précédemment montré dans la **Figure V-15**. On observe aussi que la bande secondaire augmente et s'élargit.

Pour la boîte sans recuit initial, la bande de distribution principale se déplace vers les angles plus élevés après 100 cascades de la première série et n'évolue plus après la 13^{ème} (1,56 dpa). On remarque qu'après la première série cette bande est lissée, et que la bande secondaire est lissée.

Nous supposons que ce sont les atomes près des pores qui contribuent principalement à la variation de l'angle Si-O-Si. Nous avons dissocié les triplets Si-O-Si près des pores (surfaiques) des triplets loin des pores (bulk). Il apparaît que les angles des triplets près des pores varient le plus mais comme ils sont très moins nombreux, ce sont au final les angles des triplets loin des pores qui contribuent davantage.

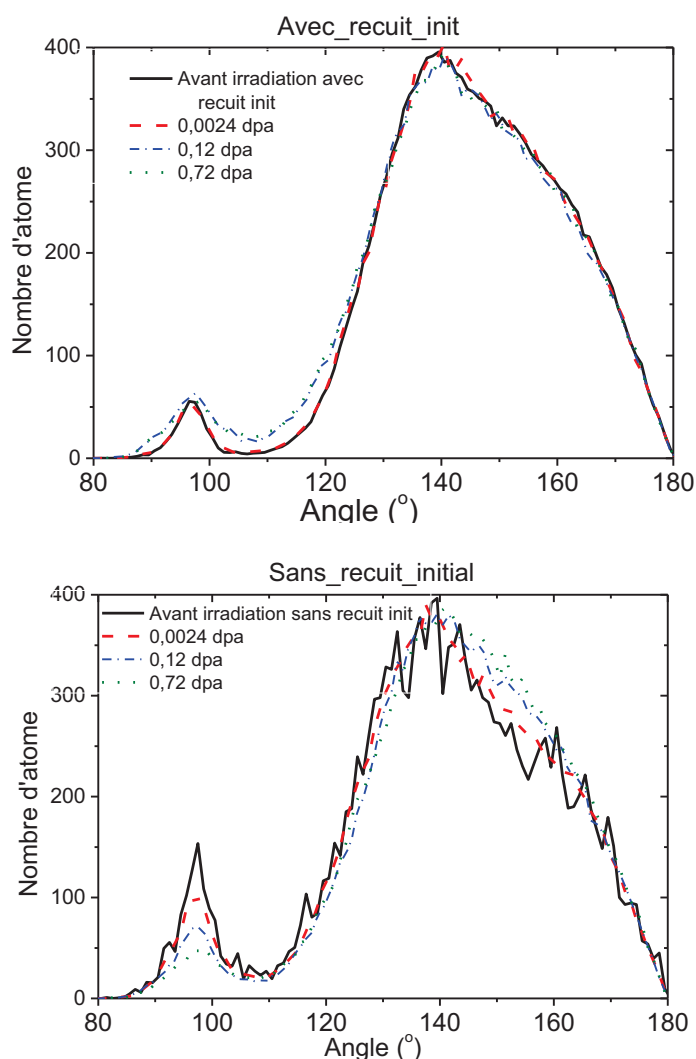


Figure V-15. Distribution de l'angle Si-O-Si. Ligne noire continu : avant irradiation. Ligne rouge en pointillés longs: après la 2^{ème} irradiation de la série 1 (0,024 dpa). Vert en pointillés courts : après la 100ème irradiation de la série 6 « avec recuit initial » (0,72 dpa) et de la série 13 «sans recuit initial » (1,56 dpa). Haut : distribution de la boîte avec recuit initial. Bas : distribution de la boîte sans recuit initial.

3.4.2 Oxygène nonpontant (NBO)

L'évolution de nombre d'oxygène non pontant (Non-Bridging Oxygen en anglais) en fonction du dommage est présentée sur la **Figure V-16**. Les résultats obtenus avec et sans recuit initial des boîtes sont présentés. Le nombre de NBO mesure le « degré » de dépolymérisation du réseau de silice. Les résultats relatifs à l'atome de silicium partagé entre trois oxygènes (Si3) ne sont pas présentés ici mais ils montrent la même tendance. Comme les NBO, les Si3 sont caractéristiques de la dépolymérisation. Notons qu'un Si3 est différent de ce qui est appelé Q³. Les Si3 et Si4 sont simplement des siliciums ayant trois ou quatre oxygènes voisins. Alors que les Q³ et Q⁴ représentent les siliciums ayant trois ou quatre oxygènes voisins qui sont reliés à un autre silicium (O pontants). Notons aussi qu'un NBO n'est pas exactement identique au NBOHC (Non-Bridging Oxygen Hole Centre) présenté dans l'étude bibliographique.

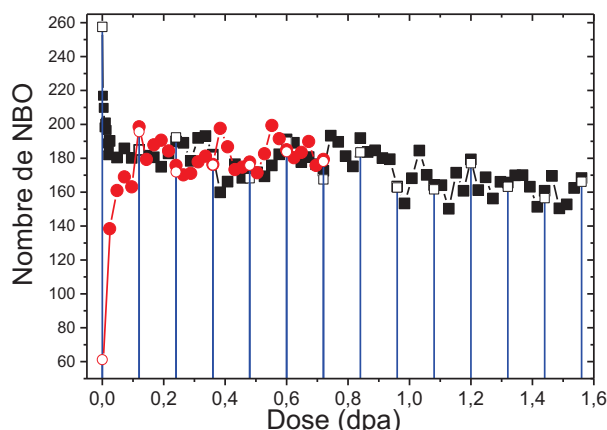


Figure V-16. Evolution du nombre d'oxygène non pontant en fonction du dommage exprimé en dpa, pour les configurations étudiées (boîte sans et avec recuit initial). Rectangle noir: boîte sans recuit initial. **Cercle rouge:** boîte avec recuit initial. Les marques solides représentent les résultats après les cascades mais avant relaxation alors que les marques vides représentent les résultats après relaxation. Les **lignes verticales bleues** délimitent chaque série de cascades.

La boîte avec recuit initial a initialement 60 NBOs ce qui est inférieur au cas sans recuit initial. Ceci montre l'efficacité du recuit initial en termes de recuit des défauts ponctuels. Après la première série de cascades, de nombreux NBOs sont créés dans la boîte avec recuit initial. Alors que dans la boîte sans recuit initial, de nombreux NBOs sont éliminés. Ici la première série de cascades induit un effet similaire à celui d'une relaxation. Après la première série de cascades, les évolutions du nombre de NBOs dans ces deux boîtes convergent et semblent se stabiliser autour de 170, sur 15200 atomes d'O. Les relaxations suivantes ne permettent pas d'éliminer ces NBOs. On observe que pour les doses plus grandes, ce nombre de NBO diminue doucement en continu, notamment dans la boîte sans recuit initial.

3.4.3 Silicium lié à cinq oxygènes (Si5)

L'évolution du nombre de silicium partagé entre cinq oxygènes (Si5) en fonction du dommage est présentée sur la **Figure V-17**. Contrairement aux NBOs, le Si5 est mesure d'un « degré » de « surpolymérisation » du réseau de silice. Les oxygènes partagés entre trois siliciums (O3) ne sont pas présentés ici mais la même tendance est observée dans ce cas. Les O3 et Si5 sont en effet les atomes sur-coordonnés.

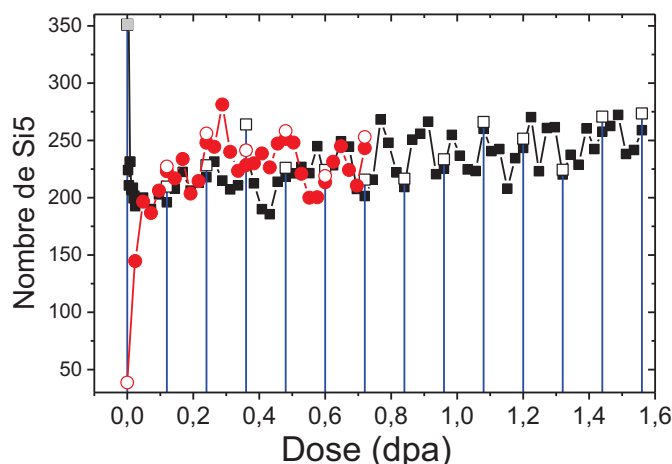


Figure V-17. Evolution du nombre de Si5 en fonction du dommage exprimé en dpa, pour les configurations étudiées (boîte sans et avec recuit initial). Rectangle noir: boîte sans recuit initial. **Cercle rouge:** boîte avec recuit initial. Les marques solides représentent les résultats après cascades alors que les marques vides représentent les résultats après relaxation. Les **lignes verticales bleues** servent à délimiter chaque série de cascades.

Après les premières séries de cascades, le nombre de Si5 évolue comme celui des NBOs. Après la première série de cascades, de nombreux Si5 sont créés brusquement dans la boîte avec recuit initial et sont éliminés dans celle sans recuit initial. Puis les deux courbes convergent. La relaxation n'a pas d'impact significatif sur le nombre de Si5 comme sur le nombre de NBO. Ce nombre de Si5 augmente doucement en continu après la première série de cascades, contrairement à la diminution de NBO.

Pour résumer, la modélisation de l'irradiation met en évidence une diminution du nombre de NBOs et une augmentation des entités Si5 ce qui traduit une tendance à la polymérisation et une mise en désordre du réseau de silice.

4. Discussion

Nous avons analysé les résultats d'irradiation selon trois critères du réseau de silice, l'angle Si-O-Si, le nombre de NBO et le nombre de Si5. Les deux boîtes, sans et avec recuit initial commencent par des états très différents. Il est très remarquable que pour les trois paramètres examinés, après les irradiations de faible dose, les structures des deux boîtes convergent. Par ailleurs, nous observons que les paramètres évoluent régulièrement avec l'augmentation de la dose. Ceci s'explique ainsi. A court terme c'est le réseau de silice qui détermine ces paramètres. Par contre, à long terme, c'est la structure mésoporeuse qui les détermine. Il semble donc que la saturation ne sera pas atteinte tant que les pores subsisteront et qu'il faudrait augmenter le nombre de cascades pour l'atteindre.

Afin d'évaluer la contribution des pores sur les évolutions sous irradiation, l'étude de Delaye et al.[61] sur la silice non poreuse irradiée par des ions projectiles de ^{235}U de 0,6keV a été comparée à cette étude (**Figure V-18**). La silice non poreuse possède initialement des angles Si-O-Si plus grands $\sim 149^\circ$. Sous une dose d'environ 0,1 dpa, l'angle diminue à 141° , qui est beaucoup plus petit que celui de la silice mésoporeuse sous la même dose. De plus, l'angle Si-O-Si de la silice non poreuse semble continuer à diminuer après 0,1 dpa alors que celui de la silice mésoporeuse continue à augmenter. Il apparaît donc que la surface des pores permet de relaxer le réseau de la silice. Autrement dit, les pores permettent d'accommoder les effets induits par l'irradiation.

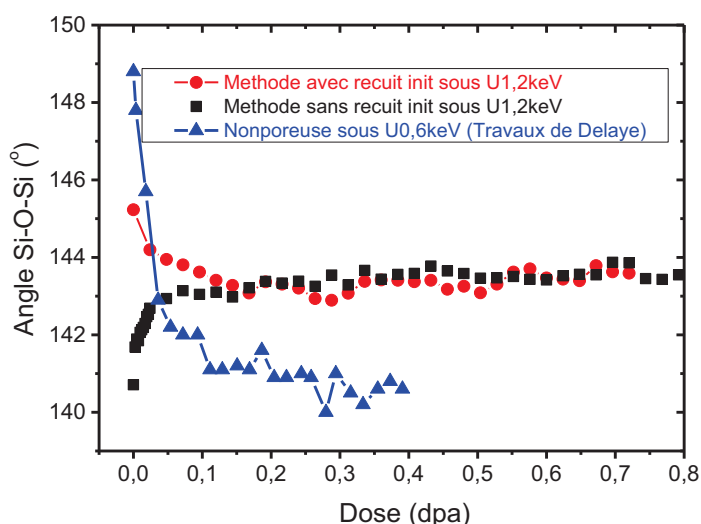


Figure V-18. Evolution de l'angle Si-O-Si modélisé dans cette étude (Mésoporeuse) comparée à l'étude de Delaye et al.

La comparaison des résultats expérimentaux avec la modélisation est présentée dans le Chapitre VI.

VI. Chapitre VI. Discussion

Introduction du chapitre

Dans ce chapitre, nous allons confronter les résultats expérimentaux et théoriques obtenus dans cette étude, afin d'obtenir une interprétation globale des effets d'irradiation sur les structures mésoporeuses de silice. Bien évidemment, cette interprétation ne sera pas exhaustive et certains aspects seront peu ou pas abordés, car trop peu de résultats expérimentaux ont été obtenus dans ce domaine pour aboutir à des conclusions satisfaisantes. Les trois points suivants seront plus particulièrement développés :

- (i) Influence du régime d'irradiation sur l'endommagement des silices.
- (ii) Comparaison de l'évolution de la structure mésoporeuse par effet thermique et effet radioactif.
- (iii) Confrontation des résultats expérimentaux et de modélisation.

1. Influence du régime d'irradiation sur l'endommagement des silices

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'énergie apportée à la cible par la particule incidente se dissipe selon deux modes principaux : les processus balistiques et les processus électroniques. L'un des objectifs visé au début de ce travail était d'évaluer l'influence de chacun de ces processus sur l'évolution de la structure mésoporeuse. Dans ce paragraphe, après avoir discuté de l'impact de l'irradiation sur les silices non poreuses obtenues par voie sol-gel et par voie thermique, nous décrirons l'effet des processus balistiques sur l'évolution de la structure mésoporeuse à travers le calcul de la section efficace d'endommagement par des ions Au. Ces sections efficaces d'endommagement seront comparées en fonction des différentes énergies de l'ion, et des différentes morphologies de matériaux. Les processus électroniques seront abordés en étudiant leur impact sur l'évolution de la porosité des matériaux. Enfin, tous les résultats obtenus (irradiations en régime électronique et balistique) seront synthétisés en prenant comme dénominateur commun, le degré de compaction des matériaux.

Afin de comparer les résultats obtenus au cours des différentes irradiations, contrairement aux résultats présentés dans les chapitres III et IV qui ont été tracés principalement en fonction de la fluence, nous avons utilisé un indicateur, la dose (D), relatif à un dépôt d'énergie par unité de volume, calculé à partir de la relation suivante :

$$D = F \times dE/dx$$

F - fluence,

dE/dx - pouvoir d'arrêt.

La dose peut être associée aux processus électroniques, noté $D_{elec.}$, ou balistiques, noté $D_{nucl.}$, selon que l'on utilise le pouvoir d'arrêt électronique ou balistique. A noter que la dose n'a de sens que si le pouvoir d'arrêt considéré est homogène dans le volume considéré. Cette condition est généralement remplie pour les irradiations qui nous concernent.

1.1 Comparaison des résultats expérimentaux obtenus sur les matériaux non poreux avec les données bibliographiques

Rappelons que Devine a publié une revue dans laquelle il présente les nombreuses études relatives à l'endommagement microscopique et macroscopique de silices amorphes obtenues par des procédés d'élaboration haute température, dits « classiques » dans cette thèse, par différentes irradiations en régime électronique et/ou balistique. [34] Les principaux enseignements de ce travail ont été présentés au 3.2.2, Chapitre I.

Nous avons voulu confronter les résultats obtenus sur les silices non poreuses élaborées par voie sol-gel avec ce travail, afin d'évaluer l'impact de la voie de synthèse, lié notamment à la réticulation plus ou moins importante du réseau de silice. Par ailleurs, des couches minces de silices élaborées par des méthodes « classiques » ont également été irradiées. La comparaison de ces résultats présente également l'intérêt de « valider » les méthodes de mesures mises en œuvre dans notre travail, notamment la réflectivité des rayons-X (RRX).

Pour cela, les mesures de décalage de la position de la vibration TO_3 mesurée par IR, ainsi que des résultats de densité obtenus à partir des mesures de RRX. Ces résultats sont présentés sur la **Figure VI-1** et la **Figure VI-2**. Les résultats ont été partiellement présentés dans la section 3 au Chapitre IV. Ils sont ici tracés en fonction de la dose balistique, un paramètre plus judicieux que la fluence, pour une comparaison plus globale.[35]

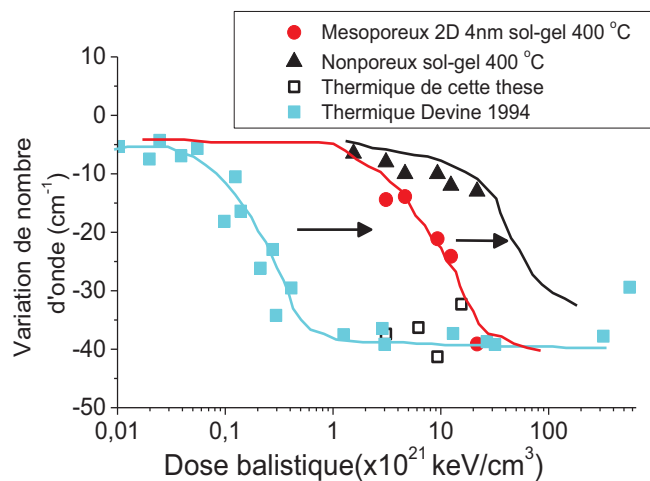


Figure VI-1: Déplacement de bande TO_3 en fonction de la dose de l'effet balistique. Cercle : résultat de silice mésoporeuse 2D 4nm sol-gel sous irradiation Au 0,5MeV. Triangle : résultat de silice non poreuse sol-gel sous irradiation Au 0,5MeV. Carré vide : résultat de silice classique (thermique) sous irradiation Au 0,5MeV. Carré rempli : synthèse des résultat dans l'article de Devine.[34]

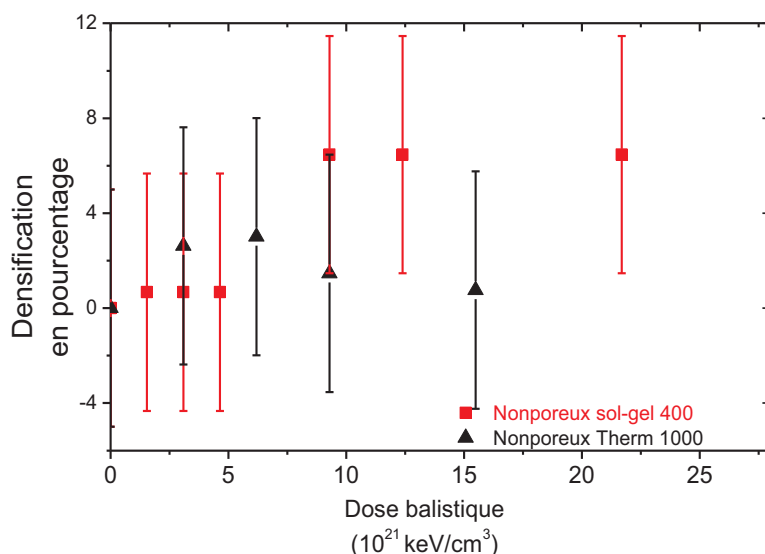


Figure VI-2. Densification des couches minces non poreuses sol-gel (400°C) et classique (thermique 1000°C) sous irradiation Au 0,5 MeV.

Bien que l'incertitude sur les mesures de la densité des couches soit importante, les résultats présentés sur la **Figure VI-2**, relatifs à la silice « classique », sont en bon accord avec la densification à saturation généralement mesurée pour ce type de matériau (environ 3%). Le déplacement de la bande TO_3 (**Figure VI-1**), à saturation (-40cm^{-1}) est également cohérent avec la bibliographie. Ces deux résultats valident les méthodologies de mesure mises en œuvre dans ce travail, et permettent d'appréhender avec confiance les résultats obtenus sur les matériaux mésoporeux.

Précisons que les silices sol-gel non poreuses irradiées par des ions or ayant une énergie de 0,5MeV ont reçues, exceptée pour les échantillons irradiés à la première fluence ($5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$), des doses $D_{\text{nucl.}} > 10^{24} \text{ eV.cm}^{-3}$ ce qui correspond au domaine de saturation des propriétés (densité et déplacement de la bande TO_3) pour les effets balistiques. Cependant, nous observons (**Figure VI-1**) que le déplacement de la bande TO_3 n'est respectivement que de -10cm^{-1} et -40 cm^{-1} pour l'irradiation par des ions or d'énergie 0,5MeV. Ce résultat semble indiquer une meilleure tolérance à l'irradiation des silices élaborées par voie sol-gel. En effet, l'angle de la liaison Si-O-Si dans les silices sol-gel est moins affecté par l'irradiation comparativement à la silice « classique ». Les mesures de densification (**Figure VI-2**) confortent cette tendance. On observe que le processus de densification devient significatif (saturation pour une densification d'environ 5%) pour une dose $D_{\text{nucl.}}$ plus élevée, comprise entre 4,5 et $9 \times 10^{21} \text{ keV/cm}^3$. On note également, sans que l'on ait d'explication précise à apporter à ce phénomène, que le palier de saturation de la densification est obtenu pour une valeur d'environ 5%, qui est plus élevée que pour la silice « classique ».

En conclusion, la silice obtenue par voie sol-gel est plus tolérante à l'irradiation, notamment dans le domaine balistique, que son homologue élaborée par voie « classique ».

1.2 Endommagement des silices mésoporeuses par des ions Au (0,5<E<12MeV)

Ce paragraphe traite des résultats obtenus à partir des irradiations par des ions Au d'énergie comprise entre 0,5 et 12MeV. Dans cette gamme d'énergie, au moins jusqu'à une valeur de 3 MeV (voir Chapitre IV **Tableau IV-1**), les processus balistiques sont prépondérants.

Le modèle Marples basé sur le recouvrement des zones endommagées sera appliqué pour modéliser les courbes d'évolution de la densification en fonction de la fluence et obtenir une section efficace d'endommagement. Le principe du modèle est présenté dans le Chapitre I, « Etude bibliographique ». On rappelle l'équation finale :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0}\right)_{sat} (1 - \exp(-vRt)) \quad (1)$$

Cette équation (1) a initialement été utilisée pour l'irradiation interne dans le but d'extraire le volume endommagé par chaque événement (désintégration radioactive). Pour les irradiations externes sur des couches minces, nous supposons que la zone endommagée est approximativement cylindrique, ce qui permet de calculer une surface endommagée par un ion, que l'on peut assimiler à une section efficace. Il suffit pour cela, de remplacer le terme vRt dans l'expression (1) par σF dont σ est la surface endommagée (section efficace), F est la fluence.

Notons également qu'un modèle de Marples plus sophistiqué, peut prendre en compte un recuit des défauts au cours de l'irradiation. Toutefois, les mesures que nous avons réalisées (nombre de point et incertitude) ne permettent pas une telle approche. C'est donc le modèle dans sa version simple qui a été utilisé pour exploiter les résultats.

1.2.1 Endommagement des silices mésoporeuses par des ions Au 0,5MeV

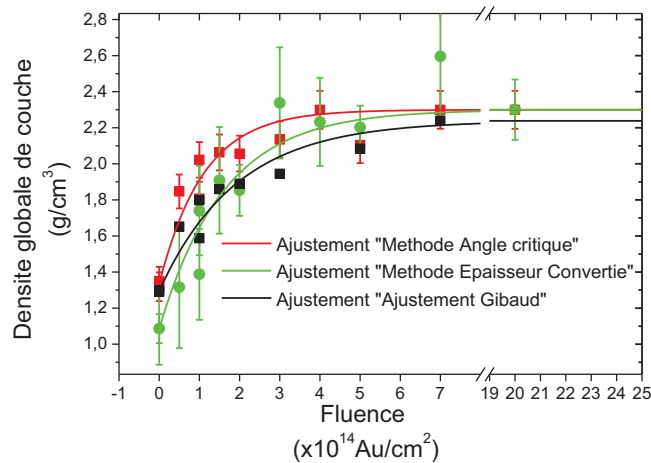


Figure VI-3. Ajustement par le modèle de Marples de la densité globale des couches 2D 4nm sous irradiation Au 0,5MeV (méthode du moindre carré)

La **Figure VI-3** montre le résultat de l'ajustement par le modèle de Marples des points expérimentaux relatifs à l'évolution de la densité des couches 2D 4nm sous irradiation Au 0,5MeV pour les différentes méthodes de traitement utilisées. La surface endommagée σ (section efficace) obtenue à partir de ces traitements est 0,91 nm², 0,62 nm² et 0,52 nm² respectivement par les méthodes de l'angle critique, de l'épaisseur convertie et de l'ajustement théorique (Gibaud). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur et conduisent à un diamètre de la surface endommagée de 0,93±0,14nm. Ce diamètre est très inférieur au diamètre des pores de la structure qui est d'environ 4 nm.

1.2.2 Influence de l'énergie des ions sur l'endommagement des silices mésoporeuses et non poreuse classique

Le modèle de Marples a également été appliqué pour déterminer une section efficace d'endommagement en fonction de l'énergie des ions (voir la **Figure VI-4**). La diminution d'épaisseur ainsi que les ajustements Marples sont également présentés sur la **Figure VI-4**.

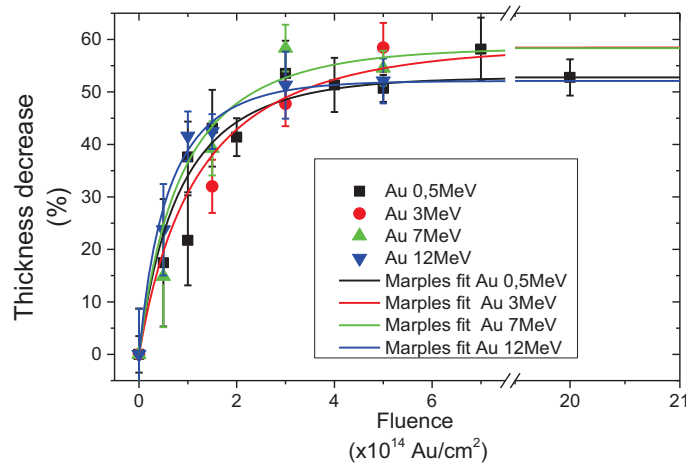


Figure VI-4. Diminution de l'épaisseur totale des couches 2D 4nm en fonction de la fluence pour différentes énergies des ions Au 0,5-3-7-12 MeV et ajustement correspondant.

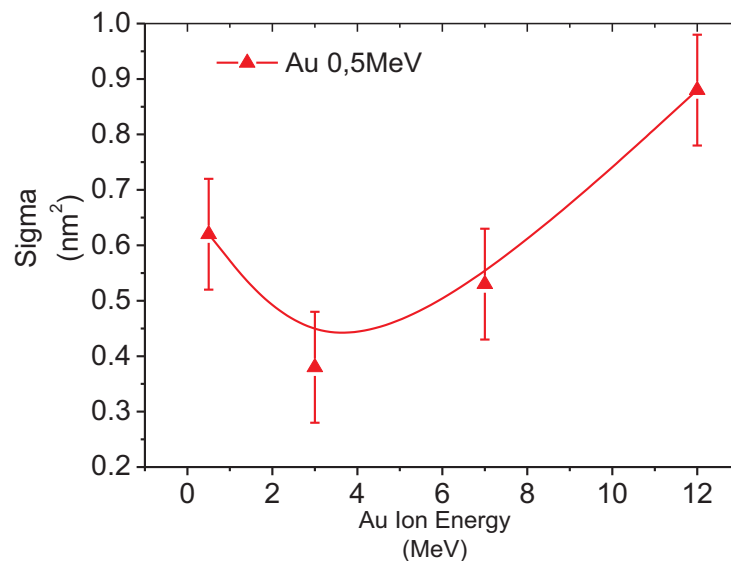


Figure VI-5. Surface endommagée par ion σ (section efficace d'endommagement) calculée à partir modèle de Marples. La méthode de calcul de densité est « l'épaisseur convertie » Le critère est le moindre carré.

La courbe présentée sur la **Figure VI-5** met en évidence que la section efficace d'endommagement des ions Au 3-7 MeV est plus basse que celle des ions Au 0,5-12 MeV. L'endommagement est plus fort quand le processus de dépôt d'énergie est soit très balistique, soit très électronique. Ce résultat est cohérent avec l'observation qualitative des courbes REX présentées au Chapitre IV, **Figure IV-13**. Ce résultat a été également comparé avec celui obtenu par Toulemonde sur des silices classiques (thermiques) [66, 93] (**Figure VI-6**).

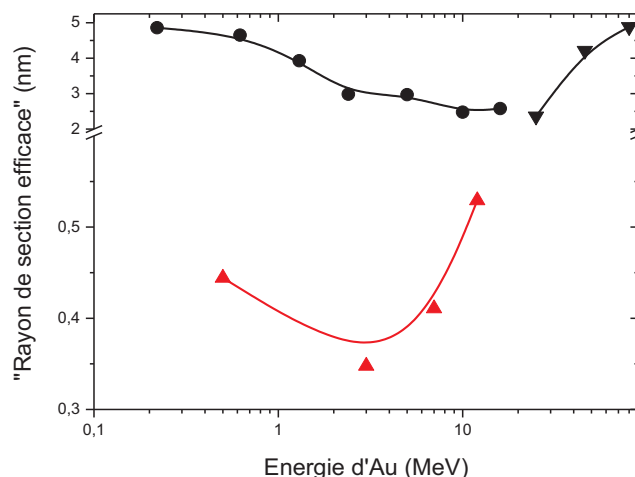


Figure VI-6. Comparaison des sections efficace d'endommagement. Les triangles rouges sont obtenus à partir des irradiations de silice mésoporeuse 2D 4nm. Les marques noirs sont tirés des études de Toulemonde [66, 93] (respectivement mesures par infrarouge et mesures par SAXS).

On observe que le rayon de la surface d'endommagement par les ions Au, pour les silices mésoporeuses, est très inférieur au rayon obtenu dans les mêmes conditions d'irradiation pour les silices classiques. L'origine de cet écart est difficile à interpréter, mais il est vraisemblable qu'il soit lié à la nature différente du réseau de silice. Bien que la silice mésoporeuse sol-gel soit recuite à 400°C, il est probable que le réseau de silice présente un caractère métastable, favorable pour la recombinaison des défauts créés par l'irradiation, ce qui n'est pas le cas de la silice thermique dense « classique » élaborée à 1000°C. Par ailleurs, le minima de la courbe de forme U (appelée aussi « U-shaped ») dans les travaux de Toulemonde, est légèrement décalé par rapport à celui observé sur la courbe qui a été établie à partir des résultats obtenus dans cette étude, ce qui indique que les effets d'énergie dans la silice mésoporeuse et dans la silice « classique » sont dissociés et que la définition de section efficace dans ces deux matériaux n'est pas la même.

Cependant, il apparaît que le « rayon d'endommagement » obtenu est plus petit que la taille des pores (~4 nm). Il faut également considérer que la présence de tels pores pourrait remettre en cause la validité d'application du modèle de Marples ainsi que la définition de section efficace dans ces deux types de matériaux.

Pour conclure, on peut retenir que le phénomène de saturation de la densification pour les silices mésoporeuses est observé pour une valeur de dose supérieure à celle de la silice sol-gel non poreuse ($D_{\text{nucl.}} \sim 9 \times 10^{21} \text{ keV.cm}^{-3}$ contre $D_{\text{nucl.}} \sim 4,5 \text{ à } 9 \times 10^{21} \text{ keV.cm}^{-3}$) qui est elle-même supérieure à celle de la silice non poreuse « classique » ($D_{\text{nucl.}} \sim 10^{21} \text{ keV.cm}^{-3}$). Ceci indique une tolérance plus élevée à l'irradiation de silice sol-gel (polymérisation du réseau), mais également du fait de la présence de mésoporosité.

1.2.3 Relation entre l'endommagement et la morphologie des silices mésoporeuses

En suivant la même méthode que précédemment nous avons déterminé une section efficace d'endommagement en fonction de la morphologie des pores (2D 4nm, 3D 4nm, 3D 2nm).

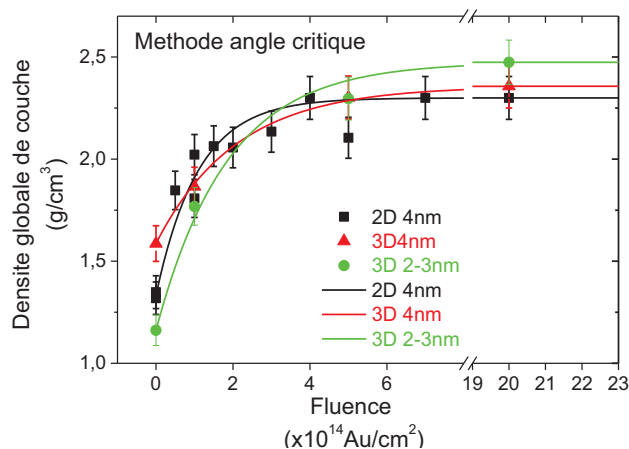


Figure VI-7. Densité globale de couche de 2D 4nm, 3D 4nm et 3D 2nm et ajustement de Marples correspondant.

La densité globale de couche de 2D 4nm, 3D 4nm et 3D 2nm, calculée par la méthode de prise de l'angle critique est représentée sur la **Figure VI-7**. Notons que tous les matériaux n'ont pas la même densité initiale (échantillon non-irradié), mais que globalement ils atteignent tous un état de saturation qui correspond à une densification complète de la structure. En appliquant le Modèle Marples, on peut extraire la valeur de la section efficace d'endommagement pour chaque matériau. Les sections efficaces σ des structures 2D 4nm, 3D 4nm et 3D 2nm sont respectivement de $0,91 \text{ nm}^2$, $0,48 \text{ nm}^2$ et $0,54 \text{ nm}^2$. Ces résultats indiquent que l'endommagement dépend de la géométrie des pores : les pores cylindriques sont plus endommagés que les pores sphériques. Dans le domaine de variation de taille de pores investigués, 2 à 4 nm, la taille des pores a peu d'influence sur l'endommagement de la structure. On relève tout de même une section d'endommagement légèrement plus grande pour les plus petits pores.

1.3 Couches épaisses sous irradiation purement électronique

Dans ce paragraphe nous allons tenter de faire une synthèse des résultats obtenus suite aux irradiations de couches épaisses de silices mésoporeuses irradiées par des ions de hautes énergies (quelques centaines de MeV) au Ganil. Dans ces conditions d'irradiation, l'énergie de la particule incidente est déposée par des effets purement électroniques. Rappelons que dans ce régime d'irradiation, pour un dépôt d'énergie supérieur à un seuil des défauts étendus consécutivement à des collisions électroniques multiples conduisent à la création de traces latentes. Dans le cas de la silice dense, ces traces se forment pour un pouvoir d'arrêt électronique supérieur à 4 keV/nm . Notons enfin, que dans toutes ces expériences, l'épaisseur des échantillons est inférieure à la profondeur de pénétration des ions.

Dans ce qui suit, l'évolution des structures mésoporeuses a été mesurée par isotherme d'adsorption-désorption d'azote qui permet d'obtenir, pour la porosité ouverte, la distribution de taille de pores, la surface spécifique ainsi que le volume poreux.

1.3.1 Comparaison des structures SBA-15 et MCM41

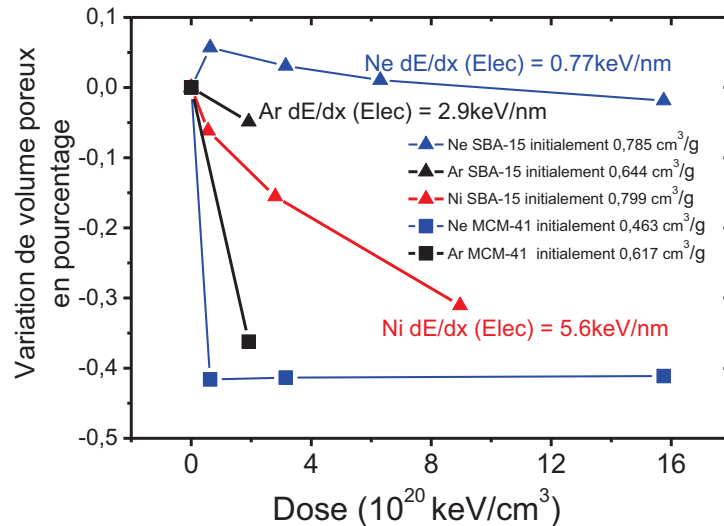


Figure VI-8: Variation du volume poreux des couches épaisses de SBA-15 en fonction de la dose D_{elec} pour des irradiations avec des ions Ne et Ar

Comme nous l'avons déjà indiqué au Chapitre III, la MCM-41 présente une sensibilité plus forte à l'irradiation comparativement à la SBA-15. On observe un effondrement de la structure MCM-41 pour une dose relativement faible de 2×10^{20} keV/cm³, alors qu'une faible évolution est observée dans ces conditions pour la structure SBA-15.

Il semble que ces différences soient en relation avec la dimension des pores des échantillons, et notamment avec la présence ou non de microporosité. Comme cela a été présenté au chapitre III, les micropores sont d'abord impactés, suivi des petits mésopores de MCM-41 ($\sim 3,6$ nm, méthode NLDFT). Les grands mésopores de SBA-15 sont affectés en dernier. C'est aussi le cas pour les couches minces sous irradiation d'or : les couches 3D 2nm montrent une section efficace d'endommagement légèrement plus grande que celles de 3D 4nm.

Il est probable également que les processus de dissipation de la chaleur dans le milieu poreux, notamment pour des couches épaisses, soit également un facteur à prendre en considération. Il est difficile de déterminer, a priori, quel matériau est le plus efficace de ce point de vue.

Un schéma récapitulatif du comportement de ces deux structures mésoporeuses est présenté sur la **Figure VI-9**. Pour la MCM-41 sous irradiation avec des ions Ar ou Ne, les mésopores sont partiellement transformés en plus petits pores. Certains mésopores deviennent isolés. La symétrie des pores est « amorphisée » mais reste intacte dans certaines régions. Pour la SBA-15 sous les mêmes irradiations, les mésopores restent stables jusqu'à la fluence atteinte. Mais les micropores sont éliminés.

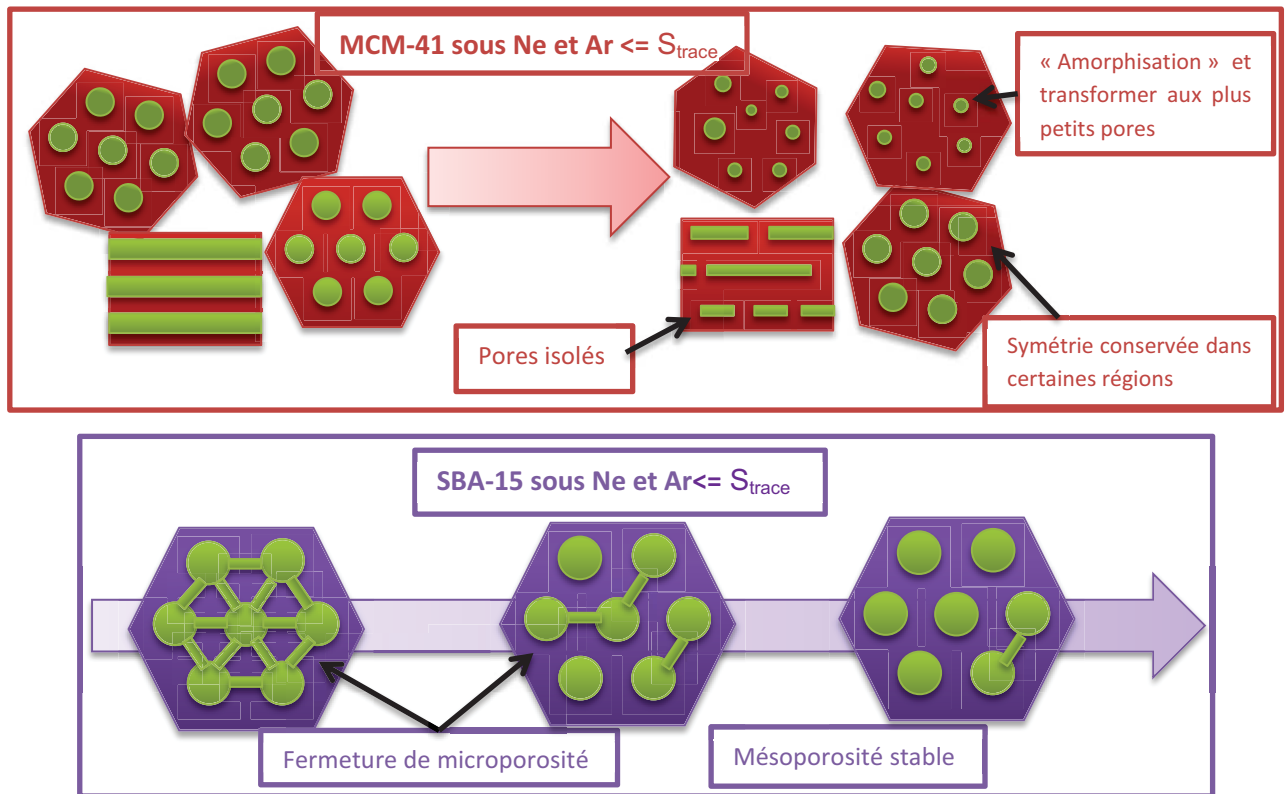


Figure VI-9. Schéma représentatif des processus d'endommagement des structures SBA-15 et MCM-41 par des ions Ne et Ar ayant un pouvoir d'arrêt électronique inférieur au seuil de formation de trace.

1.3.2 Influence du pouvoir d'arrêt sur l'endommagement de SBA-15

Nous avons vu au paragraphe précédent que seule la structure SBA-15 avait un comportement évident sous irradiation électronique par des ions de hautes énergies. C'est pourquoi nous avons étudié l'influence du pouvoir d'arrêt de l'ion sur l'endommagement de cette structure (Figure VI-7).

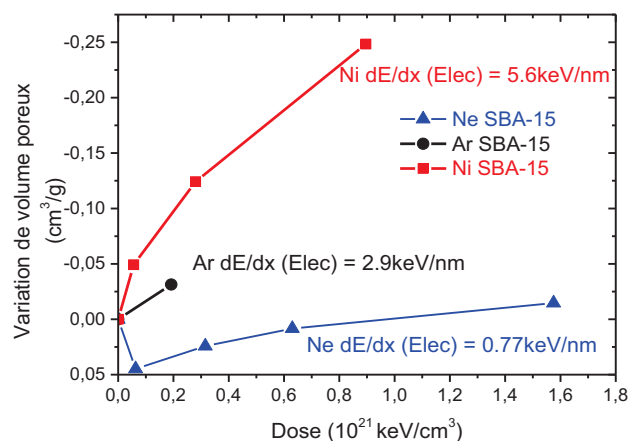


Figure VI-10. Variation de volume poreux des couches épaisses SBA-15 en fonction de la dose D_{elec} . Irradiés par les ions Ne, Ar, Ni, présentant respectivement un pouvoir d'arrêt égal à 0,77-2,9 et 5,6 keV/nm.

Ces résultats indiquent, comme cela pouvait être prévu, que cette structure est sensible au pouvoir d'arrêt de l'ion. Les ions possédant un pouvoir d'arrêt supérieur au seuil de formation de traces dans la silice (Ni : $dE/dx=5,6$ keV/nm) engendrent un endommagement important du matériau conduisant à une densification de cette structure. Dans ces conditions, pour une dose $D_{\text{élec.}} \sim 9 \times 10^{20}$ keV/cm³, la densification de la structure n'est pas complète. Ce résultat est conforme aux travaux présentés par Klaumünzer sur les verres Vycor irradiés par des ions de haute énergie Ar 70 MeV ($dE/dx = 3,5$ keV/nm), Kr 260 MeV ($dE/dx = 6,8$ keV/nm) et Xe 340 MeV ($dE/dx = 9,2$ keV/nm). Dans ces conditions, la densification complète de la structure a été observée pour une dose $D_{\text{élec.}} \sim 8 \times 10^{21}$ keV/cm³. Bien que des différences importantes existent entre les SBA-15 et les verres Vycor, en effet ces derniers correspondent à des silices de type « classique » puisqu'ils sont élaborés à haute température 1200°C, leur comportement sous irradiation présente de grandes similitudes. Le modèle proposé par Klaumünzer pour rendre compte de ce comportement est basé sur une relaxation de la contrainte de cisaillement générée par une différence de température entre le cœur et la périphérie de la trace qui conduit à la compaction observée.

Un schéma de principe de la densification des silices mésoporeuses SBA est présenté sur la **Figure VI-11**. Les mésopores cylindriques dans la SBA-15 sous irradiation Ni se rétrécissent uniformément. Les micropores sont fermés en premier.

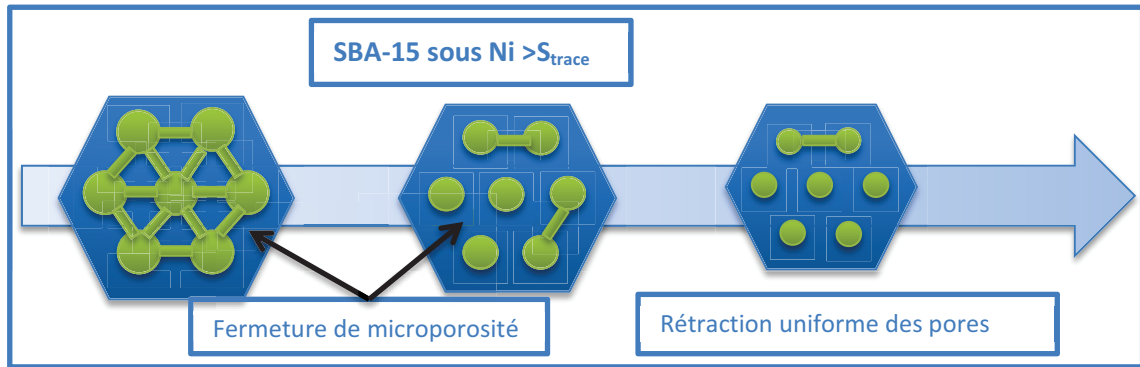


Figure VI-11. Schéma représentatif du processus d'endommagement des structures SBA-15 par des ions Ni ayant un pouvoir d'arrêt électronique supérieur au seuil de formation de trace.

1.4 Comparaison régime balistique et électronique

La **Figure VI-12** présente l'évolution de la compaction des échantillons en fonction de la dose électronique et de la dose totale, pour l'ensemble des irradiations effectuées dans cette étude et également pour les quelques résultats bibliographiques existants (Klaumünzer). [41-42] Précisons que la compaction est défini comme

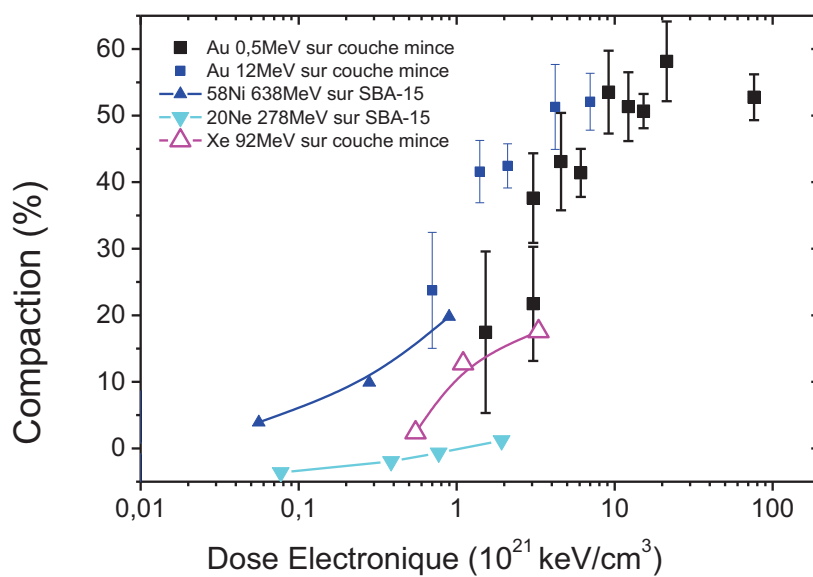
$$DC = \frac{\rho(D) - \rho_0}{\rho_{sat}}$$

DC – degré de compaction.

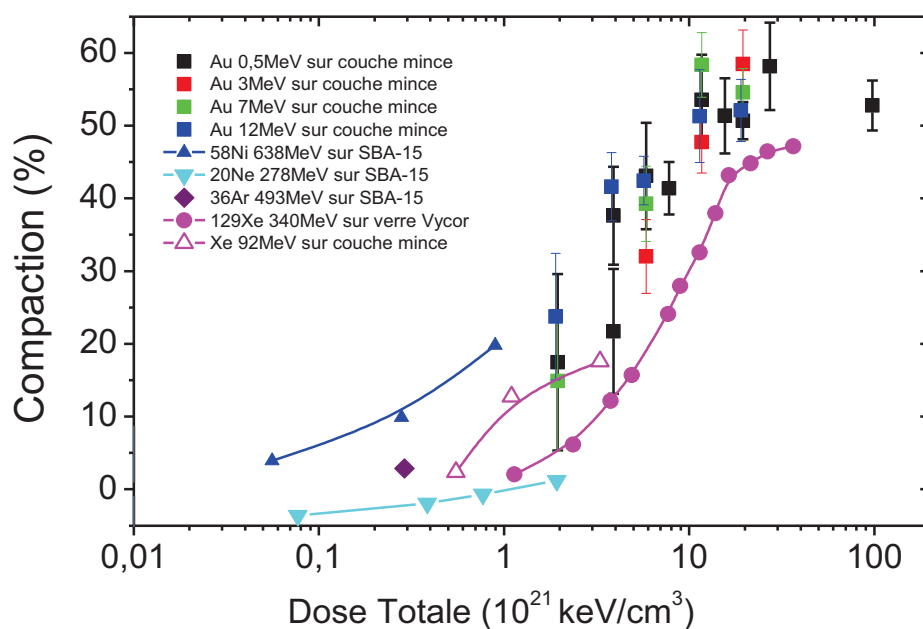
$\rho(D)$ – densité de matériau sous une certaine dose.

ρ_0 – densité initiale avant irradiation.

ρ_{sat} – densité de matériau à la saturation, pris comme 2,2 g/cm³.



(a)



(b)

Figure VI-12. Compaction des silices mésoporeuses en fonction de la dose électronique (a) et de la dose totale (b) pour l'ensemble des échantillons irradiés dans cette étude et dans les travaux de Klaumünzer.

Tableau VI-1. Pouvoir d'arrêt des irradiations dans la Figure VI-12.

	dE/dx Nucl (keV/nm)	dE/dx Elec (keV/nm)	dE/dx Total (keV/nm)	Ratio bal (nucl)/elec	Forme d'échantillon
Au 0,5MeV	3,05	0,85	3,9	3,6	Couche mince
Au 3MeV	2,1	1,8	3,9	1,2	Couche mince
Au 7MeV	1,5	2,4	3,9	0,6	Couche mince
Au 12MeV	1,1	2,7	3,8	0,4	Couche mince
Ni 638MeV	Négligeable	5,6	5,6	~ 0	SBA-15
Ne 278MeV	Négligeable	0,77	0,77	~ 0	SBA-15
Ar 493MeV	Négligeable	2,9	2,9	~ 0	SBA-15
Xe 340MeV	Négligeable	15,8	15,8	~ 0	Verre Vycor

La comparaison de ces courbes conduit aux remarques suivantes.

On peut observer que la compaction des couches minces mésoporeuses irradiées par des ions or dans des conditions balistiques est beaucoup plus élevée que celle obtenue dans des conditions de dose équivalente, lors d'irradiations purement électroniques (**Figure VI-12**, Ne 278MeV, Ni 638MeV). Cette observation semble indiquer que ce ne sont pas les processus électroniques qui sont principalement responsables de la densification des couches de silices mésoporeuses, mais bien les effets balistiques. De plus les effets balistiques sont beaucoup plus endommageant que les effets électroniques puisque la comparaison des figures (a) et (b) montrent que la saturation est obtenue pour une dose électronique $D_{elec} \sim 3-4 \times 10^{22} \text{ keV.cm}^{-3}$ pour les verres Vycor, alors qu'une dose balistique $D_{nucl} \sim 9 \times 10^{21} \text{ keV.cm}^{-3}$ est suffisante pour obtenir le même résultat lors de l'irradiation de silices mésoporeuses. Qualitativement, ces résultats sont comparables à ceux que l'on peut observer sur des silices denses, toutefois les silices sol-gel sont plus tolérantes à l'endommagement radiative que les silices classiques.

2. Comparaison entre les effets thermiques macroscopiques et d'irradiation.

L'effet d'échauffement macroscopique induit par l'irradiation est une question qu'il faut prendre en considération lorsque l'on dimensionne une irradiation. La terminologie «échauffement macroscopique» signifie ici la hausse de température de l'ensemble d'échantillon pendant toute la durée d'irradiation de quelques heures jusqu'à quelques jours. Cet effet, très indirect, ne peut pas être considéré comme un effet d'irradiation. Au contraire, l'échauffement local à l'échelle atomique d'une durée transitoire de l'ordre de la picoseconde, qui conduit par exemple à la formation des traces latentes, est considéré comme un effet direct d'irradiation.

Dans cette étude, les échantillons en couches minces et couches épaisses, irradiés au GANIL sur les lignes IRRSUD et SME, n'ont pas été refroidis. La température a été gérée en choisissant un flux de compromis, le plus bas possible, qui a permis d'atteindre une dose satisfaisante pendant le temps de faisceau attribué. La température des échantillons n'a pas été mesurée, exceptée sur les échantillons irradiés sur JANNUS, pour lesquels une sonde de température est installée au-dessous du port-échantillons. Aucune évolution de la température n'a été observée par cette sonde.

Bien que les maigres informations que l'on a pu mesurer semblent indiquer qu'il n'y a pas eu d'évolution de la température au cours de ces irradiations, nous avons voulu vérifier comment ces structures se densifiaient sous l'influence de recuits thermiques. L'objectif de cette étude a été de dissocier l'effet d'irradiation et l'effet thermique macroscopique.

2.1 Effet d'échauffement macroscopique et d'irradiation électronique sur les couches épaisses

Le problème d'échauffement macroscopique est d'autant plus important lorsque le matériau se présente sous la forme de poudre compactée, car cette configuration ne favorise pas les échanges thermiques.

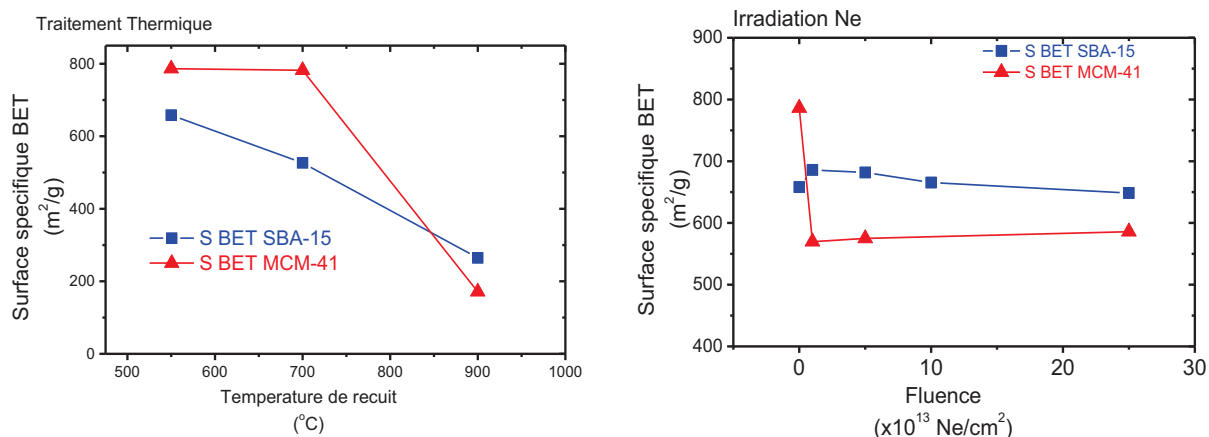


Figure VI-13. Gauche : Evolution de surface BET de SBA-15 et de MCM-41 en fonction de la température de recuit. Droite : Evolution de surface BET de SBA-15 et de MCM-41 en fonction de la fluence d'irradiation (Ne – 278 MeV).

Les échantillons de SBA-15 et MCM-41 ont été recuits à 700°C et à 900°C pendant 5h après leur synthèse. Rappelons que la synthèse de ces matériaux suppose un recuit à 550°C, aussi ce type d'échantillons sera noté « 550°C » dans la suite de ce document.

Sur la **Figure VI-13**, nous avons comparé l'évolution de la surface spécifique (BET) des échantillons de SBA-15 et de MCM-41, en fonction, d'une part, de la température de recuit des échantillons, et d'autre part, de la fluence d'irradiation des ions Ne-278MeV. Le volume poreux n'est pas présenté ici mais il montre exactement les mêmes évolutions.

Ces évolutions observées sont très différentes. Dans le cas des recuits, pour les deux matériaux, la surface BET diminue de façon progressive pour converger vers une valeur finale voisine pour les deux matériaux (voir la **Figure VI-13** à gauche), alors que sous irradiation Ne, la tendance est différente (voir la **Figure VI-13** à droite). La surface BET de la SBA-15 reste stable en fonction de la fluence, tandis que la MCM-41 perd brusquement sa surface dès la première fluence et semble se stabiliser dans la suite. L'irradiation par des ions Ar montre la même tendance que l'irradiation au Ne.

Nous comparons ci-dessous l'évolution de distribution de taille de pores.

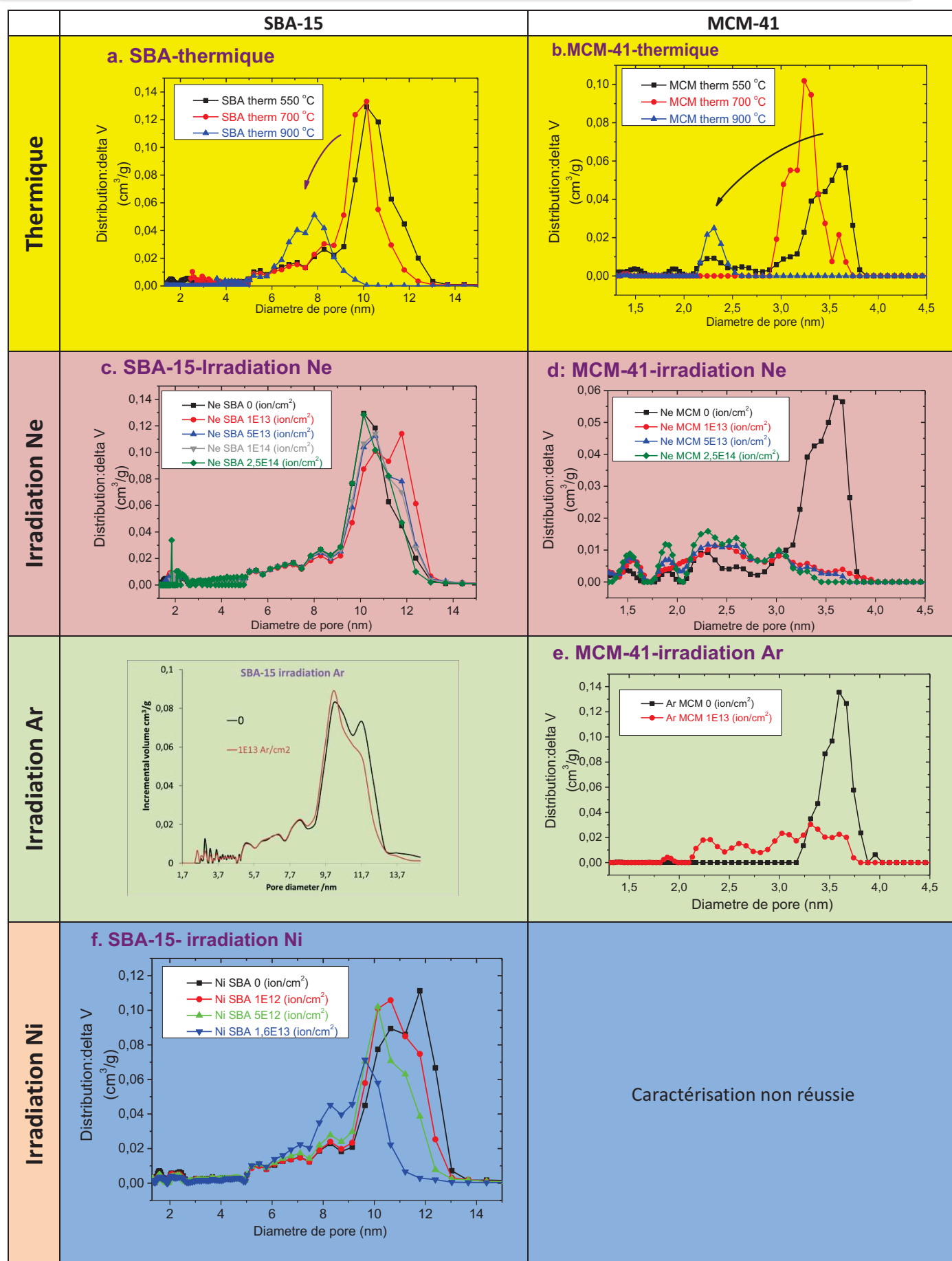


Figure VI-14. Distribution de tailles de pore obtenue par la méthode NLDFT. a.SBA-15 sous traitement thermique. b. MCM-41 sous traitement thermique. c.SBA-15 sous irradiation Ne. d. MCM-41 sous irradiation Ne. e. MCM-41 sous irradiation Ar. f. SBA-15 sous irradiation Ni.

-Pour la SBA-15

Tout en restant monodisperse, on observe un décalage progressif de la distribution de taille de pore vers les plus petits diamètres en fonction de la température de recuit des échantillons de SBA-15 (**Figure VI-14.a**). Ces effets sont contraires aux effets d'irradiations par les ions Ne et Ar (**Figure VI-14.c**) X) qui n'influencent que légèrement la taille des pores, mais elle est en accord avec l'irradiation avec les ions Ni (**Figure VI-14.f**).

-Pour la MCM-41

La **Figure VI-14.f** présente la distribution de taille de pores de la MCM-41 après recuit. Comme pour la SBA-15, la taille des pores de la MCM-41 diminue progressivement en fonction de la température. De plus, des pores plus petits, de dimension comprise entre 1,5 et 3,0 nm sont éliminés à plus haute température sur l'échantillon initialement recuit à 550°C, ce qui présente une monodispersité plus élevée. Ces observations sont en contradiction avec les effets observés lors des irradiations par des ions Ne et Ar (**Figure VI-14 d. e.**), qui induisent une élimination de la porosité principale dès la première fluence, et une croissance des pores comprise entre 1,5 et 3,0 nm.

Toutes ces comparaisons montrent que les effets thermiques macroscopiques sont très différents des effets d'irradiation par des ions Ne et Ar pour lesquels le pouvoir d'arrêt électronique est inférieur au seuil de formation des traces classiques. Par contre, le recuit purement thermique conduit à une évolution structurale comparable à celle observée suite aux irradiations par des ions Ni qui ont un pouvoir d'arrêt électronique supérieur au seuil de formation des traces.

2.2 Effet thermique macroscopique et d'irradiation des couches minces

Dans cette partie, l'effet de recuit pur (thermique macroscopique) des couches minces est présenté dans un premier temps, puis des comparaisons de l'évolution de la structure sont faites avec les matériaux irradiés par des ions Xe 92MeV (très électronique) et ceux irradiés par des ions Au 0,5 MeV.

2.2.1 Présentation des effets de recuit (thermique macroscopique) des couches minces

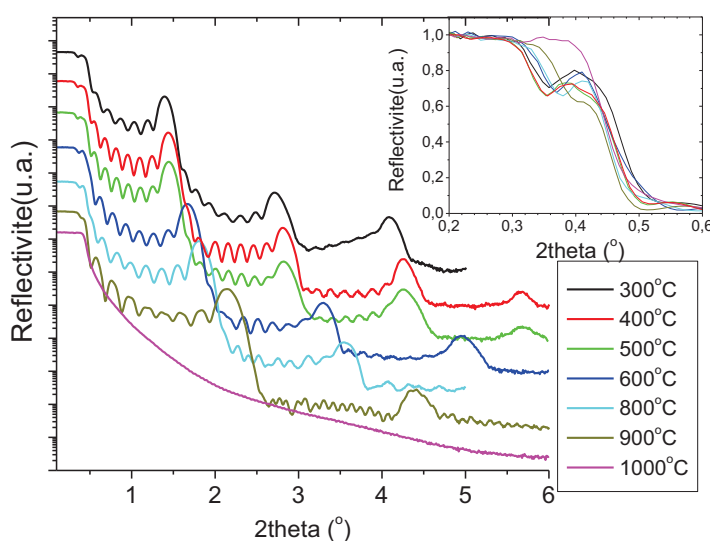


Figure VI-15. Courbes de RRX des couches 2D 4nm recuites à différentes températures.

La **Figure VI-15** présente les courbes de RRX de couches 2D 4nm recuites à différentes températures **sans** irradiation. Les échantillons recuits à 400°C sont ceux qui ont été utilisés lors des irradiations. Les conclusions tirées de ces mesures sont les suivantes :

i) Le pic de Bragg se déplace progressivement vers les angles plus grands jusqu'à l'effondrement total de la structure à 1000°C, cet effet est comparable à celui de l'irradiation en régime balistique. Ce résultat indique que la distance inter-pores diminue, ce qui peut s'interpréter comme un rétrécissement des pores. Cependant, aucun élargissement ni diminution d'amplitude n'est associé avec ce déplacement angulaire, contrairement à l'effet d'irradiation. Sous irradiation, l'arrangement des pores est désorganisé, alors que sous recuit thermique, les pores se rétrécissent tout en gardant leur organisation.

ii) L'encart de la **Figure VI-15** montre l'évolution des angles critiques en fonction de la fluence. De manière similaire aux effets d'irradiation balistique, les angles critiques se déplacent progressivement vers les angles plus grands lorsque la température augmente, jusqu'à la densification totale à 1000°C.

iii) Les franges de Kiessig du premier ordre s'élargissent progressivement en fonction de la température, ce qui indique une diminution d'épaisseur de la couche. Cependant, les franges Kiessig du deuxième ordre (entre le premier et le deuxième pic de Bragg) sont plus nombreuses à partir de 600°C, ce qui pourrait être une conséquence de l'oxydation du wafer de Si. Ce phénomène conduit à la formation d'une couche transitoire épaisse qui s'ajoute à l'épaisseur totale. Cette couche oxydée est plus facilement observée lorsque l'angle d'analyse augmente (entre le premier et le deuxième pic de Bragg) car le faisceau du rayon-X pénètre plus profondément dans la couche de silice.

iv) Entre 900°C et 1000°C, les pores s'effondrent complètement entraînant la disparition des pics de Bragg.

2.2.2 Effet électronique, balistique et thermique sur couches minces

Nous allons maintenant comparer les différents effets : recuit thermique, irradiation par des ions Au 0,5 MeV (régime balistique), irradiation par des ions Xe 92MeV (régime électronique, formation de traces, dE/dx très élevé~11keV/nm), sur des couches minces mésoporeuses 2D 4 nm. Les effets d'irradiation sur ces couches ont été présentés dans les chapitres III et IV, pour mémoire ils sont représentés sur les **Figure VI-16** et **Figure VI-17**.

2.2.2a. Xe 92MeV

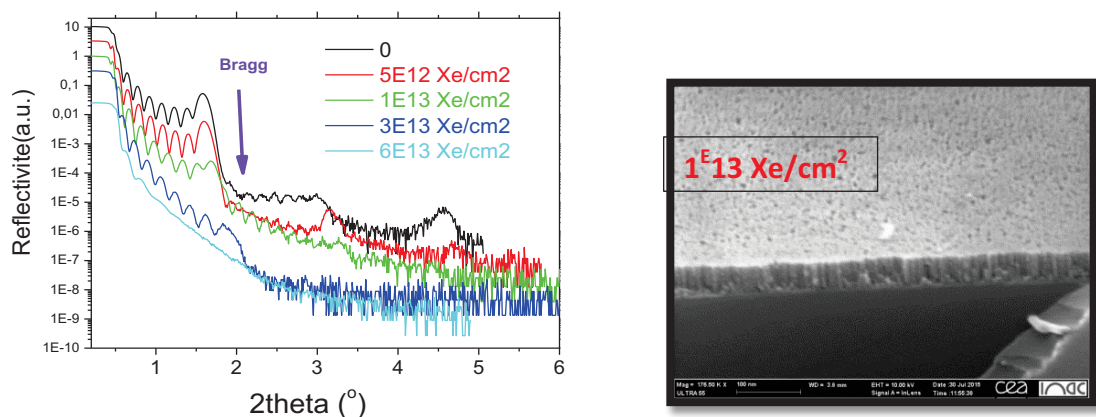


Figure VI-16. Effets des irradiations sur les couches minces 2D 4nm. Gauche : Courbes de RRX obtenues après irradiation par des ions Xe 92MeV. Droite : Cliché MEB obtenu après irradiation par des ions Xe 92MeV à 1×10^{13} Xe/cm².

2.2.2b Au 0,5MeV

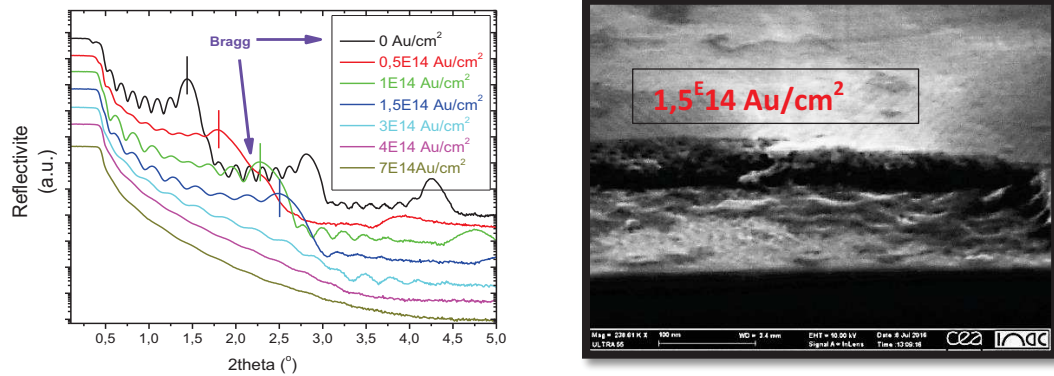


Figure VI-17. Effets des irradiations sur les couches minces 2D 4nm Gauche : Courbes de réflectivité des rayons-X obtenues après irradiation par des ions Au 0,5MeV. Droite : Cliché MEB obtenu après irradiation par des ions Xe 92MeV à $1,5 \times 10^{14}$ Xe/cm².

2.2.2c Recuit Thermique

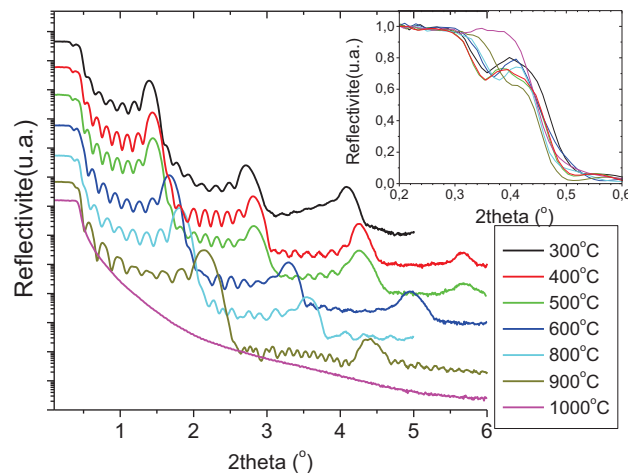


Figure VI-18. Courbes de RRX des couches 2D 4nm sous recuit purement thermique pendant 5h.

- L'irradiation par des ions Xe 92 MeV qui conduit à des effets purement électroniques dans un régime de formation de traces, induit une diminution de l'amplitude des pics de Bragg, jusqu'à leur disparition totale. Leur position angulaire ne se déplace que légèrement. (**Figure VI-16**). Le cliché MEB montre clairement l'apparition des traces.
- L'irradiation par des ions Au 0,5MeV induit des effets principalement balistiques, les pics de Bragg s'atténuent, s'élargissent et se déplacent vers les « hauts angles ». (**Figure VI-17**)
- Après le recuit thermique, on n'observe qu'un déplacement des pics de Bragg vers les « hauts angles », les pics de Bragg ne s'atténuent pas jusqu'à 1000°C, à cette température on observe un effondrement complet de la porosité. (**Figure VI-18**)

A partir de ces observations, nous avons proposé des schémas d'effondrement de la structure en fonction de la sollicitation mise en œuvre. Ces schémas sont représentés sur les trois images suivantes :

3. Comparaison Modélisation-Expérience

3.1 Variation volumique

Les résultats obtenus sur les couches minces 2D 4nm sous irradiation Au de 0,5 MeV ont été comparés avec les résultats de la modélisation. En effet, cette structure est celle qui est la plus proche de la boîte de modélisation. L'irradiation par des ions Au 0,5 MeV induit les effets balistiques et le rapport balistique/électronique les plus importants, malgré un $dE/dx_{Elec} \sim 0,8$ keV/nm. La comparaison a été faite sur la base de l'endommagement quantifié en dpa (**Figure VI-20**).

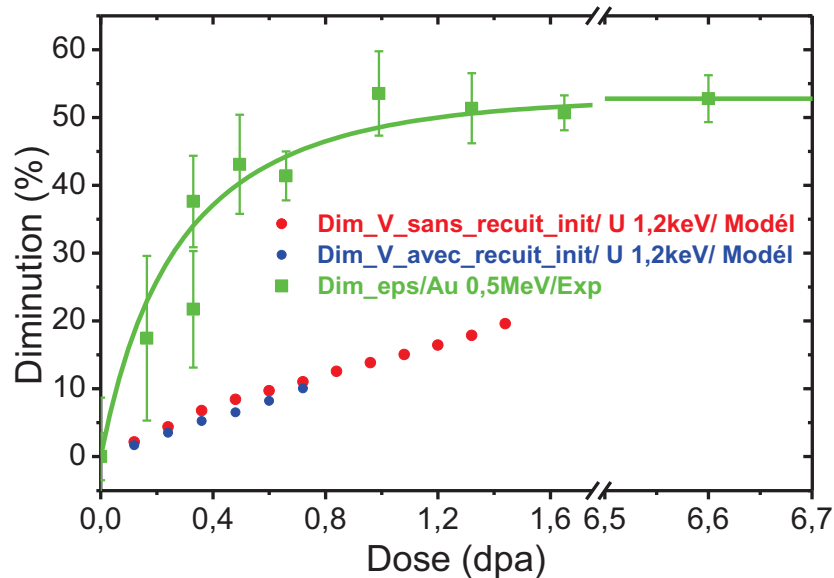


Figure VI-20. Comparaison modélisation-expérience de la compaction du matériau. L'expérience est relative à l'irradiation par des ions ^{197}Au 0,5MeV d'une silice 2D 4nm, la modélisation est basée sur l'irradiation avec des ions projectiles de U 1,2keV pour la boîte de modélisation définie au chapitre V. Les marques **rouge**, **bleu** correspondent respectivement à la modélisation sans recuit initial, avec recuit initial. Les **carrés verts** correspondent aux résultats expérimentaux.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et la modélisation est présentée sur la **Figure VI-20**. Pour la modélisation le volume est représenté. Les doses en dpa sont tous calculés par le TRIM/2013. Il est toutefois possible de calculer, à partir des fichiers de configurations de dynamique moléculaire, le dpa pour la modélisation. Mais la comparaison doit s'effectuer sur la même base, le programme TRIM.

Sur la **Figure VI-20**, on observe que l'effet de compaction expérimental est beaucoup plus fort que celui modélisé. Deuxièmement, l'effet expérimental montre le début de la saturation vers 0,8 dpa, tandis que l'effet modélisé ne montre pas de saturation jusqu'aux plus grandes doses. Aussi on peut constater une faible correspondance entre les résultats expérimentaux et théoriques. Observons également que certaines différences existent entre ces deux approches. Ces facteurs qui pourraient contribuer à ce décalage seront résumés au 3.3.

Cependant, le nombre de déplacement par atome n'est pas le seul indicateur d'endommagement balistique. Un autre indicateur, le dépôt d'énergie balistique est également utilisée afin d'obtenir des comparaisons plus complètes. La **Figure VI-21** montre les mêmes effets qui sont tracés cette fois-ci en fonction du dépôt d'énergie balistique. On observe, cette fois-ci, que l'effet de compaction expérimental est clairement plus grand que celui observé en modélisation, comme ce qui est tracé en fonction du dpa. On observe également que ce décalage est légèrement moins

prononcé que le précédent, car l'irradiation par des ions U 1,2keV crée plus efficacement des cascades de déplacement pour une quantité d'énergie déposée identique (projectile plus lourd).

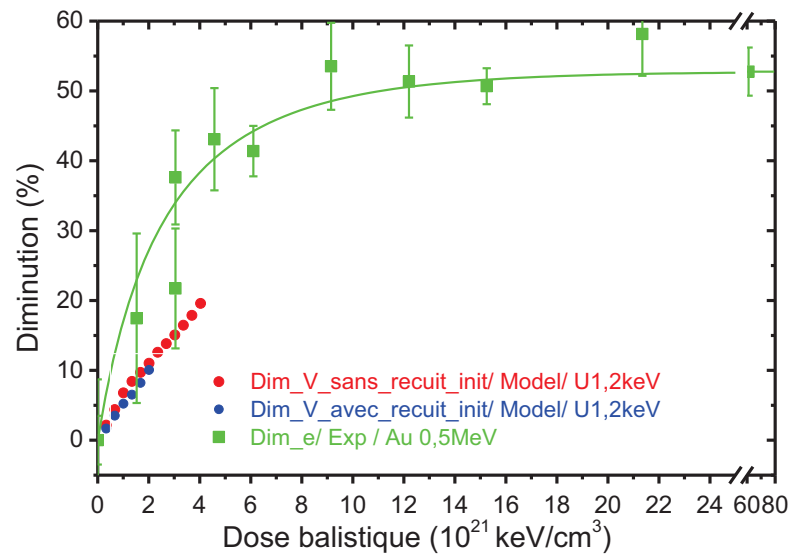


Figure VI-21. Comparaison modélisation-expérience de la compaction du matériau. Les courbes sont tracées en fonction de la dose balistique (keV/cm³), ce qui est différent que la Figure VI-20. (dpa).

3.2 Angle Si-O-Si

Les angles Si-O-Si obtenus à partir de la modélisation et déduits des mesures IR à partir de la relation de Lehmann [35] sont comparés sur la **Figure VI-22**. Les résultats de modélisation montrent une augmentation progressive de cet angle lorsque le dommage varie entre 0,12 et 1,56 dpa. Ce résultat est en contradiction avec les valeurs obtenues à partir des mesures expérimentales faites sur les couches minces de structure semblable après irradiation par des ions Au 0,5 MeV. Dans ce cas, cet angle évolue de 138° pour le matériau non irradié, à 120° pour un dommage de 2,3 dpa. Cette valeur expérimentale correspond à un état qui est plus contraint que l'état initial résultant de la modélisation. Notons que l'application de la relation Lehmann utilisée pour calculer les valeurs expérimentales consiste à supposer que la longueur des bondes Si-O se repose sur le minima d'énergie. D'après les discussions présentées dans la section 3 au Chapitre IV, quel que soit l'angle absolu, la diminution de l'angle Si-O-Si est correcte. Contrairement à l'évolution expérimentale, la modélisation montre une augmentation de l'angle à long terme (jusqu'à 1,56 dpa). Les facteurs éventuels pouvant conduire à ces décalages seront présentés au paragraphe suivant.

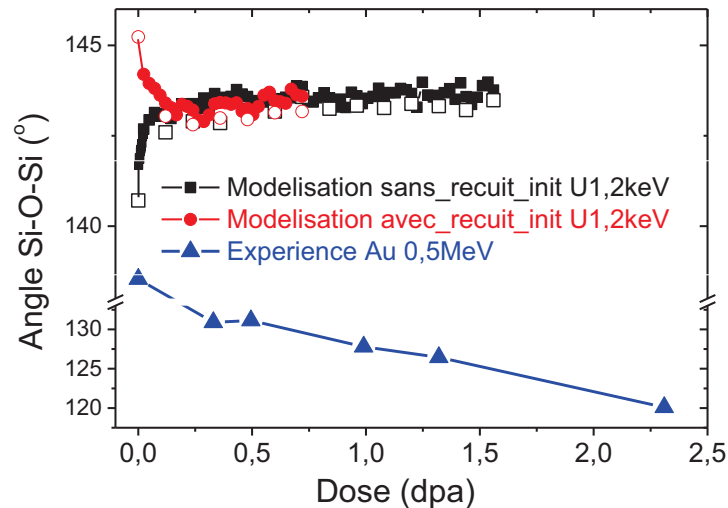


Figure VI-22. Angle Si-O-Si obtenu à partir de la modélisation (U 1,2keV) et de l'expérience (Au 0,5MeV) pour des structures mésoporeuses comparables. Les angles expérimentaux sont calculés par la relation Lehmann avec hypothèse de contrainte Si-O constante.

3.3 Conclusion des comparaisons d'expérience-modélisation

Nous avons comparé les approches en modélisation et par l'expérience. Du point de vue de la compaction, les résultats obtenus suivent la même tendance malgré la présence d'un décalage, ce qui n'est pas le cas pour l'évolution de l'angle Si-O-Si. Globalement la modélisation reproduit mal les résultats expérimentaux. Nous n'avons pas d'explication à cela. On peut toutefois souligner les différences qui existent entre les deux approches :

- La modélisation ne prend pas en considération les silanols (-OH) qui recouvrent les pores. Même si leur teneur n'est pas élevée, notamment avec un recuit thermique à 400°C, ces groupements peuvent être importants à considérer car ils peuvent être impliqués dans les processus recombinaison des défauts à la surface des pores. Ils pouvaient également imposer des contraintes sur la surface des pores.

- Les pores ont une symétrie d'empilement hexagonale dans l'expérience, dans la modélisation, elle est parallélépipédique.

- Dans l'expérience, les ions Au de 0,5MeV donnent lieu à un effet électronique non-négligeable alors qu'on ne modélise qu'un effet purement balistique.

- Dans la modélisation, les potentiels sont des approximations.

- Pour la modélisation on a mis en œuvre une couche de refroidissement qui simule la dissipation de chaleur locale. Cependant, il est possible que la température de la couche choisie ne représente pas la température caractéristique dans l'échantillon pendant l'irradiation réelle.

- Dans l'expérience, la couche de silice mésoporeuse est contrainte par le substrat de silicium, ce qui limite ses possibilités de variations volumiques.

Conclusion générale

Les silices mésoporeuses sont de plus en plus considérées dans les problématiques liées au nucléaire, notamment pour les stratégies de « séparation-conditionnement » des effluents radioactifs. Dans ces applications potentielles, la structure de ces matériaux est soumise à l'auto-irradiation des radionucléides qu'elle incorpore. Cette effet pouvant impacter drastiquement l'efficacité du processus, il est important de connaître le comportement des structures mésoporeuses sous irradiation. Dans cette thèse, des irradiations externes par des ions lourds ont été mises en œuvre pour simuler les effets d'auto-irradiation car elles présentent plusieurs avantages tels que : le débit de dose important, la non-activation des échantillons...

Le premier objectif de ce travail était de déterminer l'évolution des différentes structures de silices mésoporeuses sous des conditions d'irradiations variées, allant des régimes d'irradiation balistique (nucléaire) aux régimes d'irradiation électronique (inélastique). Un second objectif consistait à tenter d'apporter des éléments de compréhension de l'évolution de ces structures sous irradiations. Ces deux objectifs ont été partiellement atteints.

Afin de répondre aux contraintes imposées par les différents régimes d'irradiation, des échantillons sous forme de couches minces sur substrat de silicium et de couches épaisses de poudres compactées de structures mésoporeuses variées ont été préparés. Ces deux formes ont été respectivement choisies pour les irradiations balistiques et électroniques, afin d'assurer l'homogénéité de dépôt d'énergie dans l'ensemble des échantillons. Des protocoles de mises en forme répondant aux contraintes des irradiations ont été mis en place et validés au cours de cette thèse : une méthode de pastillage sans matrice a permis de fabriquer les couches épaisses de poudre compactée sans fissuration tout en assurant la reproductibilité des échantillonnages ; un recuit thermique sur les couches minces a également permis d'assurer une reproductibilité des effets d'irradiation observés, en permettant de mieux éliminer les tensioactifs résiduels et de stabiliser le réseau de silice autour de la structure mésoporeuse.

Les irradiations visant des régimes électroniques et balistiques ont respectivement été effectuées sur les installations GANIL et JANNUS. Les faisceaux de ces deux installations ont permis de déposer des doses contrôlées et suffisamment importantes sur les échantillons.

Plusieurs caractérisations post-irradiations ont été effectuées. L'adsorption gazeuse et le SAXS ont été appliqués pour caractériser la structure poreuse des couches épaisses. Des mesures de microscopie électronique, d'AFM, de GISAXS et de réflectivité des rayons-X ont été effectuées sur les couches minces. La spectroscopie infrarouge a également été appliquée à toutes les formes d'échantillons. Les méthodologies de mesure et de traitement des résultats ont été étudiées et discutées afin de consolider la validité des résultats obtenus. Il apparaît de manière générale, en régime balistique et électronique que l'irradiation induit une densification importante due à l'écrasement des pores. Cet effet de densification (compaction) est d'autant plus important que la dose augmente.

Dans le régime de processus purement électronique, les couches épaisses de SBA-15 montrent une meilleure stabilité de structure mésoporeuse que les couches épaisses de poudre MCM-41. Il semble donc que les petits pores soient les plus impactés mais ce point reste à confirmer puisque la taille ainsi que la nature des murs de silice peuvent jouer un rôle. Pour la SBA-15, les ions présentant un pouvoir d'arrêt inférieur à 1 keV/nm n'ont pas d'effet important sur l'évolution de la structure mésoporeuse, seuls les ions présentant un pouvoir d'arrêt élevé (Ni-638 MeV, $dE/dx \sim 5$ keV/nm), supérieur au seuil de formation des traces dans la silice thermique, induisent une densification significative de la structure. Jusqu'à une dose $D_{elec.} = 10^{21}$ keV/cm³ le phénomène de saturation n'a pas été observé. Il apparaît également pour ce type de matériau que les micropores sont prioritairement fermés par rapport aux mésopores. Ces études n'ont pas permis de déterminer avec précision un seuil d'apparition des traces pour des silices mésoporeuses, mais permettent d'en estimer un ordre de grandeur. Il est comparable à celui connu pour les silices non poreuses de 2 à 4 keV/nm.

Les couches minces, sous irradiations d'Au 0,5-12 MeV qui donnent lieu à des effets balistiques importants, montrent également une densification par écrasement des pores. Une compaction totale de la structure mésoporeuse a été observée pour une dose d'environ $\sim 10^{22}$ keV/cm³ ($\sim 1,4$ dpa). Grâce au modèle Marples du recouvrement des endommagements, les sections efficaces d'endommagement de la mésoporosité ont pu être estimées. Ces rayons de sections efficaces ont des tailles caractéristiques de l'ordre de 0,4 nm, largement inférieures à celle reportée pour des silices non poreuses dans la littérature (3-5 nm). Les résultats montrent par ailleurs un effet d'antagonisme entre les régimes balistique et électronique. En effet pour les énergies d'ion autour de 3MeV où les processus balistique et électronique opèrent simultanément, on observe un minimum de section efficace. En ce qui concerne l'effet de la morphologie des pores, les pores cylindriques semblent plus endommagés que les pores sphériques. Dans le domaine de variation de taille de pores investigués, la taille des pores semble avoir peu d'influence sur l'endommagement de la structure.

Afin d'apporter des éléments de compréhensions sur les mécanismes et sur l'origine de ces effets d'irradiation balistique et électronique, ces travaux ont également tenté de décorrélérer les effets purement dus à l'irradiation des effets thermiques induits par l'irradiation. L'effet purement thermique sur des silices mésoporeuses a donc également été étudié et comparé. Il apparaît que le traitement thermique pur induit un écrasement des pores homogène sans perte de leur organisation, contrairement aux irradiations qui induisent des écrasements hétérogènes : en régime électronique, certains domaines de l'échantillon correspondant aux zones de traces sont complètement détruites, laissant quasiment intactes les autres domaines. En moyenne on observe à la fois une faible diminution de la taille des pores mais une grande perte de porosité et de structuration. En régime balistique, les pores s'écrasent et se déstructure de manière équivalente, a priori à cause de volumes d'endommagement plus diffus et moins localisés. Il peut donc être conclu que l'effet thermique macroscopique n'a pas de responsabilité majeure dans les dégâts occasionnés pendant l'irradiation. Les mesures de spectrométrie infrarouge montrent également que l'état du réseau covalent de la silice mésoporeuse dite « sol-gel » évolue de manière complètement différente que pour les silices denses thermiques classiques, ce qui indique son état plus ou moins métastable. Quantitativement, la densification du réseau de silice n'est pas un facteur majeur de l'écrasement de la structure mésoporeuse. Cependant, l'état plus ou moins métastable du réseau de silice joue un rôle non négligeable dans la tenue des matériaux mésoporeux sous irradiation.

En dernière partie de ces travaux, l'effet purement balistique est modélisé à l'aide de la Dynamique Moléculaire. Une méthodologie a été mise en place pour simuler des boîtes de silice présentant des pores cylindriques des diamètres proche de ceux étudiés expérimentalement. La modélisation des premières approches a reproduit avec succès la densification par l'écrasement des mésopores, pour une observation visuelle. Quantitativement, ces simulations ne représentent pas parfaitement l'expérience, puisque les ions ²³⁵U 1,2keV de la modélisation entraînent une compaction d'environ 20% dans une silice mésoporeuse typique, pour une dose balistique $\sim 4 \times 10^{21}$ keV/cm³ ($\sim 1,6$ dpa), ce qui est largement inférieur aux résultats expérimentaux sur les échantillons analogues. Plusieurs facteurs peuvent y contribuer comme la différence de symétrie des pores simulée, ou l'impact des effets électroniques non négligeables lors des irradiations expérimentales...

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour la poursuite de ce travail. La première concerne la mise en œuvre de nouvelles irradiations, dans des conditions d'irradiation intermédiaires $0,1 < dE/dx < 3$ keV/nm, afin d'affiner les résultats obtenus dans le but de déterminer s'il existe ou non un seuil d'endommagement de la silice mésoporeuse. La deuxième concerne la modélisation par dynamique moléculaire de l'irradiation par des ions or de 0,5 MeV. Il serait intéressant de poursuivre ces travaux en mettant en œuvre des conditions plus réalistes: choix du potentiel d'interaction, prise en compte de l'effet électronique occasionné par l'irradiation par des ions or de 0,5 MeV, prise en compte des fonctions silanols qui recouvrent la surface des pores... Par ailleurs, la modélisation de l'irradiation dans des conditions identiques de silices non poreuses, pourraient aider à l'interprétation des résultats obtenus pour les silices mésoporeuses. Enfin, il serait intéressant d'étudier sous auto-irradiation, l'évolution de la structure d'une silice mésoporeuse. Cela pourrait être obtenu par l'incorporation d'un actinide à vie courte (^{238}Pu) dans la mésoporosité de la silice. Ce dopage aurait pour conséquence une irradiation homogène du volume du matériau en régime balistique. D'un point de vue technologique, ce type d'essai permettrait d'évaluer la faisabilité de la stratégie «séparation-conditionnement » évoquée dans l'introduction de ce travail.

VII. Annexe

1 Présentation du code SRIM/TRIM

En pratique, il est souvent difficile de mesurer ou d'estimer les paramètres d'irradiation tel que le pouvoir d'arrêt. C'est pourquoi plusieurs logiciels ont été créés pour fournir des informations référentielles. Créé en 1983 par Ziegler et Biersack et renouvelé en continu, The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) est un logiciel le plus populaire dans la communauté de science de faisceau d'ion. Il permet de simuler et de calculer de nombreux paramètres y compris les pouvoirs d'arrêt électronique et balistique ainsi que le stopping range (profondeur d'implantation). Dans ce logiciel se trouve le tableau de pouvoir d'arrêt (stopping range table) basé sur les théories fondamentales et quelques résultats expérimentaux. Mais l'essentiel du pack est le code **TR**ansport of **I**ons in **M**atter (TRIM) qui est basé sur l'approximation de collision binaire (BCA) et la méthode Monte-Carlo. Un exemple de calcul est démontré par la suite. (voir les **Figure VII-1**, **Figure VII-2** et **Figure VII-3**)

Le programme propose un console de TRIM qui permet de définir l'irradiation et la cible (**Figure VII-1**).

(i). Dans la rubrique « mode de calcul », le calcul rapide est choisi par défaut. Il existe d'autres méthodes plus complètes, comme « Full cascade ». Les paramètres dans cette étude ont été tous calculés par la méthode complète.

(ii). Dans la rubrique « ion incident », Au 500keV à l'incidence normale (0°) est défini.

(iii). Dans la rubrique « couche de cible », la cible est composée d'une couche de SiO_2 (épaisseur=1000 Å, densité = 2,2g/cm³) et d'une couche de wafer Si (épaisseur=1000 Å, densité = 2,32 g/cm³).

iv) Dans la rubrique « éléments dans chaque couche », la couche SiO_2 est constituée des atomes Si et O qui ont la stœchiométrie 1 : 2.

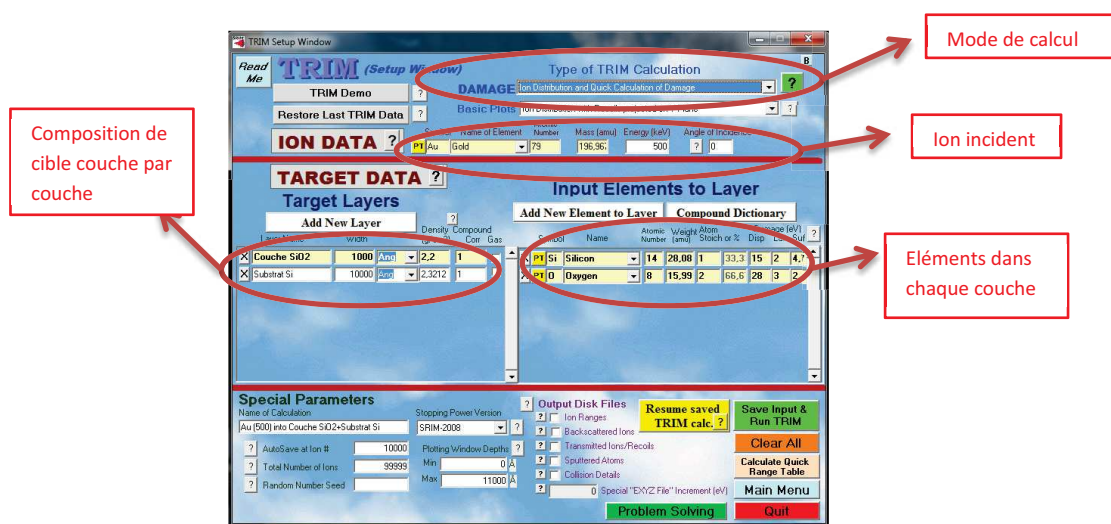


Figure VII-1. Un exemple des conditions d'entrée du TRIM.

Le TRIM donne plusieurs informations dont le pouvoir d'arrêt par « IONIZATION », le pouvoir d'arrêt par « PHONONS » et le pouvoir d'arrêt par « VACANCIES ».

L'« IONIZATION » signifie que l'énergie d'ion incident est déposée inélastiquement aux électrons de la cible. Une autre part de l'énergie des ions incidents, dite de « VACANCIES », est déposée par un processus élastique où les atomes sont déplacés hors de leur site de repos. La part d'énergie dite de « PHONON », fait bouger mais ne déplace pas les atomes hors de leur site.

Sous « IONIZATION » et « PHONON » on trouve « IONS » et « RECOILS ». « IONS » indique que l'énergie déposée s'effectue par l'ion incident directement. « RECOILS » indique que l'énergie est déposée par les noyaux de recul créés par l'ion incident. En effet, on considère que tout ce qui concerne « RECOILS » est un effet secondaire. Généralement, on ne prend que le mode « IONIZATION-ION » pour le pouvoir d'arrêt électronique, c'est-à-dire qu'on ne prend que l'effet primaire. Les relations entre ces effets sont montrées sur la **Figure VII-2**. Un exemple de calcul est présenté sur la **Figure VII-3**.

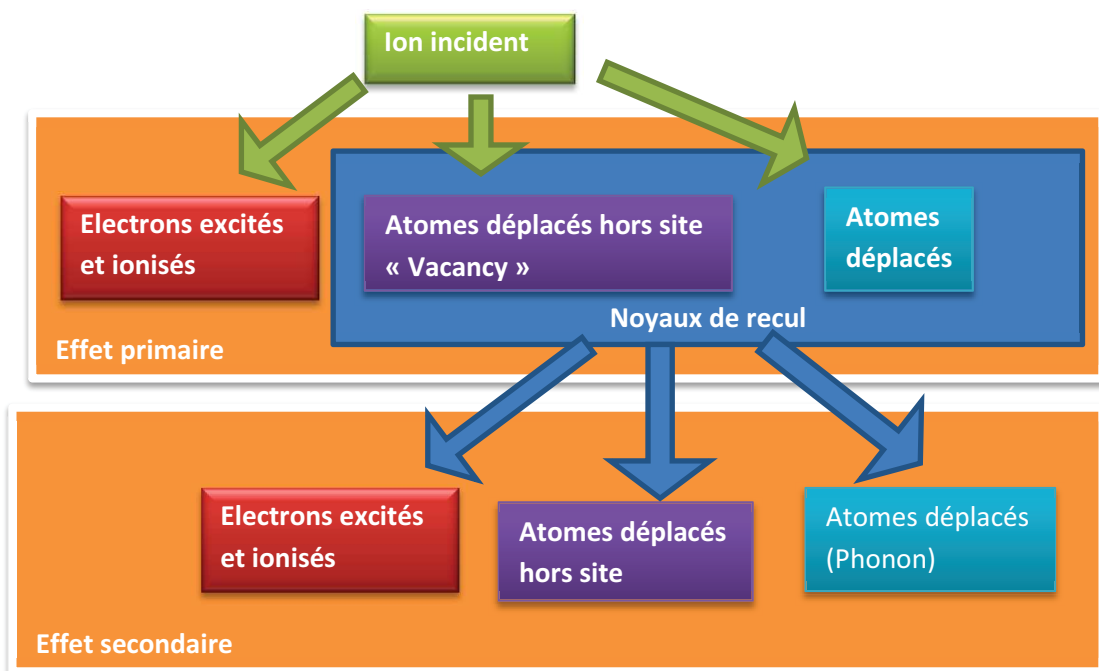


Figure VII-2. Relation des effets calculés par TRIM

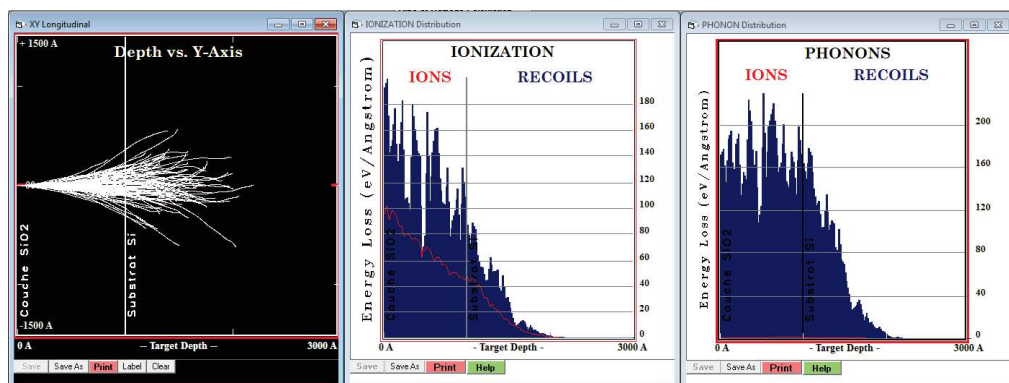


Figure VII-3. Exemples de calcul de trajectoire des ions, les dépôts d'énergie via différents processus

En plus des pouvoirs d'arrêt, TRIM est capable de calculer les défauts ponctuels créés par la méthode Kinchin-Pease, le parcours des ions, ainsi que la distribution des atomes implantés dans chaque couche et le pourcentage éjecté de la surface (sputtering).

2. Connaissances de base sur la technique d'adsorption gazeuse

2.1 Type d'isotherme d'adsorption/désorption

La relation entre la quantité de gaz adsorbée et la pression relative à une température fixée est représentée par l'isotherme d'adsorption/désorption. L'allure des isothermes est représentative des caractéristiques des pores du matériau. D'après la proposition de l'IUPAC [109], on observe six types d'isothermes caractéristiques. (Figure VII-4)

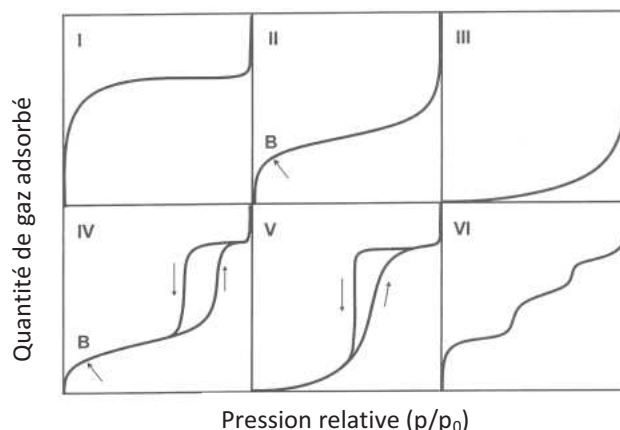


Figure VII-4. Les six types d'isotherme d'adsorption gazeuse référencés.

- Type I. Ce type d'isotherme est purement caractéristique de la présence de micropores. Après le remplissage total des micropores, une saturation est atteinte, ce qui donne lieu à un plateau horizontal malgré l'augmentation de la pression.
- Type II. Ce type d'isotherme est caractéristique de matériaux non poreux ou macroporeux. Des couches de molécules adsorbées s'ajoutent progressivement à la surface du solide.
- Type III. Ce type d'isotherme est similaire au type II sur le matériau de même texture poreuse, sauf que l'interaction d'adsorption/désorption est plus faible. Notamment à basse pression, l'interaction ne permet pas de former des couches rigides. L'eau adsorbée sur la surface hydrophobe est un exemple de ce type d'isotherme.
- Type IV. Ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux mésoporeux. A une certaine pression, la quantité adsorbée augmente brutalement via un processus de condensation capillaire caractéristique des mésopores. Puis le processus d'adsorption se termine par un palier de saturation. Le processus de désorption est souvent retardé par rapport à l'adsorption. Cette irréversibilité (hystérèse) dépend de la texture des pores.
- Type V. Ce type d'isotherme correspond aussi aux mésopores, mais l'interaction d'adsorption/désorption est faible.
- Type VI. Ce type d'isotherme rare est caractérisé par plusieurs marches. Dans ce cas, l'adsorption énergétiquement homogène donne lieu au recouvrement des couches l'un après l'autre.

2.2 Hystérèse d'isotherme d'adsorption/désorption

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la mésoporosité entraîne une hystérèse entre la courbe d'adsorption et celle de désorption. Une classification des types d'hystérèse a également été établie par l'IUPAC. [109] (Figure VII-5)

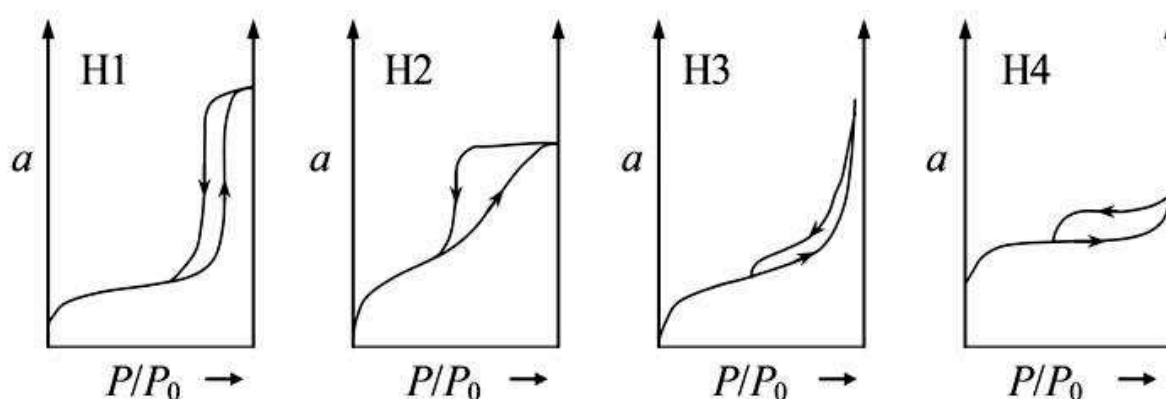


Figure VII-5. Les quatre types d'hystérèse d'isotherme d'adsorption gazeuse définie par l'IUPAC. a indique la quantité adsorbée.

- Type H_1 . Ce type d'hystérèse est caractéristique des matériaux mésoporeux. Il comporte un palier de saturation. La branche de condensation capillaire d'adsorption et celle de désorption sont parallèles. Ce type de courbe est caractéristique de mésopores ayant une distribution de taille monodisperse.
- Type H_2 . Ce type d'hystérèse, ayant un palier de saturation, est également caractéristique des matériaux mésoporeux. Les deux branches ne sont pas parallèles, ce qui est caractéristique de pores interconnectés et souvent non organisés. Les grands pores interconnectés par les petits se comportent comme une « bouteille d'encre », qui donne lieu à une chute brutale du volume lors de la désorption par rapport à l'adsorption. Ce phénomène est caractéristique du fait qu'un grand pore est uniquement accessible par des petits pores. Ces petits pores, difficile à vider, empêchent la vidange des grands pores pendant la désorption. Le matériau typique pour ce type d'hystérèse est le verre Vycor.
- Type H_3 . Ce type d'isotherme ne présente pas de palier de saturation bien défini. Elle est observée lorsque les particules du matériau forment des agrégats. La condensation capillaire a lieu dans le mésopore non rigide et indéfini ainsi formé.
- Type H_4 . Ce type d'hystérèse ne présente pas de palier de saturation. On la trouve souvent dans le cas de matériau microporeux ayant des feuillets. La condensation capillaire se passe entre ces feuillets de texture non rigide.

2.3 Modèle de Langmuir

Plusieurs paramètres caractéristiques de la porosité peuvent être calculés en appliquant des modèles. Le modèle plus classique a été proposé il y a un siècle par Langmuir. [110] Il est adapté pour l'adsorption physique aussi bien que pour l'adsorption chimique. L'hypothèse principale est l'adsorption en monocouche. D'autres hypothèses doivent être également satisfaites.

- Toutes les molécules de gaz adsorbées sont identiques.
- Tous les sites adsorbants sont également identiques.
- Chaque molécule adsorbée n'interagit avec qu'un seul site adsorbant et non pas avec les sites voisins.
- Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

En prenant en compte l'équilibre entre l'adsorption et la désorption, le taux de recouvrement en fonction de pression de gaz à une température donnée s'écrit.

$$\theta = \frac{K_{eq} \cdot p}{1 + K_{eq} \cdot p}$$

θ - taux de recouvrement de surface

p - pression du gaz

K_{eq} - constante d'équilibre. Cette constante dépend de la température et type d'interaction entre le gaz/surface.

3. Principes détaillés de la réflectivité des rayon-X (RRX)

La réflectivité est la proportion de l'intensité réfléchi I_r par rapport à l'intensité incidente I_0 . Elle est fonction de l'angle d'incidence :

$$R(\theta) = \frac{I_r(\theta)}{I_0}$$

Et comme en diffusion, on peut utiliser généralement le vecteur de transfert q .

$$|q| = q_z = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$$

3.1. Equation de Fresnel et la réflectivité pour une surface simple

Pour commencer à comprendre la forme de courbe de RRX pour couche mince, on considère une surface simple. L'équation de Fresnel donne la relation de réflectivité en fonction de l'angle d'incidence θ .

$$R = \left| \frac{\sin\theta - \sqrt{n^2 - \cos^2\theta}}{\sin\theta + \sqrt{n^2 - \cos^2\theta}} \right|^2$$

Si on exprime cette relation en fonction de q en considérant l'approximation $\sin \theta = \theta$ aux petits angles, l'équation Fresnel s'écrit

$$R = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2}} \right|^2$$

Cependant, l'équation ci-dessus ne tient pas compte de l'absorption. Dans la situation plus réelle, l'indice de réfraction s'écrit

$$n = 1 - \alpha - i\beta$$

La partie imaginaire $i\beta$ désigne l'absorption. C'est ce qui est prise en considération dans le programme d'ajustement de Gibaud.[80]

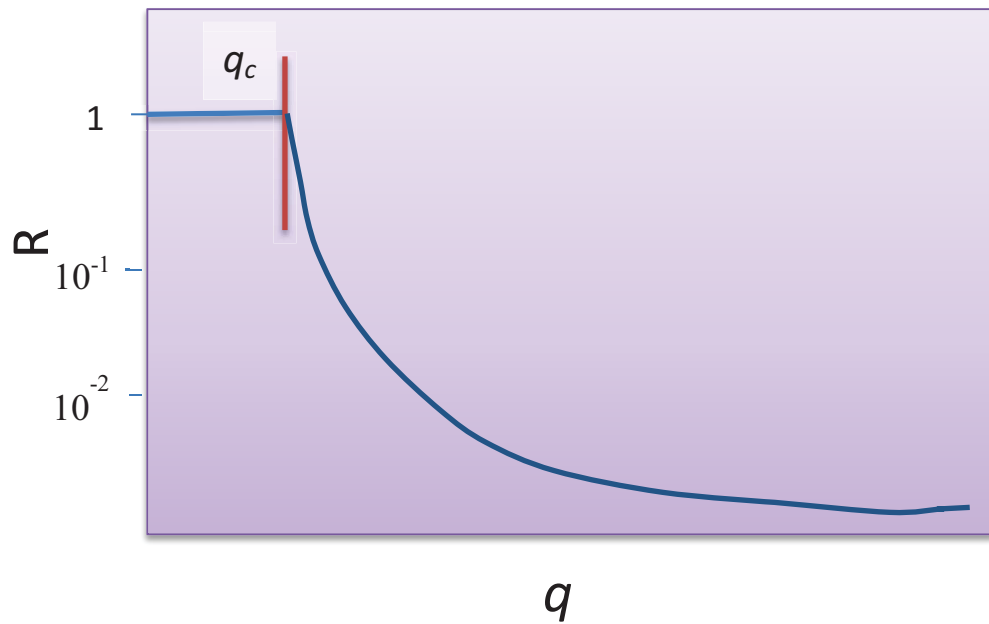


Figure VII-6. Courbe de réflectivité X d'une surface simple.

La courbe de réflectivité pour une surface simple est représentée sur la **Figure VII-6** en fonction du vecteur de transfert q . Avant l'angle critique (q_c), on observe un plateau, caractéristique de la réflexion totale. Après, la réflectivité chute en suivant l'équation de Fresnel.

A la réflexion totale,

$$\cos(\theta_c) = \frac{n_2}{n_1}$$

L'indice de réfraction du vide est défini à 1. Celui de l'air est très proche à 1 puisqu'il est une matière très diluée. Il est généralement considéré comme 1 dans la pratique. L'indice de réfraction du milieu étudié est donc exprimé

$$\cos(\theta_c) = n_2.$$

Le modèle d'électron élastiquement lié à l'atome (modèle Lorentz classique), permet de relier l'indice de réfraction à la densité électronique du milieu. Ce modèle fondamentale consiste à supposer que chaque électron se comporte comme un ressort autour de son noyau et est soumis au champ électrique du rayon-X. Le mouvement de l'électron subit de plus une force de freinage qui dépend linéairement de la vitesse.

$$m\ddot{\mathbf{r}} + h\dot{\mathbf{r}} + k\mathbf{r} = -e\mathbf{E}$$

$\mathbf{r}$ – position d'électron.

m – masse d'électron.

h – constante de freinage.

k – raideur de ressort.

$\mathbf{E}$ – champ électrique.

A partir de cette équation cinétique, le déplacement moyen d'électron éloigné de son noyau peut être déduit en fonction de la pulsation ω du rayon-X par plusieurs opérations mathématiques et simplifications.

$$\mathbf{r} \approx \frac{e\mathbf{E}}{m\omega^2}$$

Chaque pair de l'électron-noyau est considéré comme un dipôle. L'ensemble des dipôles donne lieu à la polarisation ainsi que la permittivité du milieu qui est au final liée à l'indice de réfraction.

$$n = 1 - \frac{\rho_e e^2}{2\varepsilon_0 m \omega^2}$$

où ρ_e est la densité électronique du milieu. Notons que pour les rayons X l'indice de réfraction de l'air est légèrement inférieur à 1. Si on prend en considération l'équation de l'angle critique avec la simplification $\cos(\theta) = 1 - 2\sin^2(\theta/2) \approx 1 - \theta$, on obtient :

$$\theta_c = \sqrt{\frac{r_e \rho_e \lambda^2}{\pi}}$$

dont r_e est le rayon classique de l'électron. Pour la réflectivité, la densité électronique est souvent utilisée pour représenter la densité du matériau de milieu. En pratique, la mesure de l'angle critique nous permet de calculer directement, à une précision satisfaisante, la densité électronique du matériau par la relation

$$\rho_e \left(\frac{e^{-1}}{\text{\AA}^3} \right) = 14,41 \theta_c^2 (^\circ)$$

3.2. Réflectivité de multicouches et formalisme matriciel ou de Parratt

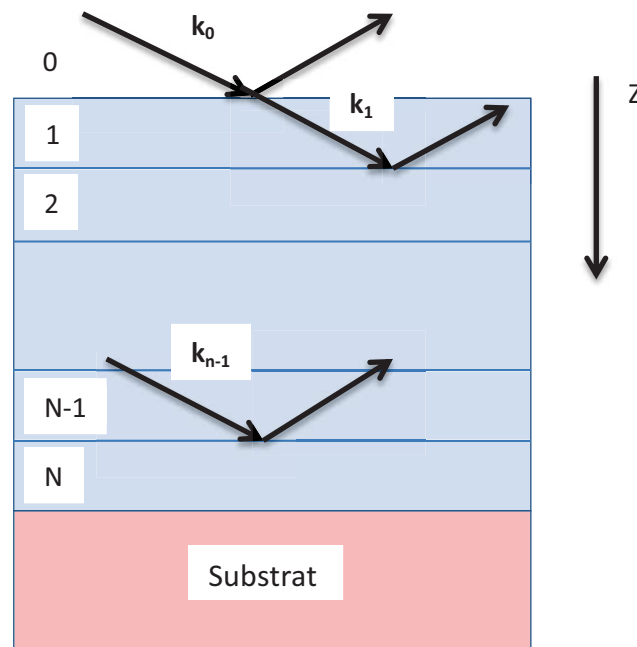


Figure VII-7. Illustration de réflexion/réfraction/transmission de multicouche.

Lorsqu'une couche sur le substrat est constituée d'une succession de sous-couches, on utilise des matrices de transfert qui comportent des matrices de réfraction successives. Ces matrices de sont basées sur les équations Maxwell et les conditions de continuité de champs électrique et magnétiques. On peut également prendre en compte des matrices de transmission pour un calcul plus complet et précis.

La matrice de réfraction entre sous-couche j et $j+1$ s'écrit

$$R_{j,j+1} = \begin{bmatrix} \frac{k_{z,j} + k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} & \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \\ \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} & \frac{k_{z,j} + k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \end{bmatrix}$$

La matrice de transmission s'écrit

$$T_j = \begin{bmatrix} e^{-ik_{z,j}h} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j}h} \end{bmatrix}$$

La matrice de transfert est donc le produit successif des matrices de réfraction et de transmission

$$M = R_{0,1}T_1R_{1,2} \dots R_N = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}$$

La réflectivité R est

$$R = r \cdot r^*$$

Où

$$r = \frac{m_{12}}{m_{22}}$$

Lorsqu'il n'y a qu'une couche d'épaisseur e sur le substrat, la réflectivité s'obtient par application de la matrice de transfert

$$R = \frac{r_{0,1}^2 + r_{0,1}^2 + 2r_{0,1}^2 \cdot r_{1,2}^2 \cos 2k_{z,1}e}{1 + r_{0,1}^2 \cdot r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}^2 \cdot r_{1,2}^2 \cos 2k_{z,1}e}$$

e est l'épaisseur totale de couche

Les termes en cosinus de cette équation donnent lieu à des oscillations périodiques sur la courbe de réflectivité. Ces oscillations, découvertes par Kiessig dans les années trente [111] (franges de Kiessig) permettent également d'estimer l'épaisseur totale de la couche.

$$2k_{z,1}e \approx 2N\pi \text{ ou } e = \frac{2\pi}{\Delta q_{z,1}}$$

N est un entier.

$\Delta q_{z,1}$ est la distance entre deux oscillations voisines.[112]

Références

1. Ringwood, A. E.; Kesson, S. E.; Ware, N. G.; Hibberson, W.; Major, A., Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. *Nature* **1979**, 278 (5701), 219-223.
2. Jacquet-Francillon, N.; Bonniaud, R.; Sombret, C., Glass as a Material for the Final Disposal of Fission Products. *Radiochimica Acta* **1978**, 25 (3-4), 231.
3. Simmons, J. H.; Macedo, P. B.; Barkatt, A.; Litovitz, T. A., Fixation of radioactive waste in high silica glasses. *Nature* **1979**, 278 (5706), 729-731.
4. Makowski, P.; Deschanel, X.; Grandjean, A.; Meyer, D.; Toquer, G.; Goettmann, F., Mesoporous materials in the field of nuclear industry: applications and perspectives. *New Journal of Chemistry* **2012**, 36 (3), 531-541.
5. DOE, Rapport DOE. 2006; Vol. http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/ANES_rpt.pdf.
6. Weber, W. J.; Ewing, R. C.; Angell, C. A.; Arnold, G. W.; Cormack, A. N.; Delaye, J. M.; Griscom, D. L.; Hobbs, L. W.; Navrotsky, A.; Price, D. L.; Stoneham, A. M.; Weinberg, M. C., Radiation Effects in Glasses Used for Immobilization of High-level Waste and Plutonium Disposition. *Journal of Materials Research* **2011**, 12 (8), 1948-1978.
7. Everett, D. H., Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure and Applied Chemistry* **1972**, 31 (4), 577.
8. Delchet, C. Matériaux hybrides pour la séparation et le confinement d'éléments mobiles : Application au Césium. Université de Montpellier II, 2013.
9. Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C., THE PREPARATION OF ALKYLTRIMETHYLAMMONIUM-KANEMITE COMPLEXES AND THEIR CONVERSION TO MICROPOROUS MATERIALS. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, 63 (4), 988-992.
10. Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114 (27), 10834-10843.
11. Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froba, M., Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, 45 (20), 3216-3251.
12. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* **1998**, 279 (5350), 548-552.
13. Griffin, W. C., Classification of Surface-Active Agents by 'HLB'. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists* **1949**, 1 (5), 336-345.
14. Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W., Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **1976**, 72 (0), 1525-1568.
15. Brinker, C. J.; Sherer, G. W., *Sol-Gel Science*. Academic Press: San Diego, 1990.
16. (a) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schuth, F.; Stucky, G. D., Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature* **1994**, 368 (6469), 317-321; (b) Huo, Q.; I. Margolese, D.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Peter, S.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F., Organization of Organic Molecules with Inorganic Molecular Species into Nanocomposite Biphase Arrays. *Chem. Mater* **1994**, 6 (8), 1176-1191.
17. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A., Application of Large Pore MCM-41 Molecular Sieves To Improve Pore Size Analysis Using Nitrogen Adsorption Measurements. *Langmuir* **1997**, 13 (23), 6267-6273.
18. Sanchez, C.; Boissière, C.; Grosso, D.; Laberty, C.; Nicole, L., Design, Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity. *Chemistry of Materials* **2008**, 20 (3), 682-737.
19. Lu, Y.; Ganguli, R.; Drewien, C. A.; Anderson, M. T.; Brinker, C. J.; Gong, W.; Guo, Y.; Soye, H.; Dunn, B.; Huang, M. H.; Zink, J. I., Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature* **1997**, 389 (6649), 364-368.
20. A, D.; F, R.-A.; C, J.; C, T.; J, D., *Materials under Irradiation*. 1993.
21. Silk, E. C. H.; Barnes, R. S., Examination of fission fragment tracks with an electron microscope. *Philosophical Magazine* **1959**, 4 (44), 970-972.
22. Toulemonde, M.; Dufour, C.; Paumier, E., Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors. *Physical Review B* **1992**, 46 (22), 14362-14369.

23. Fleischer, R. L.; Price, P. B.; Walker, R. M., Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged - Particle Tracks in Solids. *Journal of Applied Physics* **1965**, 36 (11), 3645-3652.
24. Bonfiglioli, G.; Ferro, A.; Mojoni, A., Electron Microscope Investigation on the Nature of Tracks of Fission Products in Mica. *Journal of Applied Physics* **1961**, 32 (12), 2499-2503.
25. Ziegler, J. F.; Biersack, J. P., *TRIM/SRIM 2013*.
26. Zachariasen, W. H., THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. *Journal of the American Chemical Society* **1932**, 54 (10), 3841-3851.
27. Friebele, E. J.; Griscom, D. L., *Radiation Effects in Glass*. Academic Press: New York, 1979.
28. Griscom, D. L., Self-trapped holes in amorphous silicon dioxide. *Physical Review B* **1989**, 40 (6), 4224-4227.
29. Friebele, E. J.; Griscom, D. L.; Stapelbroek, M.; Weeks, R. A., Fundamental Defect Centers in Glass: The Peroxy Radical in Irradiated, High-Purity, Fused Silica. *Physical Review Letters* **1979**, 42 (20), 1346-1349.
30. Devine, R. A. B.; Golanski, A., Creation and annealing kinetics of magnetic oxygen vacancy centers in SiO₂. *Journal of Applied Physics* **1983**, 54 (7), 3833-3838.
31. Pfeffer, R. L., Damage center formation in SiO₂ thin films by fast electron irradiation. *Journal of Applied Physics* **1985**, 57 (12), 5176-5180.
32. Arnold, G. W.; Compton, W. D., Radiation Effects in Silica at Low Temperatures. *Physical Review* **1959**, 116 (4), 802-811.
33. Dooryhee, E.; Langevin, Y.; Borg, J.; Duraud, J. P.; Balanzat, E., Characterization of defects formed in amorphous SiO₂ by high energy ions using electron spin resonance and optical spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1988**, 32 (1), 264-267.
34. Devine, R. A. B., Macroscopic and microscopic effects of radiation in amorphous SiO₂. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1994**, 91 (1), 378-390.
35. Lehmann, A.; Schumann, L.; Hübner, K., Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides. I. Calculation of the Density of States and Interpretation of Lo To Splittings of Amorphous SiO₂. *physica status solidi (b)* **1983**, 117 (2), 689-698.
36. Awazu, K.; Ishii, S.; Shima, K.; Roorda, S.; Brebner, J. L., Structure of latent tracks created by swift heavy-ion bombardment of amorphous SiO_2 . *Physical Review B* **2000**, 62 (6), 3689-3698.
37. Marples, J. A. C., Dose rate effects in radiation damage to vitrified radioactive waste. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1988**, 32 (1), 480-486.
38. Devine, R. A. B.; Duraud, J. P.; Dooryh e, E., *Structure and imperfections in amorphous and crystalline silicon dioxide*. John Wiley & Sons, Ltd.,: Londons, 2000.
39. Toulemonde, M.; Ramos, S. M. M.; Bernas, H.; Clerc, C.; Canut, B.; Chaumont, J.; Trautmann, C., MeV gold irradiation induced damage in α -quartz: Competition between nuclear and electronic stopping. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2001**, 178 (1-4), 331-336.
40. Innocenzi, P.; Falcaro, P.; Grosso, D.; Babonneau, F., Order-Disorder Transitions and Evolution of Silica Structure in Self-Assembled Mesostructured Silica Films Studied through FTIR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107 (20), 4711-4717.
41. Klaumünzer, S., Radiation compaction of porous Vycor glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2000**, 166-167, 459-464.
42. Klaumünzer, S., Radiation compaction of nanoporous Vycor glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2002**, 191 (1-4), 356-361.
43. Co.Ltd, C. *Property of Vycor Silica Glass*.
44. Eshelby, J. D., The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1957**, 241 (1226), 376.
45. Trinkaus, H., Dynamics of viscoelastic flow in ion tracks: origin of plastic deformation of amorphous materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1998**, 146 (1-4), 204-216.

46. Dourdain, S.; Deschanel, X.; Toquer, G.; Grygiel, C.; Monnet, I.; Pellet-Rostaing, S.; Grandjean, A., Radiation damage of mesoporous silica thin films monitored by X-ray reflectivity and scanning electron microscopy. *Journal of Nuclear Materials* **2012**, 427 (1–3), 411–414.
47. Kucheyev, S. O.; Hamza, A. V.; Worsley, M. A., Ion-beam-induced stiffening of nanoporous silica. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, 42 (18), 182003.
48. Kucheyev, S. O.; Wang, Y. M.; Hamza, A. V.; Worsley, M. A., Light-ion-irradiation-induced thermal spikes in nanoporous silica. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2011**, 44 (8), 085406.
49. Cleve, E. V.; Charnvanichborikarn, S.; Kucheyev, S. O., Controlling surface hydroxylation of nanoporous silica by ion bombardment. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2012**, 45 (44), 445307.
50. Sun, C.; Bufford, D.; Chen, Y.; Kirk, M. A.; Wang, Y. Q.; Li, M.; Wang, H.; Maloy, S. A.; Zhang, X., In situ study of defect migration kinetics in nanoporous Ag with enhanced radiation tolerance. *Scientific Reports* **2014**, 4, 3737.
51. Bringa, E. M.; Monk, J. D.; Caro, A.; Misra, A.; Zepeda-Ruiz, L.; Duchaineau, M.; Abraham, F.; Nastasi, M.; Picraux, S. T.; Wang, Y. Q.; Farkas, D., Are Nanoporous Materials Radiation Resistant? *Nano Letters* **2012**, 12 (7), 3351–3355.
52. Shen, T. D.; Feng, S.; Tang, M.; Valdez, J. A.; Wang, Y.; Sickafus, K. E., Enhanced radiation tolerance in nanocrystalline MgGa₂O₄. *Applied Physics Letters* **2007**, 90 (26), 263115.
53. Antonietti, M.; Ozin, G. A., Promises and Problems of Mesoscale Materials Chemistry or Why Meso? *Chemistry – A European Journal* **2004**, 10 (1), 28–41.
54. Maria Elisabetta, P., The morphology of interstellar water ice. *Journal of Physics: Conference Series* **2005**, 6 (1), 211.
55. Raut, U.; Teolis, B. D.; Loeffler, M. J.; Vidal, R. A.; Famá, M.; Baragiola, R. A., Compaction of microporous amorphous solid water by ion irradiation. *The Journal of Chemical Physics* **2007**, 126 (24), 244511.
56. Raut, U.; Famá, M.; Loeffler, M. J.; Baragiola, R. A., Cosmic Ray Compaction of Porous Interstellar Ices. *The Astrophysical Journal* **2008**, 687 (2), 1070.
57. Dartois, E.; Ding, J. J.; de Barros, A. L. F.; Boduch, P.; Brunetto, R.; Chabot, M.; Domaracka, A.; Godard, M.; Lv, X. Y.; Mejía Guamán, C. F.; Pino, T.; Rothard, H.; da Silveira, E. F.; Thomas, J. C., Swift heavy ion irradiation of water ice from MeV to GeV energies. *A&A* **2013**, 557, A97.
58. Mejía, C.; de Barros, A. L. F.; Seperuelo Duarte, E.; da Silveira, E. F.; Dartois, E.; Domaracka, A.; Rothard, H.; Boduch, P., Compaction of porous ices rich in water by swift heavy ions. *Icarus* **2015**, 250, 222–229.
59. Newby, P. J.; Canut, B.; Bluet, J.-M.; Gomès, S.; Isaiev, M.; Burbelo, R.; Termentzidis, K.; Chantrenne, P.; Fréchette, L. G.; Lysenko, V., Amorphization and reduction of thermal conductivity in porous silicon by irradiation with swift heavy ions. *Journal of Applied Physics* **2013**, 114 (1), 014903.
60. Canut, B.; Massoud, M.; Newby, P.; Lysenko, V.; Fréchette, L.; Bluet, J. M.; Monnet, I., Damage creation in porous silicon irradiated by swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2014**, 327, 99–102.
61. Delaye, J. M.; Peugeot, S.; Bureau, G.; Calas, G., Molecular dynamics simulation of radiation damage in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2011**, 357 (14), 2763–2768.
62. van Beest, B. W. H.; Kramer, G. J.; van Santen, R. A., Force fields for silicas and aluminophosphates based on *ab initio* calculations. *Physical Review Letters* **1990**, 64 (16), 1955–1958.
63. Ziegler, J. F., V - Fitting at Lower Energies. In *The Stopping and Ranges of Ions in Matter*, Pergamon: 1977; pp 9–10.
64. Kumar, D.; Schumacher, K.; du Fresne von Hohenesche, C.; Grün, M.; Unger, K. K., MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterisation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 187–188, 109–116.
65. KADIRI, M. S. Compression de poudres pharmaceutiques et interaction avec l'outillage: analyse expérimentale et modélisation numérique. Ecole des Mines d'Albi Carmaux, 2004.
66. Toulemonde, M.; Weber, W. J.; Li, G.; Shutthanandan, V.; Kluth, P.; Yang, T.; Wang, Y.; Zhang, Y., Synergy of nuclear and electronic energy losses in ion-irradiation processes: The case of vitreous silicon dioxide. *Physical Review B* **2011**, 83 (5), 054106.
67. Gibaud, A.; Dourdain, S.; Gang, O.; Ocko, B. M., In situ grazing incidence small-angle x-ray scattering real-time monitoring of the role of humidity during the structural formation of templated silica thin films. *Physical Review B* **2004**, 70 (16), 161403.
68. GANIL, http://www.materials.cea.fr/en/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast.php?t=onglets&id_ast=114.

69. JANNUS,
http://www.materials.cea.fr/en/Phoce/Vie_des_labos/Ast/ast.php?t=onglets&id_ast=114.
70. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60 (2), 309-319.
71. Lippens, B. C.; de Boer, J. H., Studies on pore systems in catalysts. *Journal of Catalysis* **1965**, 4 (3), 319-323.
72. Jura, G.; Harkins, W. D., Surfaces of Solids. XI. Determination of the Decrease (π) of Free Surface Energy of a Solid by an Adsorbed Film. *Journal of the American Chemical Society* **1944**, 66 (8), 1356-1362.
73. Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Fajula, F., True Microporosity and Surface Area of Mesoporous SBA-15 Silicas as a Function of Synthesis Temperature. *Langmuir* **2001**, 17 (26), 8328-8335.
74. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, 73 (1), 373-380.
75. Landers, J.; Gor, G. Y.; Neimark, A. V., Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, 437, 3-32.
76. Tarazona, P.; Marconi, U. M. B.; Evans, R., Phase equilibria of fluid interfaces and confined fluids. *Molecular Physics* **1987**, 60 (3), 573-595.
77. Tarazona, P., Free-energy density functional for hard spheres. *Physical Review A* **1985**, 31 (4), 2672-2679.
78. Jaroniec, M.; Kruk, M.; Olivier, J. P.; Koch, S., A new method for the accurate pore size analysis of MCM-41 and other silica based mesoporous materials. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, K.K. Unger, G. K.; Baselt, J. P., Eds. Elsevier: 2000; Vol. Volume 128, pp 71-80.
79. Matheron, M.; Bourgeois, A.; Brunet-Bruneau, A.; Albouy, P.-A.; Biteau, J.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P., Highly ordered CTAB-templated organosilicate films. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15 (44), 4741-4745.
80. Gibaud, A., Program Reflex 20 : A matlab routine for the simulation of specular X-ray reflectivity data with the matrix technique
81. Dourdain, S. Caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces
de silice mésoporeuse. Influence de la fonctionnalisation. Université de Maine, 2006.
82. Tolstoy, V. P.; Chernyshova, I. V.; Skryshevsky, V. A., Absorption and Reflection of Infrared Radiation by Ultrathin Films. In *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*, John Wiley & Sons, Inc.: 2003; pp 1-78.
83. Etienne, A. Study of irradiation and nanostructuration effects in austenitic stainless steels. Université de Rouen, 2009.
84. Ziegler, J. F., I - Introduction. In *The Stopping and Ranges of Ions in Matter*, Pergamon: 1977; p 1.
85. Smith, W.; Forester, T. R.; Todrov, I. T., *The DL_POLY Classic User Manual*. 2012.
86. Klaumünzer, S., Ion tracks in quartz and vitreous silica. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2004**, 225 (1-2), 136-153.
87. Deschanels, X.; Dourdain, S.; Rey, C.; Toquer, G.; Grandjean, A.; Pellet-Rostaing, S.; Dugne, O.; Grygiel, C.; Duval, F.; Serruys, Y., Radiation damages on mesoporous silica thin films and bulk materials. *MRS Proceedings* **2013**, 1514, 69-74.
88. Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F., Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New Journal of Chemistry* **2003**, 27 (1), 73-79.
89. Toulemonde, M.; Bouffard, S.; Studer, F., Swift heavy ions in insulating and conducting oxides: tracks and physical properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **1994**, 91 (1), 108-123.
90. Devine, R. A. B., *The Physics and Technology of Amorphous SiO₂*. Springer: New York and London, 1988.
91. El Mourabit, S.; Guillot, M.; Toquer, G.; Cambedouzou, J.; Goettmann, F.; Grandjean, A., Stability of mesoporous silica under acidic conditions. *RSC Advances* **2012**, 2 (29), 10916-10924.
92. Bibent, N.; Faivre, A.; Ferru, G.; Bantignies, J.-L.; Peugeot, S., Silica structural changes induced by thermal treatment or ionic implantation as probed by IR reflectance spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **2009**, 106 (6), 063512.

93. Toulemonde, M.; Assmann, W.; Zhang, Y.; Backman, M.; Weber, W. J.; Dufour, C.; Wang, Z. G., Material Transformation: Interaction between Nuclear and Electronic Energy Losses. *Procedia Materials Science* **2014**, *7*, 272-277.
94. Deschanels, X.; Seydoux-Guillaume, A. M.; Magnin, V.; Mesbah, A.; Tribet, M.; Moloney, M. P.; Serruys, Y.; Peugeot, S., Swelling induced by alpha decay in monazite and zirconolite ceramics: A XRD and TEM comparative study. *Journal of Nuclear Materials* **2014**, *448* (1–3), 184-194.
95. Meldrum, A.; Boatner, L. A.; Ewing, R. C., Displacive radiation effects in the monazite- and zircon-structure orthophosphates. *Physical Review B* **1997**, *56* (21), 13805-13814.
96. Hedler, A.; Klaumunzer, S. L.; Wesch, W., Amorphous silicon exhibits a glass transition. *Nat Mater* **2004**, *3* (11), 804-809.
97. Dourdain, S.; Gibaud, A., On the capillary condensation of water in mesoporous silica films measured by x-ray reflectivity. *Applied Physics Letters* **2005**, *87* (22), 223105.
98. Tokarev, A.; Grandjean, A.; Guari, Y.; Larionova, J.; Pflieger, R.; Guérin, C., Functionalized porous glass for the removal and the confinement of ruthenium from radioactive solutions. *Journal of Nuclear Materials* **2010**, *400* (1), 25-31.
99. Gee, B.; Janssen, M.; Eckert, H., Local cation environments in mixed alkali silicate glasses studied by multinuclear single and double resonance magic-angle spinning NMR. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, *215* (1), 41-50.
100. Parkinson, B. G.; Holland, D.; Smith, M. E.; Larson, C.; Doerr, J.; Affatigato, M.; Feller, S. A.; Howes, A. P.; Scales, C. R., Quantitative measurement of Q3 species in silicate and borosilicate glasses using Raman spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354* (17), 1936-1942.
101. Galeener, F. L., Planar rings in glasses. *Solid State Communications* **1982**, *44* (7), 1037-1040.
102. Lavrentiev, V.; Vacik, J.; Vorlicek, V.; Vosecek, V., Raman scattering in silicon disordered by gold ion implantation. *physica status solidi (b)* **2010**, *247* (8), 2022-2026.
103. Miro, S.; Velisa, G.; Thomé, L.; Trocellier, P.; Serruys, Y.; Debelle, A.; Garrido, F., Monitoring by Raman spectroscopy of the damage induced in the wake of energetic ions. *Journal of Raman Spectroscopy* **2014**, *45* (6), 481-486.
104. Moreira, P. A. F. P.; Guedes, S.; Tello Saenz, C.; Hadler, J. C., Molecular Dynamics simulations of track formation at different ensembles. *Radiation Measurements* **2013**, *48*, 68-72.
105. Abromeit, C.; Kuznetsov, A. R., Molecular dynamics simulation of a swift ion track in NiAl. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2004**, *225* (1–2), 97-104.
106. Lan Chun, E.; Xue, J.-M.; Wang, Y.-G.; Zhang, Y.-W., Molecular dynamics simulation of latent track formation in α -quartz. *Chinese Physics C* **2013**, *37* (3), 038201.
107. Siboulet, B.; Coasne, B.; Dufrêche, J.-F.; Turq, P., Hydrophobic Transition in Porous Amorphous Silica. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (24), 7881-7886.
108. Newton, M. D.; Gibbs, G. V., Ab initio calculated geometries and charge distributions for H₄SiO₄ and H₆Si₂O₇ compared with experimental values for silicates and siloxanes. *Physics and Chemistry of Minerals* **1980**, *6* (3), 221-246.
109. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquérol, J.; Siemieniewska, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *IUPAC, Pure and Appl. Chem* **1985**, *57*.
110. Langmuir, I., THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. *Journal of the American Chemical Society* **1918**, *40* (9), 1361-1403.
111. Kiessig, H., Untersuchungen zur Totalreflexion von Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik* **1931**, *402* (6), 715-768.
112. Dourdain, S.; Bardeau, J.-F.; Colas, M.; Smarsly, B.; Mehdi, A.; Ocko, B. M.; Gibaud, A., Determination by x-ray reflectivity and small angle x-ray scattering of the porous properties of mesoporous silica thin films. *Applied Physics Letters* **2005**, *86* (11), 113108.qy