



**HAL**  
open science

**Etude des interactions entre les défauts lacunaires et les solutés Y,O, Ti pour mieux comprendre leur rôle dans la formation des nanoparticules d'oxydes dans les aciers ODS**

William Asplet

► **To cite this version:**

William Asplet. Etude des interactions entre les défauts lacunaires et les solutés Y,O, Ti pour mieux comprendre leur rôle dans la formation des nanoparticules d'oxydes dans les aciers ODS. Autre. Université d'Orléans, 2018. Français. NNT : 2018ORLE2056 . tel-02395001

**HAL Id: tel-02395001**

**<https://theses.hal.science/tel-02395001>**

Submitted on 5 Dec 2019

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE**  
**ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

Laboratoire CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute  
Température et Irradiation

**THÈSE présentée** par :  
**William ASPLET**

soutenue le : **13 décembre 2018**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**  
Discipline/ Spécialité : Science des Matériaux

**Etude des interactions entre les défauts lacunaires et les solutés Y, O, Ti pour mieux comprendre leur rôle dans la formation des nanoparticules d'oxydes dans les aciers ODS**

**THÈSE dirigée par :**  
**M-F. BARTHE**

Directrice de Recherche, CEMHTI, CNRS, Orléans

**RAPPORTEURS :**  
**C. HUGENSCHMIDT**  
**R. SCHÄUBLIN**

Professeur des universités, TUM, Munich  
Maître d'Enseignement et de Recherche, EPFL, Zurich

---

**JURY**

**M-F. BARTHE**  
**C. BECQUART**  
**P. DESGARDIN**  
**N. MONCOFFRE**  
**M-A. PINAULT**

Directrice de Recherche, CEMHTI, CNRS, Orléans  
Professeur des universités, UMET, CNRS-ENSCL, Lille  
Chargé de Recherche, CEMHTI, CNRS, Orléans  
Directrice de Recherche, IPNL, CNRS, Lyon  
Chargée de Recherche, GeMAC, CNRS, Versailles

---

---

## Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier sincèrement Marie-France Barthe qui a encadré cette thèse. Je lui suis reconnaissant pour son aide, le temps qu'elle a pu m'accorder, ainsi que ses qualités pédagogiques et scientifiques. J'ai beaucoup appris à tes côtés pendant ces trois années.

Mes remerciements vont également à Christoph Hugenschmidt et à Robin Schäublin de m'avoir fait l'honneur d'accepter la charge de rapporteur et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Je remercie aussi l'ensemble des membres du jury Charlotte Becquart, Pierre Desgardin, Nathalie Moncoffre, et Marie-Amandine Pinault d'avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Pierre Desgardin qui a vivement participé à mon apprentissage à l'utilisation de l'accélérateur de positons lents du CEMHTI ainsi qu'à nos différents échanges qu'ils soient quelques fois expéditifs mais toujours enrichissants. Je remercie également Jérôme Joseph pour tout le support technique et sa disponibilité pendant ces trois années.

Le SIMS ayant été au cœur de ce travail, je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Francois Jomard, pour sa gentillesse, sa bonne humeur et pour qui la méthode SIMS n'a plus aucun secret. J'ai également beaucoup appris à tes cotés pendant ces trois années.

Ma thèse m'ayant amené à réaliser des irradiations à JANNuS Saclay, je remercie l'ensemble du personnel qui a contribué de près ou de loin à ces irradiations. Je remercie aussi Werner Egger pour les mesures de temps de vie des positons effectuées sur le dispositif PLEPS à Garching.

Je souhaite également remercier Chenwei He et Sebastiano Cammeli pour leur participation à ce travail, et les discussions intéressantes que nous avons pu avoir.

Pour finir sur un plan plus personnel, mes remerciements s'adressent également à Timothée Pingault, Louis Fréalle, Sylvia Pokam, Jacques Botsoa, Yasmina Sidibé, Pascal Dom, Manu Briaud, David Chaulin, Dominique Baux, Sébastien Bouillon, Martine Lepad, Ludovic Brutinot, Rachele Omnée, Ghenima Oukali, Babacar Diallo pour toutes les discussions qui ont permis de passer d'agréables moments ensemble. Un petit clin d'œil à Pascal pour toute ta bonne humeur et le week-end à Rome. Vous avez rendu mon séjour au laboratoire très agréable.

Je remercie également tous les doctorants et post-doctorants du CEMHTI, et toutes les personnes avec qui j'ai pu interagir au sein du laboratoire.

Enfin un grand merci à mes proches, famille ou amis, pour votre soutien et votre compréhension durant ces trois années. Un grand merci à ma maman qui m'a toujours poussé à aller plus loin. Merci particulièrement à toi Caroline qui m'a toujours apporté un soutien sans faille tout au long de ma thèse malgré la fatigue et le stress qui ont eu parfois raison de moi.

---

---

## Table des matières

Liste des acronymes.....	1
Introduction générale.....	3
<b>Chapitre I : Contexte et état de l'art</b> .....	<b>6</b>
<b>I.1 Le contexte nucléaire</b> .....	<b>6</b>
I.1.1 Les conditions de fonctionnement des réacteurs Gen IV.....	7
I.2 Les aciers ODS .....	10
I.2.1 Le développement des aciers ODS.....	10
I.3 Composition chimique des aciers ODS .....	10
I.3.1 Ajout d'oxyde d'yttrium et de titane.....	11
I.3.2 Pollution de l'oxygène .....	12
I.3.3 Les éléments d'alliages.....	12
I.4 Élaboration des aciers ODS .....	12
I.4.1 La mécanosynthèse .....	13
I.4.2 Étapes de consolidation .....	14
I.4.3 Propriétés des aciers ODS .....	14
I.4.4 Comportement mécanique sous irradiation.....	15
I.5 Formation des nanoparticules d'oxydes.....	16
I.5.1 Effet des conditions d'élaboration .....	18
I.5.2 Composition des nanoparticules d'oxydes .....	18
I.5.3 Formation des nanoparticules d'oxydes .....	23
I.5.4 Stabilité des nanoparticules d'oxydes sous irradiation.....	25
I.6 Propriétés des défauts lacunaires dans le fer .....	25
I.6.1 Comportement des défauts en fonction de la température .....	25
I.6.2 Spectroscopie d'annihilation des positons pour l'étude des défauts lacunaires dans le fer.....	27
I.6.3 Interactions Solutés-Défauts lacunaires dans le fer BCC .....	30
I.7 Conclusion .....	37
<b>Chapitre II : Méthodologie et techniques expérimentales</b> .....	<b>39</b>
II-1 Description des échantillons.....	39
II-1.1. Échantillons .....	39

---

II-1.2. Préparation des échantillons GoodFellow .....	40
II-1.3. Étape de recuit .....	40
II-1.4. Conditions d'implantation .....	42
II-1.5. Production de défauts par implantation.....	44
II-2. Spectroscopie d'annihilation des positons .....	47
II-2.1. Émission et interactions des positons.....	48
II-2.2. Implantation et diffusion des positons dans les solides .....	49
II-2.3. Diffusion et piégeage des positons .....	49
II-2.4. Profil d'implantation des positons monoenergétiques .....	50
II-2.5. États d'annihilation dans la matière .....	53
II-3. Spectroscopie d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation.....	54
II-3.1. Principe.....	54
II-3.2. Soustraction du bruit de fond dans les spectres Doppler .....	55
II-3.3. Caractéristiques d'annihilation S et W.....	58
II-3.4. Profil des défauts en fonction de la profondeur.....	61
II-4. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) .....	67
II-4.1. Principe de la technique SIMS.....	67
II-4.2 Conditions expérimentales .....	72
II-4.3 Calibration en profondeur et en concentration .....	74
II-5 Spectroscopie d'absorption des rayons X.....	79
II-5.1 Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) .....	79
II-6. Conclusion.....	83
<b>Chapitre III : Comportement thermique des solutés yttrium, titane et oxygène en SIMS</b> .....	<b>84</b>
III.1. Comportement de l'oxygène dans le fer bcc .....	85
III.1.1 Profil d'oxygène après l'implantation à 650 keV - $2.2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$ .....	86
III.1.2 Évolution du profil d'oxygène en fonction de la température .....	92
III.1.3 Pollution en oxygène dans les échantillons implantés aux ions lourds .....	98
III.1.4. Comportement de l'oxygène dans le cas de la co-implantation d'yttrium et d'oxygène.....	106
III.2 Comportement des solutés yttrium et titane dans le fer bcc.....	111

---

III.2.1 Analyse SIMS sur les échantillons implantés yttrium .....	111
III.2.2 Profil d'yttrium après recuit à 550 °C.....	115
III.2.3. Profil d'yttrium dans le cas de la co-implantation d'yttrium et d'oxygène ...	117
III.2.4 Analyse SIMS sur les échantillons implantés titane $3.10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> , 700 keV ..	120
III.3. Pollution de carbone dans le fer bcc.....	124
III.4 Conclusion .....	124
<b>Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation .....</b>	<b>126</b>
IV.1 Préparation des échantillons pour l'implantation.....	126
IV.1.1 Caractérisation des échantillons non implantés.....	126
IV.1.2 Mise en évidence de la droite d'annihilation caractéristique de la dislocation dans le fer.....	129
IV.1.3 Caractérisation d'un oxyde de fer Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> .....	135
IV.2 Caractérisation des défauts lacunaires induits par implantation ionique .....	136
IV.2.1 Implantation d'yttrium à 1.2MeV .....	137
IV.2.2 Implantation de titane à 700 keV .....	142
IV.2.3 Implantation de l'oxygène à 650keV .....	144
IV.2.4 Co-implantation Yttrium et Oxygène .....	149
IV.2.5 Défauts détectés dans les échantillons à l'état tel qu'implanté.....	152
IV.2.5.1 Taille et origine des clusters de lacunes .....	152
IV.2.5.2. Défauts dans les échantillons implantés Y 1.2MeV .....	153
IV.2.5.3 Implantation titane 700 keV, $3.10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> .....	160
IV.2.5.4 Co-implantation Yttrium 1.2 MeV, $2.10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> & Oxygène 285 keV, $2.7 10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> .....	162
IV.2.5.5 Défauts induits dans l'échantillon implanté O 650keV, $2.2 10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> .....	163
IV.2.5.6 Effet de la pureté du matériau sur la distribution des défauts lacunaires ..	166
IV.2.6 Conclusion .....	167
IV.3 Effet de la température de recuit sur le comportement des défauts .....	168
IV.3.1 Implantation Yttrium à 1.2 MeV .....	169
IV.3.2 Implantation Titane 700 keV.....	179
IV.3.3 Implantation Oxygène à 650 keV .....	184

---

IV.3.4 Co-implantation yttrium & oxygène .....	193
IV.4 Discussion de l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température .....	199
IV.5 Conclusion.....	213
Conclusions générales et perspectives.....	215
Perspectives.....	218
Annexes .....	220
Annexe A0 .....	220
Annexe A1 .....	227
Annexe A2 .....	229
Annexe A3 .....	230
Annexe A4 .....	231
Annexe A5 .....	232
Annexe A6 .....	233
Annexe A7 .....	234
Annexe A9 .....	235
Références bibliographiques .....	236
Liste des Figures.....	250

## Liste des acronymes

<b>CIC</b>	<b>C</b> ompression <b>I</b> sostatique à <b>C</b> haud
<b>DFT</b>	<b>D</b> ensity <b>F</b> unctional <b>T</b> heory
<b>E<sub>d</sub></b>	Énergie seuil de <b>d</b> éplacement d'un atome de son site cristallin
<b>JANNuS</b>	Jumelage d' <b>A</b> ccélérateur pour les <b>N</b> anosciences, le <b>Nu</b> cléaire et la <b>S</b> imulation
<b>ODS</b>	<b>O</b> xide <b>D</b> ispersion <b>S</b> trengthened
<b>PAS</b>	<b>P</b> ositron <b>A</b> nnihilation <b>S</b> pectroscopy
<b>PKA</b>	<b>P</b> rimary <b>K</b> nock-on <b>A</b> tom
<b>PLEPS</b>	<b>P</b> ulsed <b>L</b> ow <b>E</b> nergy <b>P</b> ositron <b>S</b> ystem
<b>REP</b>	<b>R</b> éacteur à <b>E</b> au <b>P</b> ressurisée
<b>RSF</b>	<b>R</b> elative <b>S</b> ensitive <b>F</b> actor
<b>RT</b>	Température ambiante
<b>SIMS</b>	<b>S</b> econdary <b>I</b> on <b>M</b> ass <b>S</b> pectrometry
<b>SRIM</b>	<b>S</b> topping and <b>R</b> anging of <b>I</b> on in <b>M</b> atter
<b>TQI</b>	Tel <b>Q</b> 'Implanté
<b>TEM</b>	<b>T</b> ransmission <b>E</b> lectron <b>M</b> icroscopy
<b>VEPFIT</b>	<b>V</b> ariable <b>E</b> nergy <b>P</b> ositron <b>F</b> IT



## Introduction générale

La production d'énergie est un enjeu majeur pour le futur, en effet les ressources fossiles s'amenuisent de plus en plus rapidement. Dans les nouveaux pays en émergence comme la Chine ou l'Inde la demande ainsi que la consommation des ressources fossiles explosent. Une étude de la société British Petroleum estime que les ressources pétrolières ne couvriront qu'une cinquantaine d'années de consommation si elle se maintient au rythme actuel <sup>[1]</sup>. De plus l'utilisation de ces ressources fossiles produit des quantités très importantes de gaz à effet de serre et leur impact sur le climat est aujourd'hui considéré comme majeur. Lors de la conférence de Paris sur le climat de la COP 21, les gouvernements de 195 pays et l'union européenne ont décidé de diminuer l'émission des gaz à effets de serre mondiale afin de limiter la hausse de la température terrestre <sup>[2]</sup>. Dans ce contexte, la production d'énergie grâce à la filiale nucléaire peut offrir une bonne alternative tout en limitant la production de gaz à effet de serre.

Le nucléaire est la deuxième source de production d'électricité à basse émission de carbone dans le monde après l'énergie hydroélectrique <sup>[3]</sup>. Cependant, la production d'énergie par la fission connaît aussi des limites. Le parc nucléaire français est vieillissant. La majeure partie des centrales a été construite durant les années 70-80. La plupart des centrales françaises (900 MW) atteignent leur trentième année de fonctionnement. L'exploitant EDF souhaite rallonger la durée de vie des réacteurs actuels. Ainsi l'autorité de sûreté nucléaire vient de valider une prolongation d'exploitation jusqu'à la quarantième année pour un des réacteurs de la centrale de Tricastin <sup>[4]</sup>. De plus les réacteurs de fission actuels à eau pressurisée (générations II et III) consomment exclusivement l'uranium 235 enrichi dans le combustible à hauteur de 3-5 %. Avec la consommation actuelle en uranium dit fissile (Uranium 235), l'estimation des ressources restantes est prévue jusqu'à l'horizon 2100.

Parmi les réacteurs de la nouvelle génération IV, ceux à neutrons rapides dont les Sodium Fast Reactor (SFR), Lead alloy Fast Reactor (LFR) et Gas Fast Reactor (GFR)) auraient la capacité de brûler l'uranium 238 qui est 99 fois plus abondant que l'uranium 235. Il serait donc possible d'utiliser et de recycler les stocks de combustible usagé des centrales de génération I-III. Ces nouveaux réacteurs pourront également transmuter les actinides produits à l'heure actuelle, ce qui faciliterait la gestion des déchets radioactifs.

Ces nouveaux types de réacteurs devront fonctionner dans des conditions plus extrêmes en termes de température et d'irradiation que toutes les générations précédentes en particulier pour les gaines de combustibles. Il est donc indispensable de mettre au point des matériaux capables de résister à ces nouvelles conditions de fonctionnement. Plusieurs candidats sont envisagés pour les matériaux de gainage du combustible des réacteurs de génération IV. Parmi tous les matériaux considérés les aciers ODS (*Oxide Dispersion Strengthened*), sont des aciers ferritiques/martensitiques renforcés par une dispersion de nanoparticules d'oxydes (Y, Ti, O).

Cette dispersion de nano-oxydes confère des propriétés intéressantes pour l'application nucléaire aux aciers ODS. Une répartition homogène de nanoparticules de très faible taille semble nécessaire pour garantir ces propriétés. Cependant, l'obtention de cette répartition n'est pas encore maîtrisée et les mécanismes de formation de ces nanoparticules ne sont pas encore bien définis. Plusieurs auteurs ont montré par des modèles théoriques que la présence de défauts lacunaires joue un rôle sur la formation de ces nanoparticules. En effet, des lacunes sont créées en excès durant l'étape de broyage qui est la première étape de l'élaboration des aciers ODS. Des interactions fortes entre les défauts lacunaires et les différents solutés ont été démontrées par des calculs DFT. Cependant, des données expérimentales sont encore nécessaires pour corroborer les modèles théoriques mis en jeu. Il est donc indispensable d'étudier les interactions entre ces solutés et les défauts lacunaires.

L'objectif de ce travail est d'étudier expérimentalement le comportement de ces solutés dans la matrice de fer et le possible effet des solutés sur l'évolution des défauts lacunaires en fonction de la température. En effet, la démarche mise en œuvre dans cette étude consiste à implanter des solutés (yttrium, titane et oxygène) avec différentes concentrations dans deux qualités de fer présentant une microstructure distincte et contenant des teneurs en impuretés différentes. Ces implantations introduisent simultanément des défauts dont certains sont lacunaires. Les concentrations en solutés implantés sont corrélées à différents taux d'endommagement du matériau. L'évolution des défauts lacunaires en fonction de chaque type d'implantation et de la température est étudiée par spectroscopie d'annihilation de positons mesurés avec l'accélérateur de positons lents au CEMHTI à Orléans en corrélation avec les profils en profondeur de la concentration de solutés mesurés par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) au laboratoire GEMaC. Ce travail fait suite à la thèse de He dans laquelle les propriétés de la monolacune et des clusters de lacunes dans le fer ont été mises en évidence grâce à l'implantation d'hélium. Les propriétés de migration des complexes  $V_nO_m$  à température ambiante pendant le stockage d'échantillon implanté en oxygène ont été évaluées. Une nouvelle nature de pièges à positons a été mise en évidence après un recuit à 750 °C d'un échantillon implanté en yttrium. Ces pièges n'ont pas pu être identifiés formellement avec les résultats obtenus dans des échantillons de fer GoodFellow de pureté : 99.99 % <sup>[5]</sup>. De nouvelles études ont été entreprises dans le travail de thèse présenté ici.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres. Le premier chapitre introduit le contexte des réacteurs de génération IV, le procédé d'élaboration ainsi que les propriétés des aciers ODS. Une synthèse sur les propriétés des solutés et des défauts lacunaires dans le fer bcc est également discutée dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre décrit la méthodologie adoptée ainsi que les différentes techniques de caractérisation physico-chimique utilisées. Les préparations d'échantillons, la spectroscopie d'annihilation de positons et l'analyse SIMS seront détaillées. Les conditions de réalisation des expériences et la méthodologie mise en œuvre pour l'analyse des données seront précisées.

Le troisième chapitre présente les résultats des mesures par analyse SIMS des différents solutés implantés. Les profils de concentration obtenus directement après implantation et leur évolution en fonction de recuits à diverses températures seront discutés. La contamination en oxygène lors des recuits à haute température sera mise en évidence. L'effet de la microstructure des matériaux sera évalué. Les comportements des solutés dans la gamme de température étudiée (100-750 °C) seront débattus.

Enfin, le quatrième chapitre se focalise sur l'étude des défauts. Les résultats obtenus par spectroscopie d'annihilation de positons dans les différents échantillons implantés seront détaillés et analysés. La nature et la distribution des défauts détectés après implantation seront déterminées et l'effet des conditions d'implantation (nature des ions ou solutés et fluence) sera discuté. En particulier nous verrons l'impact de la présence des solutés sur ces caractéristiques. Dans une deuxième étape, l'évolution des défauts induits par implantation après recuit à des températures comprises entre 100 et 550 °C sera détaillée. Les résultats seront corrélés aux observations faites sur le comportement des solutés dans cette même gamme de température et détaillées dans le chapitre III.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats de ce travail et liste les perspectives associées.



---

---

# Chapitre I : Contexte et état de l'art

## I.1 Le contexte nucléaire

Avec l'augmentation croissante de la population mondiale et la croissance des pays émergents, la hausse des besoins énergétiques est inévitable. L'Agence internationale de l'énergie (AIE) annonce une augmentation de la population d'environ 32 % d'ici 2050, ainsi qu'une hausse de 48 % de la consommation en énergie d'ici 2040<sup>[6]</sup>.

En décembre 2015, la conférence des parties à la convention des cadres des Nations unies sur les changements climatiques (COP 21) a abouti à un accord universel pour contenir la hausse de la température terrestre inférieure à 2 °C principalement due aux rejets de dioxyde de carbone qui est un gaz à effet de serre.

La production d'énergie via le nucléaire émet très peu de gaz à effet de serre, et est capable de produire une quantité d'énergie nécessaire aux besoins de consommation. La filière nucléaire possède des atouts qui la positionnent comme une solution prometteuse. Cependant, cette industrie est soumise aux problèmes d'approvisionnement en matière première. La question de la raréfaction des ressources en uranium commence à se poser. L'estimation de l'épuisement des ressources en uranium au rythme de consommation de l'année 2010 est donnée pour 100 ans comme il est expliqué dans un rapport de l'Agence internationale de l'énergie atomique (IAEA) <sup>[7]</sup>.

Les réacteurs actuels sont basés sur la fission de l'<sup>235</sup>U qui représente une infime partie (0.7 %) de l'uranium disponible. De plus, pour que les réacteurs puissent fonctionner il est nécessaire d'enrichir le combustible à hauteur de 3 à 5 %, ce procédé d'enrichissement consomme une quantité d'énergie non négligeable.

Le forum international génération IV (GIF) a été initié en l'an 2000. Il s'agit d'une coopération internationale entre 14 pays pour développer une nouvelle génération de réacteurs nucléaires qui devront satisfaire à certaines conditions : la durabilité (notamment l'optimisation des ressources en uranium), la compétitivité économique par rapport aux autres sources d'énergie, une sûreté renforcée, la réduction des déchets et la non-prolifération. Six concepts de réacteurs ont été retenus, trois sont des réacteurs à neutrons rapides (RNR) : RNR gaz, RNR sodium et RNR plomb. Les autres sont des réacteurs à neutrons thermiques : réacteur à eau supercritique, réacteur à très haute température et réacteur à sels fondus <sup>[8]</sup>.

La France a choisi de s'orienter vers le concept du réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium liquide (voir Figure 1). Ce type de réacteur présente de multiples avantages, il peut utiliser les ressources en uranium produit par le parc actuel (majoritairement des réacteurs à eaux pressurisées) et donc permet de limiter sa prolifération. Les neutrons rapides permettent

la fission de l'uranium 235, mais également la conversion de l'uranium 238 dont l'abondance isotopique est de 99.3 % en plutonium 239 fissible.

Cette nouvelle utilisation de l'uranium permettra de valoriser la totalité des ressources en uranium minière, mais aussi le combustible usagé. Ce modèle de réacteur permet aussi de transformer les déchets ultimes qui possèdent une période de désintégration très longue et une activité élevée comme l'américium en élément à vie plus courte et moins radiotoxique.

Le choix de la France de se diriger vers la filière RNR refroidie au sodium est aussi lié aux développements passés. Plusieurs réacteurs français (Rapsodie, Phénix, et Superphénix) ont fonctionné avec le même type de technologie ce qui a permis à la France d'acquérir une certaine expérience pour ce type de réacteur.

De plus, ce futur réacteur à neutrons rapides pourrait faire l'objet d'un démonstrateur à l'horizon 2030, le commissariat à l'énergie atomique (CEA) développe un prototype nommé ASTRID (Advanced Sodium Technological Reactor for Industrial Demonstration) visant à disposer de validations expérimentales, et à démontrer aux industriels la capacité de production électrique, mais aussi d'acquérir l'expérience pour le développement en filière industrielle.

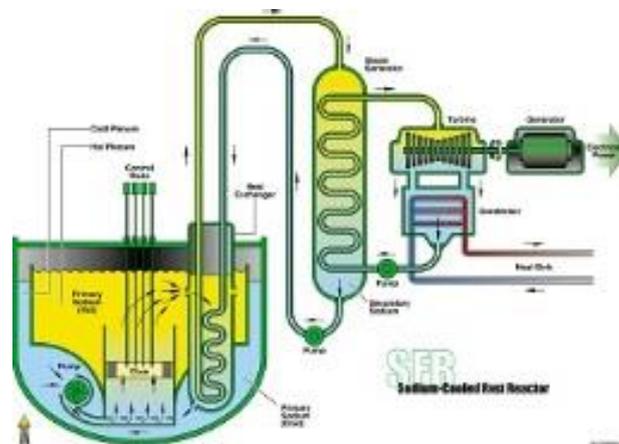


Figure 1 : Réacteur à neutrons rapides refroidi au sodium liquide (SFR : Sodium Cooled Fast Reactor) [8]

### 1.1.1 Les conditions de fonctionnement des réacteurs de génération IV

Les conditions d'exploitation des réacteurs de génération IV seront nettement plus sévères que la génération actuelle en termes de température, de dommages induits par irradiation (voir Figure 2). Les matériaux de structure seront soumis également à un milieu très corrosif.

Dans le RNR sodium (SFR) retenu par la France, les matériaux de gainage et de structure vont subir des conditions d'irradiation comprises entre 100 et 150 dpa alors que pour les

générations actuelles elles sont comprises entre 10 et 50 dpa. Les matériaux de structure vont être exposés à des températures comprises entre 400 et 600 °C alors qu'actuellement la température varie entre 250 °C et 350 °C.

L'utilisation de neutrons rapides va conduire à une production d'hélium plus importante. Les défauts lacunaires peuvent capter l'hélium présent pour former des bulles stables et engendrer un gonflement dans le matériau. Le cahier des charges pour les futurs matériaux est totalement différent de celui des générations actuelles, de nouvelles problématiques apparaissent afin de garantir une exploitation sûre des prochains réacteurs.

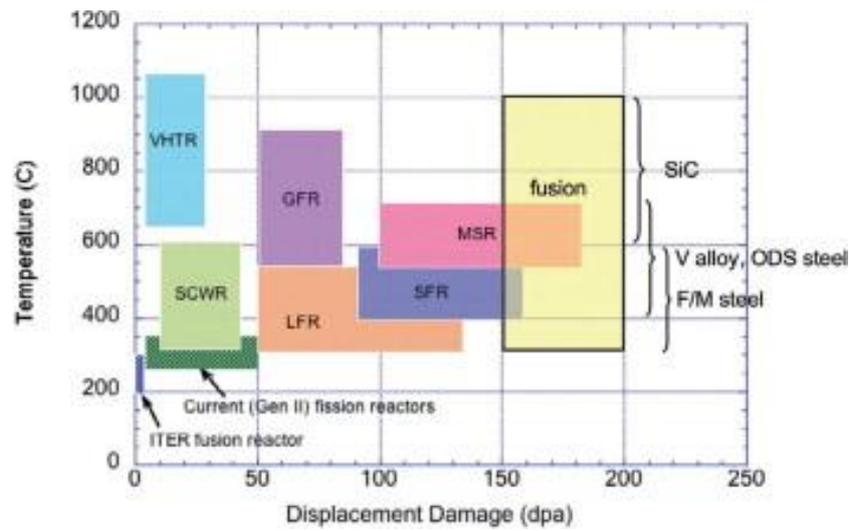


Figure 2 : Récapitulatif des conditions de fonctionnement des réacteurs Gen II, Gen IV & ITER des températures et des dommages induits dans les matériaux de structures <sup>[9]</sup>

Dans les précédentes et actuelles générations de réacteurs (Gen I-III), les aciers austénitiques étaient utilisés pour les revêtements internes de la cuve des réacteurs, ces matériaux ont démontré leurs limites, notamment par le fait qu'il possède un fort taux de gonflement sous irradiation. Ils présentent également des problèmes de fluage à température élevée, mais aussi des problèmes liés à la corrosion sous contraintes <sup>[10]</sup>.

Les nouveaux matériaux devront posséder des propriétés en accord avec le cahier des charges des réacteurs de génération IV, et être capables de résister aux conditions sévères de fonctionnement.

Ces nouveaux matériaux en particulier ceux utilisés pour la gaine du combustible devront posséder une bonne résistance au gonflement étant donné que la production d'hélium sera très importante, également une bonne tenue mécanique à haute température, car les conditions normales d'exploitations se trouvent entre 400 °C et 600 °C. De plus, les matériaux utilisés devront également posséder une bonne résistance contre la corrosion en milieu sodium choisi comme caloporteur, faciliter le retraitement des gaines et présenter un faible taux d'activation. Les aciers austénitiques ne répondent pas à ce cahier des charges, il est donc nécessaire de concevoir des nouveaux matériaux qui possèdent des propriétés adaptées.

Plusieurs matériaux sont envisagés pour être utilisés dans ces nouveaux réacteurs, comme les aciers ferritique/martensitique (F/M), les alliages ODS (Oxide Dispersion Strengthened), et les céramiques Si/SiC.

Les alliages ODS (oxide dispersion strengthening ou à renforcé par dispersion d'oxydes) qui sont des dérivés des aciers ferritique/martensitique offrent de bonnes propriétés mécaniques à haute température, ainsi qu'une résistance au gonflement sous irradiation très élevée (Figure 3) grâce à la structure cubique centrée de la ferrite, contrairement aux aciers austénitiques. Ces propriétés reposent sur la dispersion homogène de nanoparticules de petites tailles dans la matrice qui vont bloquer le mouvement des dislocations <sup>[11]</sup>.

Ces alliages ODS sont des matériaux prometteurs pour les réacteurs de génération IV, ils sont également envisagés pour les réacteurs de fusion thermonucléaire. En plus des propriétés intrinsèques aux matériaux, d'autres critères sont à prendre en compte comme leur coût de fabrication, mais aussi leur composition chimique qui doit permettre un faible taux d'activation <sup>[12]</sup>.

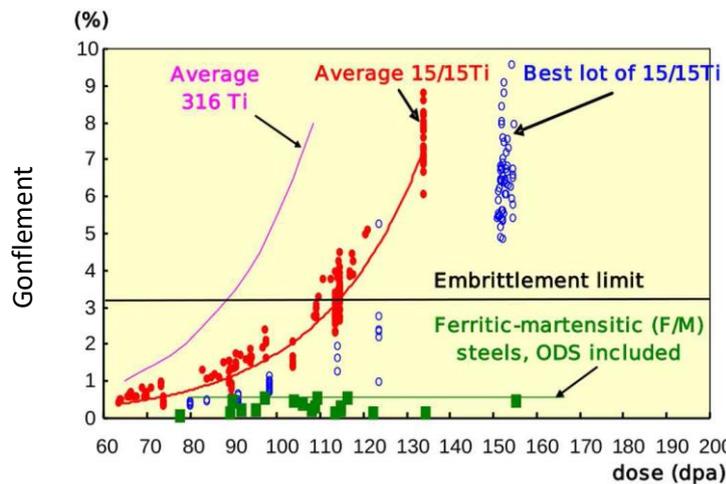


Figure 3 : Gonflement (en %) induit par irradiation pour différents matériaux de structures, des nuances d'austénitiques utilisé dans Phénix et aciers ferritique/martensitique pour des températures comprises entre 675 K et 825 K <sup>[10]</sup>

## I.2 Les aciers ODS

### I.2.1 Le développement des aciers ODS

Les aciers ODS sont des matériaux à matrice métallique renforcée par une fine dispersion de nanoparticules d'oxydes. John Benjamin et ses collègues du laboratoire INCO (International Nickel Company) ont développé en 1970 un procédé de métallurgie des poudres qui permet la production d'alliages connu actuellement sous le nom de mécanosynthèse<sup>[13]</sup>.

Ce procédé a été créé pour synthétiser un alliage base nickel avec dispersion de particules d'oxydes (ODS base nickel) à l'échelle industrielle. Puis des ODS avec une matrice de fer ont été développés tels que les ODS DY développés par CEN-SCK (Belgique), le MA957 par INCO Metals, le PM2000 par Plansee en Allemagne, il s'agit de la première génération d'aciers ODS.

Dans les années 90, des laboratoires de recherches travaillant sur les matériaux pour le nucléaire mettent au point de nouveaux aciers ODS expérimentaux dits de deuxième génération comme au Japon (ODS K1, K4, K6), aux États-Unis (12YWT, 14YWT) et en Europe (ODS Eurofer 97)<sup>[31]</sup>.

Le développement des aciers ODS modernes a bénéficié de progrès en matière de techniques de caractérisation (sonde atomique tomographique, microscopie électronique en transmission).

## I.3 Composition chimique des aciers ODS

Le choix de la composition des aciers ODS résulte d'un compromis entre différentes propriétés souhaitées comme la résistance à la corrosion, la tenue au fluage, la dureté, c'est pourquoi différentes compositions d'aciers ODS sont en développement. Les propriétés souhaitées dépendent essentiellement des conditions dans lesquelles ils seront utilisés et de la maîtrise des procédés de fabrication.

Les aciers ODS sont définis par le taux de chrome contenu dans la matrice et la phase métallurgique, on distingue deux catégories d'aciers ODS :

- La nuance martensitique avec un taux de chrome compris entre 9 et 12 %
- La nuance ferritique ( $\alpha$ ) avec un taux de chrome compris entre 12 et 18 %.

Le Tableau 1 récapitule quelques alliages ODS mentionnés dans la littérature avec leurs compositions chimiques. Chaque élément possède une fonction qui lui est propre. L'ajout des différents éléments sera détaillé dans les sections suivantes.

Nuance d'aciers ODS	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr	Ti	W	Autre
DY [22]	0.5	13	2.2	-	1.5 Mo
MA 956 [23]	0.5	20	0.5	-	5 Al
MA957 (INCO) [24]	0.25	14	0.9	-	0.1 Al ; 0.3 Mo
PM 2000 (Plansee) [25]	0.5	20	0.5		5.5 Al
12YWT [26]	0.25	12	0.4	3	-
14YWT [27]	0.25	14	0.4	3	-
K1 [28]	0.37	18	0.3	0.3	-
K4 [28]	0.37	19	0.3	1.8	4.6 Al
K6 [29]	0.37	19	0.3	1.9	4.7 Al
F95 [30]	0.25	12	0.3	2	0.06 C
M93 [30]	0.35	9	0.2	2	0.12 C
ODS Eurofer 97 [31]	0.3	9	-	1.1	0.5Mn ;0.2 V ;0.11 C

Tableau 1 : Composition nominale (% massique, base fer) de différents alliages ODS présents dans la littérature

### I.3.1 Ajout d'oxyde d'yttrium et de titane

L'oxyde d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été sélectionné comme renfort à cause de sa grande stabilité. Il possède une enthalpie libre de formation très basse avec une valeur égale à -1920 kJ.mol<sup>-1</sup> à 298K [32]. D'autres oxydes ont été testés comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui possède une enthalpie de formation autour de -1670 kJ.mol<sup>-1</sup> pour une même température. Cet oxyde possède une stabilité correcte sous irradiation même si des études ont montré que la dissolution pouvait se produire [22].

Un brevet a été déposé par J. Fischer portant sur la composition d'aciers ODS, le meilleur compromis entre résistance au fluage et ductilité selon lui serait d'obtenir une fraction volumique de précipités de l'ordre de 1 % [34]. Il ajoute que l'addition de titane améliore les propriétés mécaniques à haute température d'une manière significative. L'effet observé est attribué à la formation d'oxydes mixtes d'yttrium et de titane de taille nanométrique [35,36, 37]. L'apport de titane impacte également sur la taille et la dispersion des nanoparticules dans la matrice, cela a pour effet d'améliorer la résistance au fluage du matériau.

S. Ukai a étudié l'effet de l'ajout de titane sur la dispersion des nanoparticules, il propose une composition optimale en teneur de titane et en oxyde d'yttrium pour l'acier 12Cr-2W, il suggère 0,3 Ti -0,24 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% en masse [38]. Les aciers ODS fabriqués à l'heure actuelle utilisent des valeurs proches du rapport proposé par Ukai.

### I.3.2 Pollution de l'oxygène

L'effet de différents pourcentages d'oxygène et de titane a été étudié sur les propriétés mécaniques ainsi que la microstructure d'un alliage ODS-9%Cr martensitique, l'excès d'oxygène est déterminé par la quantité d'oxygène totale dans l'acier en soustrayant la quantité d'oxygène ajouté par les nanoparticules  $Y_2O_3$ . Ohtsuka et al. [39] ont fait varier l'excès d'oxygène de 0.026 à 0.17 % massique et l'excès de titane de 0.4 à 2.1 % massique, ils ont montré qu'en contrôlant le ratio d'excès d'oxygène et de titane aux environs de 1, ils pouvaient obtenir une fine dispersion de nanoparticules et une bonne tenue au fluage [39,40]. L'excès d'oxygène est un paramètre critique pour obtenir la fine dispersion homogène de nanoparticules d'oxyde et qu'il existe un optimum d'oxygène pour une densité de nanoparticules élevée, une basse concentration d'oxygène conduit à la formation de petites nanoparticules avec une densité élevée [40,41].

### I.3.3 Les éléments d'alliages

Le choix des éléments d'alliages s'est effectué avec l'idée d'obtenir un matériau à faible activation neutronique ou dont les radioisotopes possèdent une période de désintégration courte. Le molybdène qui induit des radioisotopes de période longue est remplacé par le tungstène et le niobium par le tantale. Plusieurs études [43,45] ont montré que l'ajout de tungstène à hauteur de 1.5-2 % augmente la dureté du matériau.

Le tantale à hauteur de 0.05-0.1%massique permet d'abaisser la température de transition ductile-fragile [42,43]. La combinaison des deux éléments W et Ta confère des propriétés intéressantes au matériau.

De plus, l'ajout d'aluminium permet d'améliorer la résistance à la corrosion du matériau, et également de diminuer la transition ductile/fragile des aciers ODS [44]. Mais cet ajout peut conduire à la formation de précipités complexes de quelques micromètres indésirables dans le matériau.

## I.4 Élaboration des aciers ODS

L'élaboration des gaines d'aciers ODS s'effectue grâce à la métallurgie des poudres et se réalise selon deux étapes : une première étape de broyage connue sous le nom de mécanosynthèse et une étape de consolidation à chaud.

À ce jour, il existe trois méthodes de consolidations à chaud pour densifier les poudres broyées :

- L'extrusion à chaud
- La compression isostatique à chaud (CIC)
- Le spark plasma sintering (SPS)

### I.4.1 La mécanosynthèse

La stabilité thermique des oxydes d'yttrium et de titane qui est plus élevée que la température de fusion de l'acier impose l'utilisation de la métallurgie des poudres pour l'élaboration des aciers ODS.

La première étape consiste à produire les poudres métalliques de tailles nanométriques par atomisation. Ensuite une poudre d'oxyde d'yttrium de taille nanométrique est incorporée dans un attriteur ou un broyeur à boulets (voir Figure 4). Cette étape s'effectue sous atmosphère inerte ou réductrice avec de l'argon ou de l'hydrogène pour limiter l'insertion d'oxygène non souhaitée. Les chocs créés par les boulets permettent de disperser de manière homogène l'oxyde d'yttrium dans la matrice métallique. Les paramètres liés à l'étape de broyage sont strictement contrôlés.

Ensuite, la poudre obtenue est insérée dans un conteneur cylindrique préchauffé, et puis l'étape de frittage intervient, la poudre peut être consolidée par trois méthodes qui sont la compression isostatique, le filage à chaud et le spark plasma sintering. Des études comparant les différentes méthodes de frittage ont été effectuées <sup>[46]</sup>.

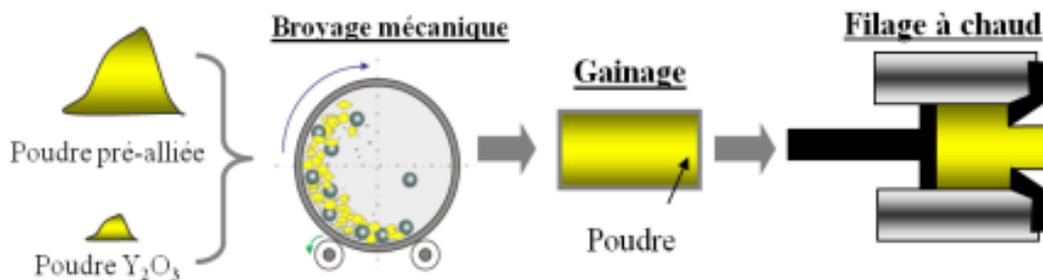


Figure 4 : Premières étapes du procédé d'élaboration des aciers ODS

Ensuite des étapes de traitement thermomécaniques sont utilisées pour mettre en forme le matériau comme le laminage à froid ou à chaud. Des traitements thermiques sont effectués après chaque étape de laminage afin de diminuer les contraintes induites <sup>[47]</sup>.

Les paramètres critiques à contrôler lors de l'étape de broyage sont l'atmosphère <sup>[49]</sup>, l'intensité, la durée <sup>[50]</sup> et la température. Les paramètres varient selon le type de broyeur utilisé (attriteur ou broyeur à boulets), notamment l'intensité et le temps de broyage. À l'échelle industrielle, les deux types de broyeurs cités précédemment sont utilisés.

Dans le cas de l'utilisation d'un broyeur à boulets, le mouvement des boulets est généré par la rotation de la cuve. La taille des boulets, le diamètre et la vitesse de rotation de la cuve impactent directement sur les conditions de broyage des poudres. Les chocs des boulets sur les grains de poudre vont modifier la structure cristalline et générer de nombreux défauts tels que des lacunes, des interstitiels, dislocations. L'excès de lacunes générées pendant cette

étape est considéré comme le point de départ de la formation des nanoparticules d'oxydes par certains auteurs <sup>[48]</sup>.

### I.4.2 Étapes de consolidation

Après l'étape de broyage, trois procédés de consolidations à chaud peuvent être utilisés pour densifier les poudres broyées.

- L'**extrusion à chaud** permet d'obtenir des produits de forme tubulaire et conduit une microstructure avec des grains allongés dans la direction de filage
- La **Compression isostatique à chaud** permet d'obtenir une microstructure isotrope mais peut conduire à une distribution bimodale des grains <sup>[51,52]</sup>, ainsi à qu'une porosité résiduelle <sup>[53]</sup>.
- Le **spark plasma sintering (SPS)** ne permet d'obtenir que des produits plans, mais avec une densité proche de 100 %.

### I.4.3 Propriétés des aciers ODS

Les aciers ODS, candidats retenus pour constituer les gaines de combustible pour la prochaine génération de réacteurs nucléaires (Gen IV) possèdent des propriétés intéressantes à haute température et sous irradiation.

Les aciers ODS possèdent des propriétés de résistances intéressantes au fluage, et à la fatigue à haute température. La stabilité en température a été étudiée par des essais de fluage à 800 °C pour une durée de 14500 heures, les nanoprécipités n'ont pas évolué <sup>[54]</sup>.

M. K Miller et al. ont également démontré la stabilité des nanoparticules avec des essais de vieillissement en température jusque 1300 °C pendant 24 heures sur un acier ODS commercial MA957. Une faible croissance des nanoprécipités est observée <sup>[55]</sup>. L'auteur attribue la stabilité des nanoparticules à la formation d'oxyde (WO, CrO, TiO) qui piège l'oxygène qui est très mobile dans le fer, mais aussi par le fait que la diffusion des atomes de titane et d'yttrium est lente dans le fer.

Grâce à la structure cubique centrée de la matrice, les aciers ODS possèdent une bonne résistance au gonflement sous irradiation. Néanmoins, le problème de la température de transition ductile/fragile (TTDF) se pose avec un acier à structure cubique centrée. Les matériaux choisis comme gaine de combustible doivent présenter une température de transition ductile/fragile inférieure à la température ambiante afin de garantir un comportement ductile dans toutes les conditions d'utilisations (exploitation du réacteur, stockage du combustible). L'acier ODS 12YWT qui possède d'excellentes propriétés de tenue mécanique ne peut être retenu pour des applications nucléaires puisque sa température de transition ductile/fragile est de 102 °C <sup>[56]</sup>.

La température de transition ductile/fragile est reliée directement à la microstructure du matériau. Pour une même composition l'acier ODS MA957, la température de transition

ductile fragile est de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour une microstructure fine et augmente à la valeur de  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  après recristallisation des grains (voir Figure 5). Ainsi, les traitements thermiques appliqués pour limiter l'anisotropie après filage à chaud provoquent une augmentation de la TTDF.

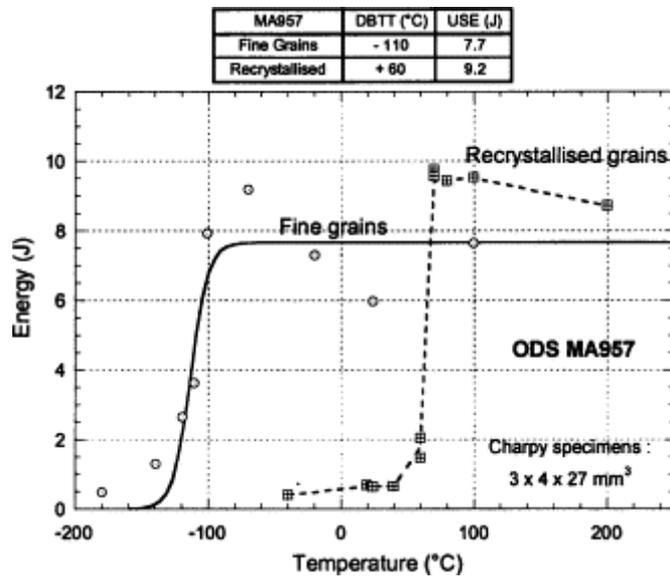


Figure 5 : Effet de la microstructure sur la température de transition ductile/fragile [57]

#### I.4.4 Comportement mécanique sous irradiation

L'irradiation provoque une importante évolution des propriétés mécaniques, la diminution de la résistance au fluage, la baisse de ductilité du matériau et le décalage vers de plus hautes températures de la transition ductile-fragile. L'effet de l'irradiation neutroniques ou ioniques sur les propriétés mécaniques d'aciers ODS a été étudié.

Plusieurs études montrent que les propriétés mécaniques des aciers ODS après irradiation restent satisfaisantes et bien supérieures à celles des aciers austénitique ou ferritique plus conventionnels [58,59, 60].

En réacteur les neutrons génèrent des réactions nucléaires qui peuvent produire de l'hélium par transmutation. Des bulles d'hélium peuvent se former au sein du matériau, et peuvent alors engendrer un gonflement et une fragilisation de celui-ci.

K. Yutani [61] & al ont comparé un acier ODS K3 et un acier non ODS JLF-1 après une irradiation simultanée de  $\text{Fe}^{3+}$  à 6.4 MeV, et de  $\text{He}^+$  1MeV jusqu'à 150dpa. La densité de bulles d'hélium est plus élevée et leur taille est plus faible dans l'acier ODS K3 que dans l'acier non renforcé.

La résistance au gonflement de l'acier ODS K3 est supérieure à celle de l'acier JLF1 qui augmente avec le taux de dommage (voir Figure 6). Cet effet est dû à la fine dispersion des nano oxydes qui servent de sites de nucléation des bulles d'hélium. Plus la densité des nanoparticules est importante, plus la taille des bulles sera faible.

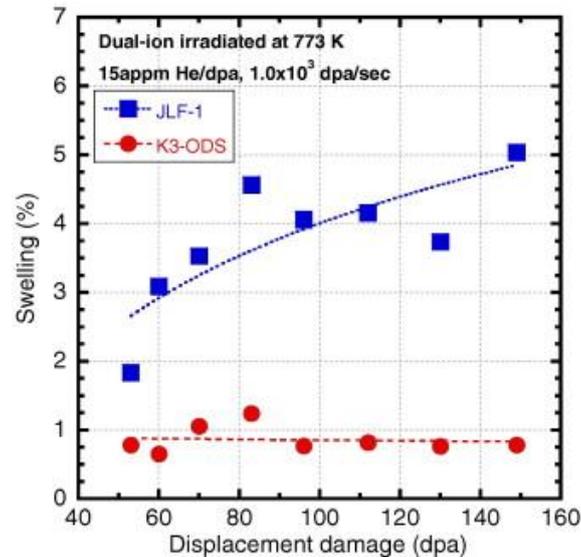


Figure 6 : Gonflement observé après irradiation double faisceaux de 6.4 MeV Fe<sup>3+</sup> et 1 MeV He<sup>+</sup> dans l'acier ODS K3 et un acier non ODS JLF-1<sup>[61]</sup>

Hsiung et al. <sup>[62]</sup> montrent que les bulles d'hélium se forment aux interfaces matrice/nanoparticules, et que la taille de la bulle formée dépend de la taille de la nanoparticule (nanoparticules de plus grande taille va engendrer une bulle de taille importante). L'auteur a également observé dans une zone où la densité de nanorenforts est faible, que les bulles d'hélium tendent à coalescer. Le piégeage de l'hélium est d'autant plus efficace avec une dispersion fine et dense des nanorenforts <sup>[61, 63,64]</sup>. Ces résultats ont été confirmés par les études de Kim et al. <sup>[64]</sup> ou par Klimenkov et al. après irradiation avec des neutrons <sup>[65]</sup>.

La distribution des nanoparticules doit être la plus fine et homogène possible pour garantir des propriétés de tenues mécaniques sous irradiation.

### I.5 Formation des nanoparticules d'oxydes

De nombreux auteurs ont étudié la taille et la composition des nanoparticules d'oxyde en fonction des conditions d'élaboration et de la composition chimique de l'acier ODS en utilisant la microscopie électronique en transmission (MET) et la sonde atomique tomographique (SAT).

Le Tableau 2 présente la taille et la composition des nano-oxydes pour différents aciers ODS caractérisés par MET et SAT.

Aciers ODS	Méthode de caractérisation	Informations sur les nano-oxydes	
		Taille	Structure ; Composition ; densité de nanoparticules
Fe-9Cr-1W-0.3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% wt) [66]	MET, EDS	5 à 44 nm	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Cubique
Fe-12Cr-1.9W-0.3Ti-0.24Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% wt) [67]	MET (Haute-résolution), EDS	~5 nm	Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Y <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> (observée en DRX)
Fe-14Cr-0.9Ti-0.3Mo-0.25Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% wt) [24,55]	SAT	~1.2 nm	Nanoparticules enrichies en yttrium, titane et oxygène ; 2.10 <sup>24</sup> m <sup>-3</sup>
Fe-12Cr-0.3W-0.4Ti-0.25Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% wt) [55]	SAT	1 à 2.5 nm	Nanoparticules enrichies en yttrium, titane et oxygène, 1.4.10 <sup>24</sup> m <sup>-3</sup>
Fe-14Cr-0.22W-0.25Ti-0.25Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%wt) [55]	SAT	~2 nm	Oxydes enrichis en yttrium, titane et oxygène
Fe-16Cr-0.1Ti-0.35Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [68]	MET, EDS	~10 nm	Y <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ou Y <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>

Tableau 2:Caractérisations des nanorenforts d'oxydes dans différents aciers ODS

La MET donne la possibilité d'accéder à la taille, la morphologie, la structure cristallographique (diffraction électronique), la composition (EDS ET EELS) des nanoparticules d'oxydes. La SAT permet d'obtenir des informations sur la composition chimique des nanorenforts à l'échelle atomique. La composition et la nature des renforts dépendent des conditions d'élaborations des différents aciers ODS ainsi que de leur composition initiale.

### I.5.1 Effet des conditions d'élaboration

Alinger et al. [69,70] montrent qu'après un broyage d'intensité importante la dispersion de nanoparticules d'oxyde est plus dense et que les nanoparticules tendent à moins coalescer lors de l'étape de consolidation.

L'influence de la température de consolidation a été étudiée aussi par Hoelzer et al. [71] sur un acier ODS 14YWT broyé dans les mêmes conditions et extrudé à 850°C et 1175°C. Une température de filage élevée tend à la croissance de nanoparticules stœchiométriques. Plusieurs auteurs montrent qu'une température de consolidation de l'ordre de 800 °C favorise la nucléation de nanoparticules tout en limitant leur croissance [50, 69,70,72].

### I.5.2 Composition des nanoparticules d'oxydes

Les travaux de H. Sakasegawa sur l'acier ODS MA957 commercial ont mis en évidence une corrélation entre la taille des oxydes et leur composition chimique grâce à l'utilisation de la diffraction des rayons X et de la MET couplée à l'EDS [73] (voir Figure 7 (a)).

- Les nanoprécipités avec une taille d'environ 33 nm et plus sont identifiés comme étant de l'oxyde de titane  $TiO_2$ .
- Les précipités avec une taille comprise entre 17 nm et 33 nm possèdent une stœchiométrie correspondant au pyrochlore  $Y_2Ti_2O_7$ . Ces observations sont en accord avec d'autres auteurs [74,75].
- Les nano-oxydes détectés avec une taille comprise entre 5 nm et 15 nm sont de types  $Y_xTi_yO_z$  avec un rapport  $Y/Ti < 1$  et sont non stœchiométriques. M. K Miller a montré grâce à la sonde atomique tomographique la présence de précipités Y, Ti, O d'environ 2 nm dans le MA957 commercial [54,76].

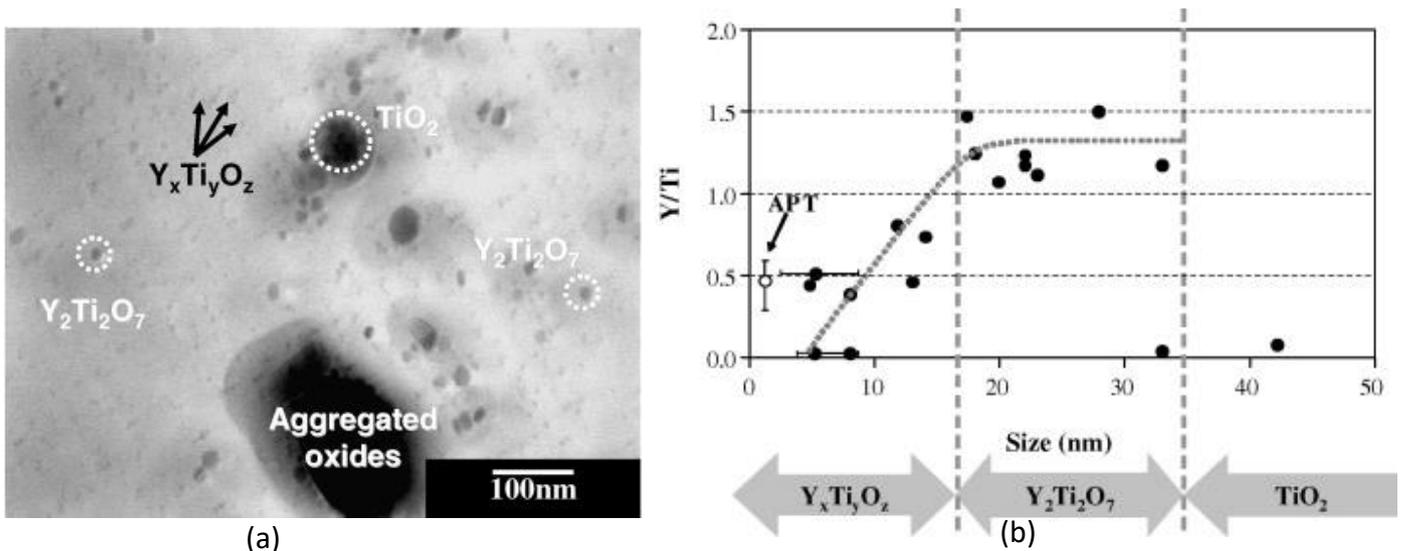


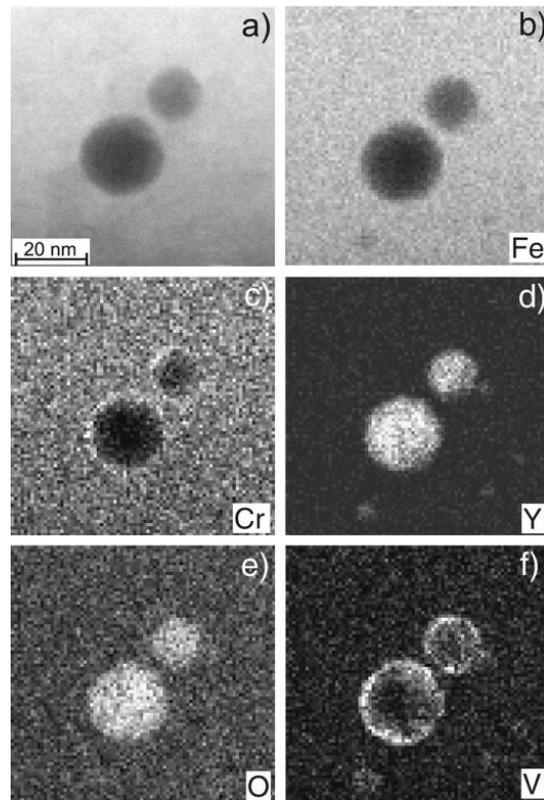
Figure 7 : (a) Cliché MET de différents types de nano-oxydes de l'acier ODS MA957, (b) Correlation entre la composition chimique et la taille des nanoparticules mesurée par MET et SAT <sup>[73]</sup>

Des amas enrichis en Y, Ti, O caractérisés par SAT provenant d'autres études sont représentés sur la figure 7 (b) dans le domaine des oxydes non stœchiométriques  $Y_xTi_yO_z$  en fonction de leur taille. Les deux techniques sont complémentaires, elles ne permettent pas d'observer les mêmes familles d'oxydes. Les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ces études possèdent des limites de résolutions différentes, concernant le MET la limite de résolution est de l'ordre du nanomètre. Dans le cas de la SAT, elle est limitée par son faible volume d'analyse.

Cinq types de nanoparticules d'oxydes ont été identifiés par MET ou SAT dans des aciers ODS:

- Les oxydes de type pyrochlore  $Y_2TiO_7$  les plus couramment observées <sup>[74, 75, 77]</sup>
- Les oxydes non stœchiométriques  $Y_xTi_yO_z$  de petite taille <sup>[73]</sup>
- Les oxydes  $Y_2TiO_5$  possédant une structure orthorhombique <sup>[78]</sup>
- Les oxydes  $YTiO_3$  observés par Alinger et al. grâce à la diffraction des neutrons aux petits angles <sup>[79]</sup>
- Les oxydes mixtes  $Y_2O_3$  ayant une structure orthorhombique avec des phases pyrochlore appelé PyroOrtho. <sup>[80]</sup>

De plus Klimenkov & al ont observé une structure cœur-coquille des nano-oxydes de taille supérieure à 5 nm par MET-EDX pour un acier ODS Eurofer . Le cœur contient de l'yttrium et de l'oxygène tandis que la coquille est composée de chrome, vanadium et d'oxygène (voir Figure 8) <sup>[81]</sup>. Le cœur des nanoparticules possède une structure cristallographique de type  $Y_2O_3$ , sa composition chimique à cœur donné par l'auteur est  $Y_{1.8}Mn_{0.2}O_3$ .



**Figure 8 : Clichés MET EDX/EELS d'oxydes dans l'acier ODS Eurofer 97, (a) nanoparticules en champ sombre, (b) à (f) Acquisition EDX des éléments Fe, Cr, Y, O, V<sup>[81]</sup>**

Marquis<sup>[82]</sup> a observé cette structure cœur-coquille par SAT dans différents aciers : ODS MA 957, ODS Eurofer et un ODS Fe 12Cr% renforcés par de l'oxyde  $Y_2O_3$ . Les nanoparticules présentent différentes compositions chimiques reportées dans le Tableau 3.

Nuance d'aciers ODS	Cœur	Coquille
MA 957	Y, Ti, Al, O	Cr
ODS Eurofer	Y, O	Cr, V, O
Fe-12Cr-0.25 $Y_2O_3$	Y, O	Cr

**Tableau 3 : Composition chimique cœur/coquille donnée par Marquis<sup>[82]</sup>**

Les éléments minoritaires de l'alliage interviennent dans la formation des nanoparticules, dans le cas de Klimenkov qui détecte du manganèse dans le cœur de la nanoparticule et celui de Marquis qui observe de l'aluminium dans le MA957. La composition des nanoparticules dépend de la composition nominale de l'acier. Une tendance globale ressort tout de même de ces études, le cœur des oxydes contient de l'yttrium et de l'oxygène en élément majoritaire, tandis que la coquille est composée d'oxygène, de chrome et des autres éléments d'alliages.

La Figure 9 représente une cartographie 3D SAT de l'acier ODS MA957 [76]. Les éléments d'alliages sont à la fois présents dans la matrice et dans des nanoparticules. Une densité d'environ  $2 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$  de nanoparticules de quelques nm de diamètre d'oxydes enrichis en titane, yttrium et oxygène est observée.

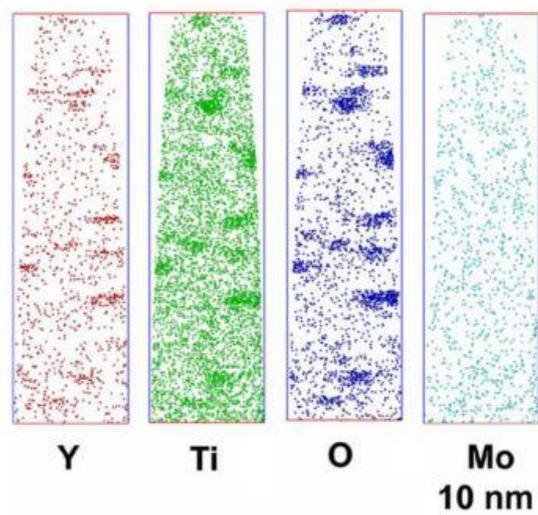


Figure 9 : Cartographie SAT des éléments yttrium, titane et oxygène dans l'acier ODS MA 957 réalisée par Miller et al. [76]

Le Tableau 4 rassemble les compositions atomiques de nanoparticules d'oxydes caractérisés par sonde atomique tomographique dans différents aciers ODS déterminée par la méthode de l'enveloppe [76]. On remarque que les compositions des nanoparticules sont différentes d'un acier à un autre. Ceci est dû aux différences de la composition nominale des aciers et de leurs procédés de fabrication. Les oxydes reportés dans le tableau sont de types non stœchiométriques avec un rapport Y/Ti < 1. Nous pouvons observer que des différences de composition sont rapportées dans un acier ODS 12YWT pour différents auteurs. Il faut avoir à l'esprit que la SAT est une technique très locale avec des volumes d'analyses faibles. Ces volumes d'analyses peuvent poser des problèmes dans le cas où le matériau possède une composition hétérogène.

	Fe	Cr	Y	Ti	O	W	Y/Ti
12YWT [54]	40.1	7	9.22	19.9	23.6	0.21	0.5
12YWT [55]	4.1	0.8	8.1	42.1	44.4	0.13	0.2
12YWT [26]	78.1	13.7	0.86	3.03	2.89	0.78	0.3
14YWT [27]	5.5	1.2	7.5	42.2	43.5	-	0.2
MA957 [55]	10.1	1.7	15.4	32.9	39.9	-	0.5

Tableau 4 : Compositions atomiques moyennes des nanoprecipités caractérisées par SAT (% atomique)

La formation des nano-oxydes serait gouvernée par des contraintes thermodynamiques communes selon Marquis. Il fait référence aux énergies d'interfaces entre l'oxyde et la matrice. La présence de la coquille riche en chrome permettrait de diminuer l'énergie d'interface entre l'oxyde et la matrice et favoriserait la germination, mais également limiterait la diffusion de l'oxygène dans la matrice [81].

Hsiung [62,83] et Dou [84] ont étudié la structure interfaciale des nanoparticules d'oxydes dans l'acier ODS K3 et SOC-9. Ces aciers possèdent une forte teneur en aluminium (> 4%wt). Les nanorenforts sont de type  $Y_xAl_yO_z$  et ont une structure de type monoclinique. Les nanoprecipités possédant une taille supérieure à 20 nm sont de formes sphériques et incohérentes, tandis que ceux de taille inférieure à 10 nm sont cohérents/semi-cohérents avec la matrice. Hsiung et Dou montrent que la cohérence des nanoparticules dépend de leur taille. L'observation d'une partie amorphe et d'une partie cristallisée dans les nanoparticules d'oxydes a permis à Hsiung et al. de proposer un mécanisme de formation de ces nanoparticules qui sera détaillée dans la section suivante.

### I.5.3 Formation des nanoparticules d'oxydes

Hsiung et al. ont proposé un mécanisme de formation à partir d'observations de nanoparticules d'oxydes d'un acier ODS Fe-16Cr-4.5Al-0.3Ti-2W-0.37Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (K3) grâce à la microscopie électronique en transmission [62,85]. Ce mécanisme se décrit en trois étapes :

-(I) Fragmentation des oxydes d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et formation d'une fine distribution de nanofragments au début de l'étape de broyage

-(II) Agglomération et amorphisation des nano-oxydes avec la matrice et les autres éléments conduisant à la formation d'agglomérats de type « MYO » avec M : Fe, Cr, Al, W, Ti pendant l'étape de broyage

-(III) Cristallisation des nano-oxydes amorphes pour amener à la formation d'oxydes complexes avec une structure cœur/coquille de taille nanométrique pendant l'étape de consolidation à 1150 °C (Les nano-oxydes de taille inférieure à 2 nm restent amorphes)

Ce mécanisme est controversé et des simulations montrent que des nanoparticules d'oxydes peuvent se former à partir des solutés qui ont pu être dissous dans la matrice d'aciers. Des simulations de traitement thermique d'un alliage ternaire Y-Fe-O et Fe-Ti-O ont été réalisées en Monte-Carlo [72,86]. Dans les deux alliages, l'oxygène diffuse plus rapidement que l'yttrium et le titane dans le fer. Un oxyde métastable de type Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se forme puis la précipitation des oxydes d'yttrium Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se produit à partir de l'oxyde de fer. La principale différence observée dans les deux cas (titane et yttrium) est la cinétique de précipitation qui est impactée par la différence des coefficients de diffusion des deux espèces dans le fer.

La stabilité et l'agglomération des nano-oxydes dans le fer  $\alpha$  a été étudiée par calculs ab initio [48]. Fu et al. suggèrent que les lacunes pourraient jouer un rôle sur la formation des premiers amas. Les calculs ont démontré que les interactions lacunes-oxygène sont très fortes, l'énergie de formation de la paire lacune-oxygène est quasi nulle si les lacunes préexistent dans le fer. Les lacunes sont créées en excès, lors de l'étape du broyage [87] et les complexes lacune-oxygène peuvent donc jouer un rôle important dans les premières phases de formation des nanoparticules.

Cependant, d'autres auteurs émettent des hypothèses différentes, les lacunes ne joueraient pas un rôle primordial dans la stabilisation des premiers amas, car elles seraient éliminées par des puits comme des dislocations, ou des cavités [88]. Leurs calculs DFT montrent que les interactions oxygène-oxygène, oxygène-yttrium et oxygène-titane sont attractives et que la formation d'amas Y-Ti-O est tout à fait possible sans la présence de lacunes. Ces amas de solutés pourraient constituer la base pour la formation des nanoparticules d'oxydes.

D'autres calculs ab initio réalisés par Claisse et al montrent que les atomes d'yttrium et de titane ont des interactions répulsives dans la matrice de fer  $\alpha$ , la formation d'un amas Y<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> est tout à fait possible sans la stabilisation des lacunes, néanmoins la présence des lacunes augmente l'énergie de liaison pour le cluster Y-Ti-O [89]. La répulsion entre l'yttrium et le titane

est stabilisée par les interactions attractives que les solutés possèdent avec l'oxygène présent dans l'amas. Les configurations stables sont planes, ceci est dû à un équilibre entre des interactions attractives et répulsives des atomes d'oxygène dans certaines positions. M Posselt *et al* a démontré plus récemment que la présence de lacunes est nécessaire pour développer des nanoparticules à 3 dimensions [128].

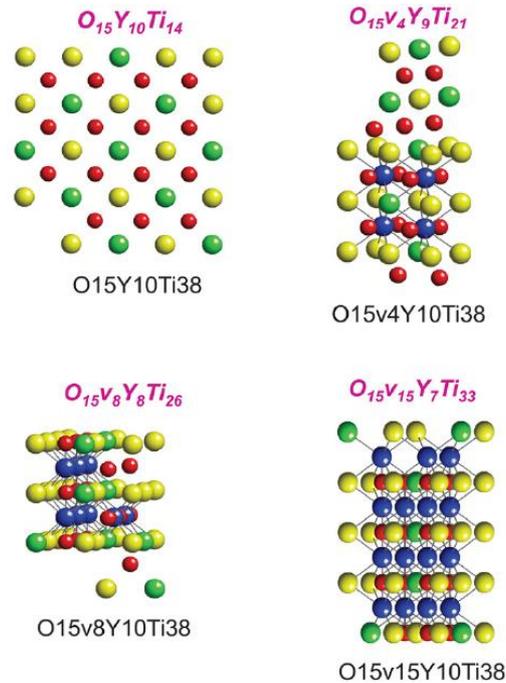


Figure 10 : Configurations stables de nanoparticules d'oxyde d'yttrium, titane avec et sans lacunes. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge, ceux d'yttrium en vert, de titane en jaune et les lacunes en bleu [128].

La spectroscopie de temps de vie des positons a été utilisée pour sonder les défauts lacunaires dans des aciers ODS. Krsjak et al. [90] ont étudié différents aciers ODS contenant des nanoparticules d'oxydes à l'état extrudé et recristallisé. Ils ont observé des temps de vie de positons autour de 250ps dans les différents aciers étudiés. Ils attribuent ce temps de vie à l'annihilation du positon dans des nanoparticules d' $Y_2O_3$  ainsi que dans des amas lacunaires contenant quatre à cinq lacunes.

De la même façon Xu et al [91] a mis en évidence la présence de clusters de lacunes contenant de quatre à six lacunes dans un acier ODS alors qu'ils ne sont pas détectés dans un acier préparé dans les mêmes conditions mais sans oxyde. L'auteur conclut que la présence de lacunes est nécessaire pour la stabilisation des nanoparticules d'oxydes, ce qui concorde avec les conclusions de Fu et al. sur l'importance des lacunes pour la formation des nanoprécipités d'oxydes.

Ortega et al. ont montré que l'interface matrice/ $Y_2O_3$  agit comme site de nucléation des cavités au cours de la consolidation d'un acier ODS Eurofer préparé via broyage dans un

atriteur sous argon et consolidé avec la compression isostatique à chaud jusque 1523 K [109,110].

### I.5.4 Stabilité des nanoparticules d'oxydes sous irradiation

Plusieurs études se sont intéressées à la stabilité des nano-oxydes sous différentes conditions d'irradiations.

Certaines études montrent une diminution de la densité de nanoparticules après irradiation alors que dans d'autres cas la densité de nanoparticules ne change pas [68, 92, 93, 94, 95, 96, 97]. He [5] a récapitulé les résultats dans un tableau auquel le lecteur pourra se reporter pour plus de détails. Ces différences peuvent être attribuées à la différence de distribution des nanoparticules obtenues qui dépendent des procédés de fabrication et de la composition de l'alliage.

## I.6 Propriétés des défauts lacunaires dans le fer

Le fer est l'élément de base de la matrice des aciers ODS qui seront soumis à des conditions extrêmes d'irradiations. Nous avons choisi de réaliser nos études sur des échantillons de fer qui seront implantés avec des solutés. Ces sollicitations vont induire des défauts dans la matrice. Il est donc nécessaire de comprendre le comportement des défauts dans le fer. Cette partie présente le comportement des défauts en fonction de la température et en fonction de différentes natures de solutés introduits dans le fer.

### I.6.1 Comportement des défauts en fonction de la température

Takaki et al. [99] ont mis en évidence différents mécanismes d'évolution (migration, recombinaison, agglomération) des défauts dans le fer grâce à des mesures de recuits de résistivité. Ils ont effectué des irradiations électrons sur des échantillons de fer vierge avec des taux de dommages compris entre  $2 \cdot 10^{-6}$  et  $200 \cdot 10^{-6}$  dpa.

Cinq stades de recuits ont été observés :

- Stade  $I_{D2}$  (107.5 K) : Recombinaison des paires de Frenkel (lacunes et interstitiels proches)
- Stade  $I_E$  (123K-144K) : Migration d'interstitiels qui vont se recombinaison avec une lacune non liée d'une autre paire de Frenkel (Parcours de l'interstitiel plus long que dans le stade  $I_{D2}$ )
- Stade (II) (164K-185K) : Recombinaison des di-interstitiels avec des monolacunes proches, l'interstitiel restant migre jusqu'à une autre monolacune proche.
- Stade (III) (220K-278K) : Migration des défauts lacunaires conduisant à la formation d'amas lacunaires. Recombinaison des amas d'interstitiels avec des défauts lacunaires, et la recombinaison du second interstitiel avec une monolacune du stade II.

- Stade (IV) (520-550 K) : Dissociation des complexes lacunaires générés au stade III (Observée dans le cas de la plus forte dose d'irradiation)

Ces différents stades ont été confirmés par Fu et al. <sup>[100]</sup> grâce à des calculs de cinétique Monte-Carlo avec lesquels les recuits de résistivités ont été simulés. Les données d'entrées (l'énergie de liaison et les mécanismes de migration des lacunes et interstitiels) pour configurer le modèle Monte-Carlo ont été générées par des calculs ab initio (voir Figure 11).

Les évolutions théoriques concordent avec les observations expérimentales <sup>[99]</sup>. L'énergie de migration déterminée expérimentalement pour la monolacune de fer est de 0.55 eV <sup>[101]</sup>, ce qui correspond à une température d'activation d'environ 220 K, cela signifie que la monolacune de fer est mobile à température ambiante. Cette température de migration est également confirmée par Hautojarvi et al. <sup>[102]</sup> grâce aux résultats de spectroscopie d'annihilation de temps de vie dans un échantillon de fer  $\alpha$  irradié aux électrons et recuit jusqu'à 300 K.

Différents auteurs ont calculé les énergies de migration pour des amas lacunaires  $V_n$  ( $n : 1$  à  $4$ ), les valeurs sont reportées dans le Tableau 5 . Il est intéressant de remarquer que la mobilité des amas lacunaires  $V_n$  ( $n= 2,3, 4$ ) est supérieure à celle de la monolacune de fer. Les amas lacunaires  $V_n$  ( $n : 2$  à  $4$ ) peuvent se former et migrer plus facilement que la monolacune de fer.

Clusters de lacunes $V_n$	$E_{\text{migration}}$ (eV)
n=1	$0.69^{103}$ ; $0.67^{104, 105}$
n=2	$0.70^{103}$ ; $0.62^{104}$
n=3	$0.25^{103}$ ; $0.35^{104}$
n=4	$0.47^{103}$ ; $0.48^{104}$

Tableau 5 : Énergie de migration des clusters de lacunes  $V_n$  ( $n= 1$  à  $4$ ) dans le fer  $\alpha$

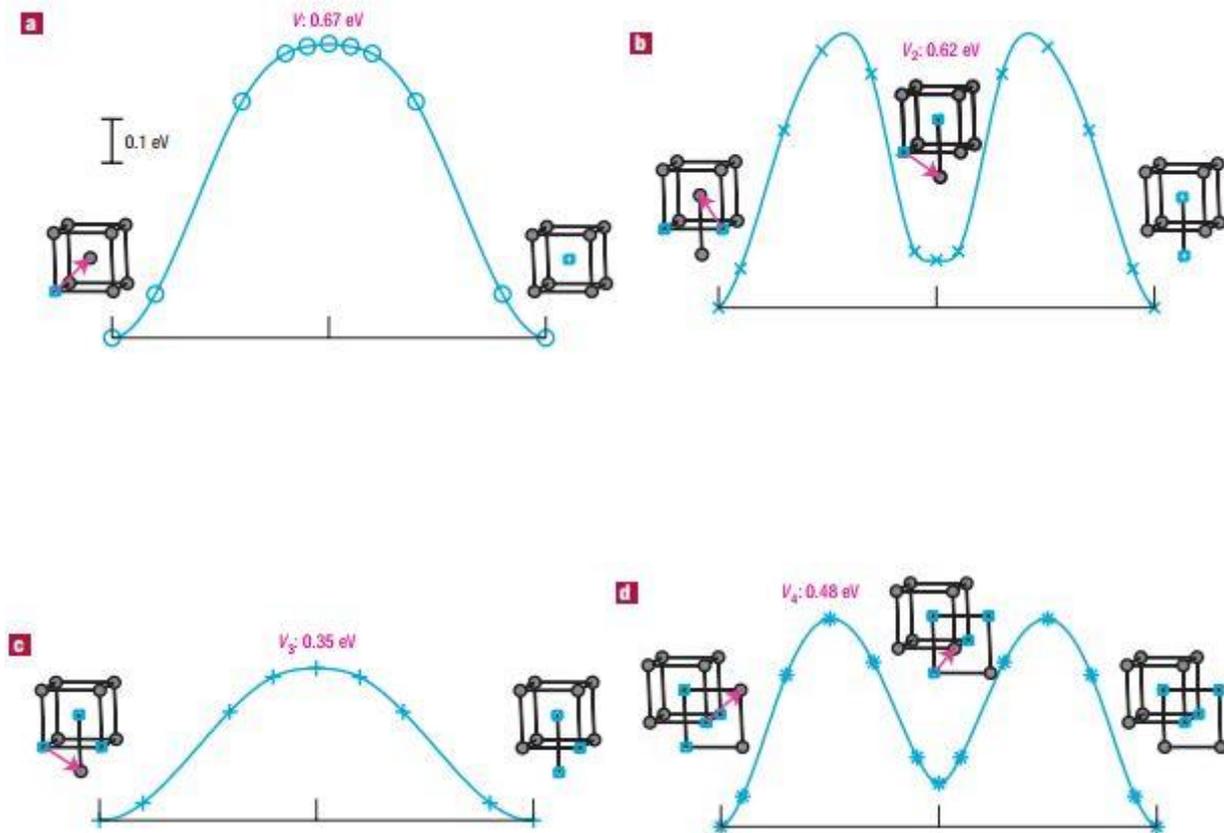


Figure 11 : Mécanisme de migration des défauts lacunaires  $V_n$  (a)  $n=1$  ; (b)  $n=2$  ; (c)  $n=3$  et (d)  $n=4$  . Les lacunes sont représentées par les cubes bleus <sup>[100]</sup>

### I.6.2 Spectroscopie d'annihilation des positons pour l'étude des défauts lacunaires dans le fer.

La spectroscopie d'annihilation des positons est une technique très sensible permettant de caractériser les volumes libres comme par exemple les défauts lacunaires, et des cavités dans les solides. La description de cette technique sera détaillée dans le chapitre II. Elle est basée sur deux propriétés fondamentales du positon dans la matière :

- son annihilation avec les électrons du solide conduisant à l'émission de rayonnement gamma qui portent des informations sur le moment cinétique des paires électron-positon qui s'annihilent
- sa capacité à se piéger dans des défauts du solide en particulier les volumes libres.

Deux techniques basées sur l'annihilation de positons peuvent être utilisées pour sonder les défauts lacunaires : la spectroscopie d'élargissement Doppler qui informe sur la distribution des moments des paires électrons-positons qui s'annihilent, la spectrométrie de temps de vie permet d'accéder à la densité électronique vue par le positon à l'endroit où il s'annihile. La

distribution des moments cinétiques des paires électron-positon qui s'annihilent est souvent caractérisée par les caractéristiques d'annihilation S et W. S représente la fraction d'annihilation des paires de faible moment (essentiellement les annihilations avec les électrons de valence) et W la fraction d'annihilation des paires de fort moment (essentiellement les annihilations avec les électrons de coeur).

Cette technique a été utilisée par différents auteurs afin de caractériser les défauts générés par irradiation sur différents types de matériaux (la description de cette technique sera détaillée dans le chapitre II). Elle présente l'avantage d'être non destructive [107].

Un accélérateur de positons lents permet de mesurer les caractéristiques d'annihilation des positons en fonction de l'énergie incidente des positons et ainsi d'obtenir des informations sur la distribution des défauts en fonction de la profondeur dans des couches minces.

Cette technique a été utilisée pour caractériser les défauts induits par une implantation de Xénon dans le fer [106].

L'implantation de  $Xe^+$  a été réalisée avec une énergie de 167 MeV à différentes fluences comprises entre  $10^{12}at/cm^2$  à  $10^{14}at/cm^2$ . Cela correspond à une profondeur d'implantation du Xénon d'environ 8.2  $\mu m$  selon le logiciel SRIM utilisé pour simuler le parcours des ions dans la matière [132]. Les différents échantillons de fer implantés ont été caractérisés par spectroscopie d'annihilation de temps de vie des positons. Les temps de vie obtenus correspondaient à des dislocations et des clusters de lacunes de l'ordre 15-27 lacunes. Des amas lacunaires et des dislocations sont détectés à des profondeurs plus élevées qu'estimées par SRIM. La densité de défauts lacunaires augmente avec l'augmentation de la dose implantée.

Eldrup et al. [108] ont étudié la formation de défauts lacunaires générée par irradiations neutroniques dans le fer BCC. Différentes doses de dommage ont été étudiées de  $1.10^{-4}$  dpa à 0.72 dpa. L'effet de ces irradiations a été étudié grâce à la spectroscopie d'annihilation de temps de vie des positons. Une faible densité de petits clusters de lacunes  $V_n$  ( $n=1$  à 3) est détectée à  $10^{-4}$  dpa. Des temps de vie caractéristiques de cavités ont été mesurés à partir de  $9.10^{-4}$  dpa. La taille des amas lacunaires augmente à partir de  $10^{-3}$  dpa jusque 0.72 dpa. Des cavités n'ont été détectées en MET qu'à partir de 0.72 dpa avec une densité de l'ordre de  $10^{24} m^{-3}$  pour des tailles d'environ 1.5 nm. Cette étude montre que l'utilisation de la spectroscopie d'annihilation de positons peut fournir des informations très précieuses et complémentaires à la MET.

Iwai et al [111] ont également étudié l'accumulation de défauts lacunaires générés dans le fer par différentes implantations ioniques (He, C, O, Fe) à température ambiante en utilisant la spectroscopie d'annihilation de positons par élargissement Doppler.

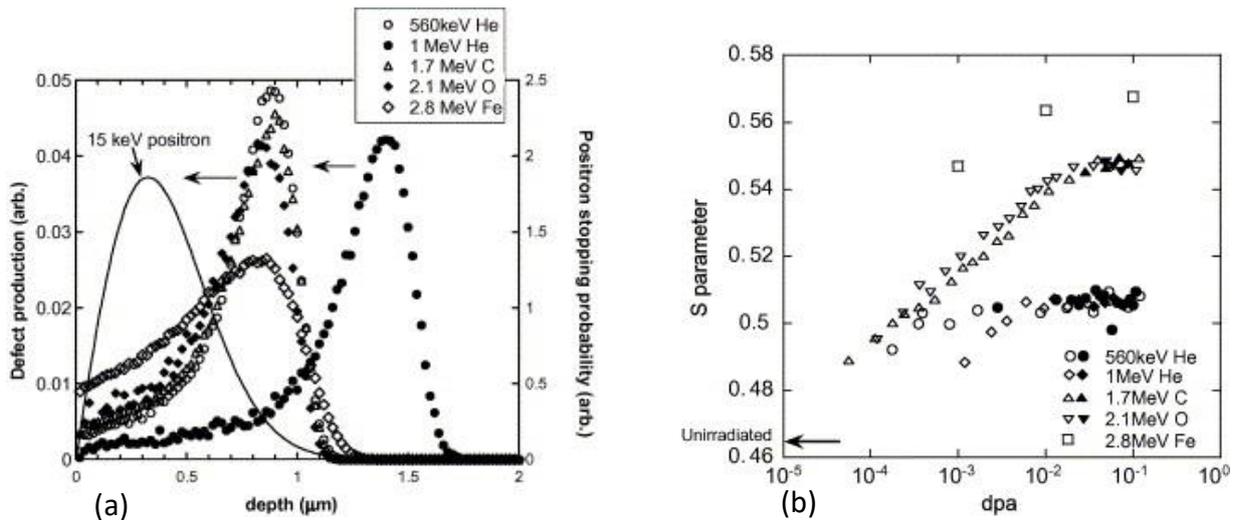


Figure 12 : (a) Profils des défauts générés par implantation ionique calculé par TRIM-92, profil d'implantation des positons à 15 keV dans le fer, (b) Paramètre S en fonction du taux de dommage pour différentes implantations mesuré avec un faisceau de positons à 15 keV <sup>[111]</sup>

La fraction d'annihilation des paires positons-électrons de faibles moments S mesurée à 15 keV augmente avec la dose de dommage croissant ( $10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-1}$  dpa), et atteint une valeur limite qui dépend de la nature des ions. Cette valeur de saturation est plus élevée pour les irradiations avec les ions les plus lourds (voir Figure 12 (b)) probablement à cause de la différence de l'énergie des atomes de reculs générés le long du parcours des ions.

C. He et al. ont réalisé des implantations d'hélium à 1.5 MeV dans le fer bcc à différentes fluences comprises entre  $1 \cdot 10^{13}$ -  $1 \cdot 10^{17}$  at.cm<sup>-2</sup> correspondant à des taux d'endommagement compris entre  $1 \cdot 10^{-5}$  dpa à 0.1 dpa <sup>[112]</sup> couplé à un spectromètre d'élargissement Doppler a été utilisé pour étudier le comportement des défauts lacunaires. L'énergie des ions He a été choisie pour que la concentration en He reste faible dans la zone sondée par les positons. Des droites caractéristiques des défauts lacunaires ont pu être mises en évidence pendant ces travaux. La taille et la concentration des défauts lacunaires augmentent lorsque le taux de dommage augmente.

La Figure 13 représente les fractions d'annihilation de positons avec les électrons de faibles moments (S) et de forts moments (W) moyennés entre 20 et 22 keV. À basse fluence ( $1 \cdot 10^{13}$ -  $2 \cdot 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>), les auteurs remarquent que les points S (W) suivent une même pente indiquant qu'une même nature de défaut est détectée, seule la concentration de ce défaut augmente lorsque la fluence augmente. Les calculs SRIM pour ces fluences ont montré que les atomes de reculs génèrent une majorité de défauts de Frenckel et des petites cascades de déplacement. La droite D1 a été attribuée à essentiellement à l'annihilation des positons dans des monolacunes de fer. À partir de  $5 \cdot 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>, les caractéristiques d'annihilation S(W)

s'écartent de la droite  $D_1$  indiquant que la taille des défauts lacunaires a augmenté. Au-delà de  $1.10^{16}$  at.cm<sup>-2</sup>, les auteurs constatent qu'il y a une faible évolution des caractéristiques d'annihilation  $S(W)$  indiquant le point de saturation de la technique. Cette saturation correspond à la détection de la taille maximale des amas lacunaires générés par cette implantation. Les auteurs affirment donc que cette seconde droite  $D_2$  est caractéristique de la détection d'amas lacunaires  $V_n$ .

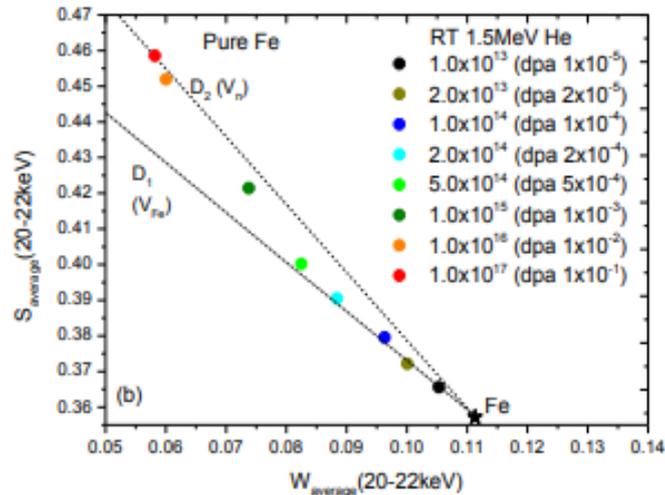


Figure 13 : Fractions de positons annihilés avec les électrons de faibles moments (S) et de forts moments (W) moyennés entre 20 et 22 keV dans des échantillons de fer implantés avec des ions He de 1.5 MeV avec 11 différentes fluences. [112]

Nous verrons plus loin que de fortes interactions attractives existent entre les atomes d'oxygène et de carbone avec les lacunes (voir les détails dans la suite de ce chapitre). Étant donné les concentrations des impuretés de C (52 ppm) et d'oxygène (169 ppm), soit un total de  $1.9 \times 10^{19}$  at.cm<sup>-3</sup>, et la mobilité de la monolacune, il est probable que la droite  $D_1$  corresponde à un mélange d'annihilations dans des monolacunes décorées avec des atomes de carbone et d'oxygène.

### I.6.3 Interactions Solutés-Défauts lacunaires dans le fer BCC

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux différentes propriétés des solutés yttrium, titane et oxygène dans le fer à l'aide de simulations.

#### I.6.3.1 Solutés en site substitutionnel

Les calculs ab initio montrent que la configuration la plus stable pour un atome d'yttrium dans le fer  $\alpha$  est la position substitutionnelle ( $E_{\text{Formation}} : 1.86\text{eV}^{113} ; 2.02\text{eV}^{88}$ ), comme pour un atome de titane ( $E_{\text{Formation}} : -0.80\text{ eV}^{88}, -0.76\text{ eV}^{114}$ ) dans la matrice de fer  $\alpha$  [88, 113] (voir Tableau 6) du fait de leur taille supérieure à celle des atomes de fer. Ils sont considérés comme des OSA « oversize atoms ».

Des interactions répulsives dans le fer BCC sont prédites par calculs ab initio entre l'atome d'yttrium et de Titane [88,89].

Configuration	Énergie de mise en solution des solutés dans le fer BCC (eV)		
	Ti	Y	O
Substitutionnelle	-0.80 <sup>[88]</sup> ; -0.76 <sup>[114]</sup>	2.02 <sup>[88]</sup> ; 1.65 <sup>[114]</sup>	2.99 <sup>[88]</sup> ; 3.01 <sup>[113]</sup>
Octaédrique	5.30 <sup>[88]</sup> ; 4.88 <sup>[114]</sup>	8.99 <sup>[88]</sup> ; 7.68 <sup>[114]</sup>	1.41 <sup>[88]</sup> ; 1.35 <sup>[113]</sup>
Tétraédrique	4.76 <sup>[88]</sup> ; 4.31 <sup>[114]</sup>	8.38 <sup>[88]</sup> ; 7.13 <sup>[114]</sup>	3.26 <sup>[88]</sup> ; 1.76 <sup>[113]</sup>

**Tableau 6 : Énergie de mise en solution des solutés dans la matrice de fer  $\alpha$  selon la configuration calculée**

Murali et al. ont montré que la présence des lacunes est un paramètre important pour la formation de cluster de petite taille et que l'interaction yttrium-lacune est forte, ainsi que l'interaction oxygène-lacune [113].

Les énergies de liaisons des paires de soluté-lacune et soluté-soluté ont été déterminées par calculs ab initio dans des configurations de premier et second voisin (NN nearest-neighbor) (voir Tableau 7 ) par Murali et al. [113] dans le cas d'une sursaturation de lacunes dans le matériau. Tous les solutés sont considérés dans leur configuration la plus stable.

Type de liaison	Énergie de liaison (eV)	
	1NN	2NN
O-V	1.65	0.75
Y-V	1.45	0.26
Ti-V	0.26	0.16
Y-O	-0.35	1.01
Ti-O	0.26	0.55

**Tableau 7 : Énergie de liaison (eV) soluté-lacune, soluté-soluté dans le fer BCC [113]. Une énergie de liaison positive indique des interactions attractives entre les solutés, une énergie de liaison négative indique des interactions répulsives.**

Au vu des valeurs calculées, la liaison entre un atome d'yttrium, de titane avec une lacune ou un atome d'oxygène est énergétiquement favorable. La formation de complexes  $Y_n-V_m$  et  $Ti_n-$

$V_m$  sont aussi énergétiquement favorable. C. Barouh a étudié la stabilité de ces différents amas lacunes-solutés en fonction de la température.

Ses principaux résultats [114] sont illustrés sur la figure ci-dessous. Le mécanisme de dissociation stable nécessitant le moins d'énergie correspond à l'émission d'une lacune pour les différents amas calculés.

Pour les complexes liés à l'yttrium, l'auteur observe la dissociation :

- Des amas  $Y_3-V_7$ ,  $Y_2-V_5$  entre RT et 300 °C
- Des amas  $Y_m-V_{4+m}$  ( $m=1,4$ ),  $Y_m-V_{3+m}$  ( $m=2$  à 4),  $Y_m-V_{2+m}$  ( $m=1$ ),  $Y_m-V_{1+m}$  ( $m=1$ ), entre 300 °C et 550 °C

Pour pour ceux liés au titane, les dissociations suivantes sont possibles :

- Des complexes  $Ti_m-V_{1+m}$  ( $m=2,3$ ),  $Ti_m-V_{2+m}$  ( $m=1$  à 4),  $Ti_m-V_{3+m}$  ( $m=2$  à 4),  $Ti_m-V_{4+m}$  ( $m=1$  à 4) entre RT et 250 °C
- Des complexes  $Ti-V_3$  et  $Ti_4-V_5$  entre 250 °C et 550 °C

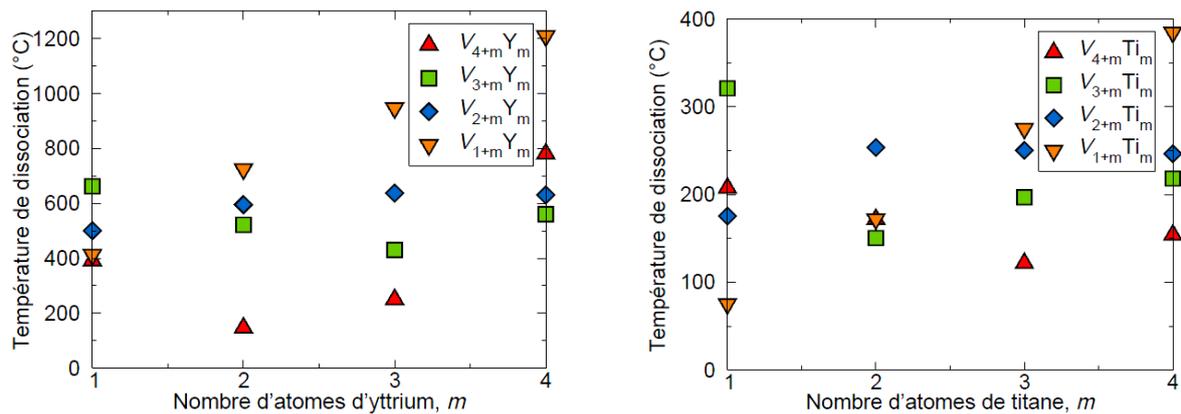


Figure 14 : Température de dissociation des amas pour n et m variant de 1 à 4 en fonction du nombre d'atomes d'yttrium et de titane contenus dans les amas (a)  $Y_n-V_m$  et (b)  $V_n-Ti_m$ . [114]

Nous pouvons constater que les complexes titane-lacunes se dissocient à des températures bien inférieures que les complexes yttrium-lacunes.

### 1.6.3.2 Diffusion des solutés

La diffusion des solutés dans la matrice est une propriété importante pour comprendre la formation des nanoparticules d'oxydes et leur évolution sous irradiation.

Murali et al. [115] ont effectué des simulations à l'aide du modèle à neuf fréquences de Le Claire afin de déterminer les coefficients de diffusion de l'yttrium, du titane dans le fer BCC et ont montré que l'yttrium diffuse plus vite que le titane. À 800 K le coefficient de diffusion de l'yttrium est estimé à environ  $7.10^{-21} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et celui du titane est de l'ordre de  $10^{-22} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

Ils ont également observé que l'atome d'yttrium à proximité d'une lacune est instable dû à la forte interaction yttrium-lacune, et de ce fait il va occuper une partie du volume libre de la

lacune en premier voisin afin de se relaxer. Les résultats obtenus par Murali et al concernant le coefficient de diffusion de l'yttrium dans le fer  $\alpha$  ne sont pas en accord avec des résultats expérimentaux obtenus par Hin et al .

La valeur obtenue est trois fois supérieure au coefficient de diffusion obtenu expérimentalement par Hin et al. Ils en ont donc conclu que la diffusion de l'yttrium ne s'effectue pas par un simple mécanisme de diffusion lacunaire.

Mock et al. <sup>[116]</sup> ont étudié la diffusion de l'yttrium dans le fer bcc à l'aide de calculs de cinétique Monte-Carlo en utilisant le modèle de Le Claire, ils ont calculé le coefficient de diffusion de l'yttrium pour plusieurs températures avec un modèle de diffusion via un mécanisme lacunaire et un modèle de diffusion via un mécanisme de diffusion interstitielle.

Ils comparent les coefficients de diffusion obtenus à ceux de Murali et al., et de Hin et al., ils observent des résultats proches de ceux de Murali et Bocquet et al <sup>[116]</sup>. Claisse et al. justifient le faible coefficient de diffusion de l'yttrium dans le fer par le fait qu'une lacune se lie avec un atome d'yttrium en premier voisin préférentiellement pour former le complexe V-Y.

Plus récemment Bocquet et al. <sup>[130]</sup> montrent que cette liaison forte entre la lacune et l'yttrium est l'origine d'un mécanisme de diffusion lacunaire atypique basé sur le concept de « macro-saut ». En effet lorsque le complexe V-Y se relaxe, l'atome d'yttrium occupe une position médiane entre les deux sites vacants conduisant à la configuration  $V_{1/2}$ -Y- $V_{1/2}$ . Les calculs DFT de Bocquet et al. montrent que le mécanisme de diffusion associe un ensemble de déplacements des lacunes conduisant à des successions de dissociation-liaison entre la lacune et l'atome d'yttrium et des lacunes sur les sites voisins. Un « macro-saut » se produit quand une lacune du complexe V-Y ( $V_{1/2}$ -Y- $V_{1/2}$ ) migre sur un site voisin et induit le saut de l'atome d'yttrium sur un site premier voisin. Ces calculs montrent que la diffusion de l'yttrium dans le fer est plus rapide que celle du fer dans le régime lacunaire thermique. À 800 K le coefficient de diffusion est estimé à  $8 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cependant lors de l'implantation ou du broyage l'équilibre thermodynamique n'est plus respecté et de nombreux défauts sont introduits qui peuvent freiner la diffusion de l'yttrium. En effet la formation de clusters du type  $V_n$ -Y est favorisée et leur énergie de dissociation et de migration croît avec le nombre de lacunes contenues dans le cluster. Il en est de même quand l'oxygène est présent. La forte attraction entre l'oxygène et la lacune, et entre les atomes d'oxygène et d'yttrium ainsi que la forte mobilité de l'oxygène et de certains complexes ( $V_3$ -O) peuvent conduire à la formation de cluster  $V_n$ - $Y_m$ - $O_p$  stables.

Bien que le titane soit aussi considéré comme un OSA (Oversize atom), il n'est cependant pas évident que le mécanisme de diffusion mis en évidence pour l'yttrium soit applicable au titane. En effet l'énergie de liaison V-Ti en premier voisin est plus faible pour le titane et celle pour les interactions en 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> voisin sont répulsives ou faiblement attractives.

Les travaux de Barouh et al. montrent que les interactions VY-VY sont attractives à partir du deuxième voisin. Ces interactions attractives permettent la formation d'amas  $Y_nV_n$  énergétiquement stables (des configurations d'amas de basses énergies ont été calculées pour  $n : 1$  à  $5$  et donne lieu à la précipitation de l'yttrium dans le fer.

Afin de confirmer les modèles de diffusion théorique, des mesures expérimentales de diffusion de l'yttrium dans le fer sont nécessaires.

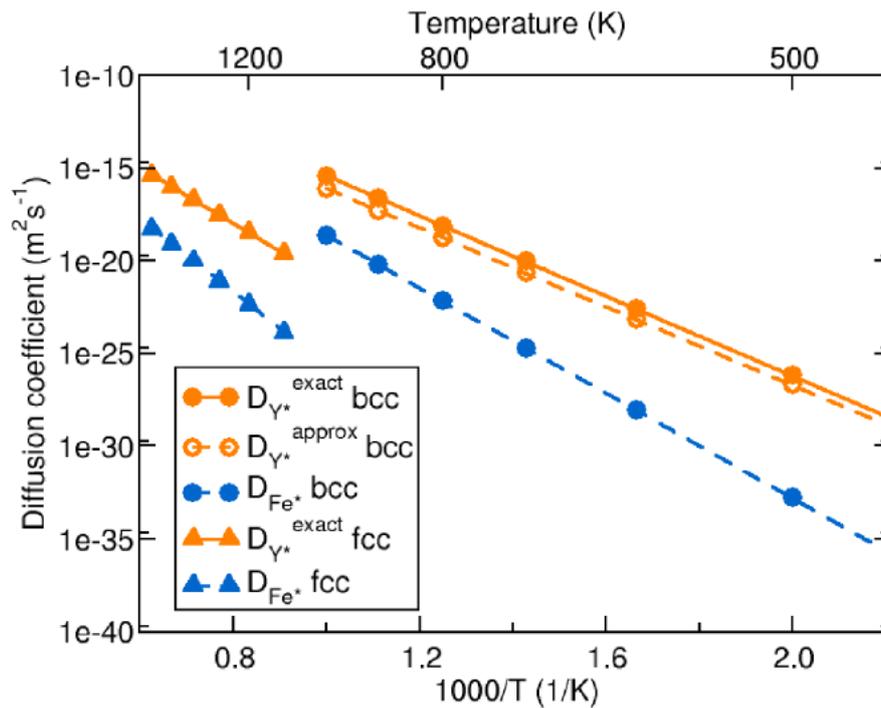


Figure 15 : Diffusion de l'yttrium <sup>[130]</sup> en fonction de la température dans le fer bcc calculé à l'aide de la DFT.

C. He et al.<sup>[5]</sup> ont réalisé des implantations d'yttrium à 1.2 MeV dans le fer bcc à différentes fluences comprises entre  $1.10^{14}$ -  $3.10^{15}$   $at.cm^{-2}$  avec pour objectif d'étudier les interactions entre les défauts lacunaires et l'yttrium <sup>[117]</sup>. Ils ont observé la formation d'amas lacunaires par spectroscopie d'annihilation de positons dans ces trois conditions après l'implantation. Les auteurs ont également caractérisé les profils de concentration de l'yttrium par SIMS et ont observé des phénomènes de canalisations. Selon l'orientation du grain considéré, le parcours d'implantation de l'yttrium est différent. Des recuits de l'implantation à la plus forte fluence ont été réalisés durant la thèse de C.He <sup>[5]</sup>, ils montrent que l'yttrium ne migre/diffuse pas dans le fer bcc après recuit à 750 °C .

- **Solutés interstitiels**

Les solutés interstitiels diffusent dans le fer grâce à des mécanismes interstitiels. Leur migration ne nécessite pas l'aide des défauts lacunaires. Néanmoins selon l'interaction des solutés avec les lacunes, leur migration peut s'en trouver modifié.

Cas de l'oxygène

Des études DFT montrent que la position énergétiquement la plus stable pour l'atome d'oxygène est la position octaédrique avec une énergie de (1.41eV<sup>88</sup>, 1.35eV<sup>118</sup>) contre (2.99eV<sup>88</sup>, 3.01eV<sup>82</sup>) en position substitutionnelle et (3.26eV<sup>88</sup>, 1.76eV<sup>118</sup>) en position tétraédrique <sup>[48,88, 118,119]</sup> (voir Figure 16).

Fu et al. <sup>[48]</sup> ont montré grâce à des calculs ab initio que les interactions lacunes-oxygène sont fortes et que la formation de paires lacune-oxygène est énergétiquement stable. L'énergie de migration l'atome d'oxygène isolé est de 0.52 eV et celle de la paire lacune-oxygène VO est supérieure et atteint 1.8 eV. La formation d'amas  $V_nO_m$  est favorable dans le cas d'une sursaturation de lacunes (irradiation du matériau ou étape de broyage des aciers ODS) <sup>[120]</sup>, notamment la formation d'un complexe  $V_3O$  qui est très mobile dans le fer avec une énergie de migration de 0.58 eV <sup>[118]</sup> qui est très proche de l'énergie de migration de l'atome d'oxygène isolé. L'amas  $V_3O$  est le plus mobile des amas considérés  $V_nO$  (n=1 à 3) par Barouh et al. La migration de ces complexes  $V_3O$  peut conduire à la formation d'amas de plus grande taille  $V_nO_m$  et donc à l'agglomération de l'oxygène dans le fer  $\alpha$ .

De plus, les auteurs montrent que la mobilité de cet amas peut influencer la diffusion de l'oxygène dans le fer  $\alpha$  pendant une période de temps non négligeable dans leurs simulations <sup>[118]</sup>, la présence de certains complexes lacunes-oxygène peut donc accélérer la diffusion de l'oxygène dans le fer  $\alpha$ .

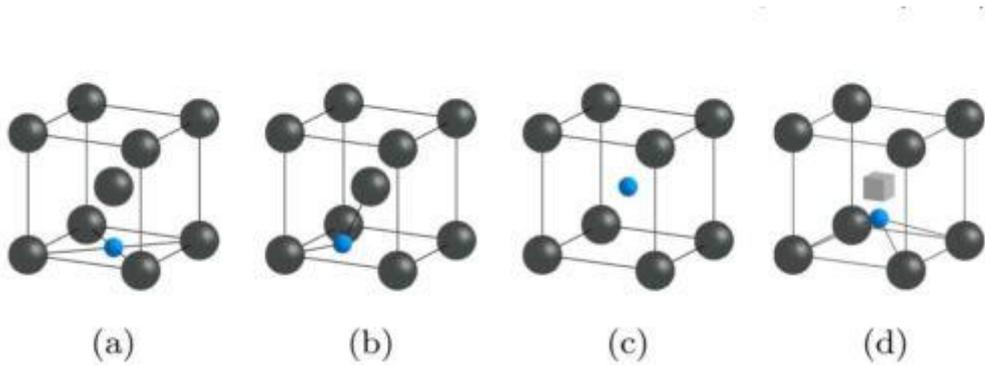
Cas du carbone

Le carbone est un soluté de type interstitiel présent dans le fer  $\alpha$  le plus souvent sous forme d'impureté, la présence de ces atomes impacte la diffusion des lacunes même en faible teneur (de l'ordre de l'appm) <sup>[99,101]</sup>. Plusieurs auteurs ont calculé l'énergie de l'atome de carbone dans différentes configurations, la configuration la plus stable pour un atome de carbone isolé dans une matrice de fer  $\alpha$  est le site octaédrique <sup>[121,120]</sup>. Les calculs théoriques montrent que l'interaction lacune-carbone est attractive <sup>[122]</sup>. Plusieurs auteurs ont montré qu'une lacune peut stabiliser un dimère de carbone  $C_2$  alors que l'interaction C-C sans lacune est répulsive. Un complexe stable  $VC_2$  peut alors se former, dans lequel les atomes de carbone vont occuper partiellement le volume libre de la monolacune tout en gardant des interactions avec les atomes de fer voisins. De ce fait les atomes de carbone ne vont pas se trouver dans un site octaédrique parfait, mais dans une configuration décentrée à proximité d'une lacune <sup>[120]</sup> (Voir Figure 16).

Vehanen et al. ont étudié l'influence de la teneur en carbone sur la migration des défauts lacunaires grâce à des recuits de résistivité et des caractérisations en spectroscopie de temps de vie des positons sur des échantillons de fer  $\alpha$  purs et dopés au carbone irradiés par des électrons. Les atomes de carbone présents dans le matériau interagissent avec les défauts lacunaires. Les auteurs montrent que le carbone piège des monolacunes de fer créant ainsi

des paires stables V-C, et limitant la formation d'amas lacunaires  $V_n$  durant le stade (III) mis en évidence par Takaki et al.

La migration de l'atome de carbone isolé se produit vers 350 K selon Vehanen et al.<sup>[101]</sup>. La dissociation des paires V-C stables formée se produit vers 490 K. Fu et al.<sup>[122]</sup> ont calculé les énergies de migration de la paire V-C et celle de l'atome de carbone isolé, lorsque l'atome de carbone se lie avec une lacune. L'énergie de migration de la paire V-C est supérieure à l'énergie de migration de l'atome de carbone isolé. Leurs calculs permettent de confirmer les observations expérimentales faites par Vehanen et al.



**Figure 16 : Représentation de différentes configurations dans la matrice de fer  $\alpha$  : (a) site octaédrique, (b) site tétraédrique, (c) site substitutionnel et (d) site décentré. Les atomes de fer sont illustrés par des sphères noires, l'atome de carbone en bleu et la lacune par le cube gris. <sup>[120]</sup>**

Tapasa et al.<sup>[123]</sup> ont effectué des simulations de dynamique moléculaire pour établir un modèle de diffusion du carbone dans le fer  $\alpha$  notamment pendant le stade III (à partir de 220 K) ou la migration des défauts lacunaires est opérationnelle dans le fer. Ils ont simulé un recuit d'un échantillon de fer entre 200 K et 650 K, et montrent que les lacunes libres vont se lier avec les atomes de carbone présents dans la matrice et former des complexes  $V_x-C_y$ . La formation de complexe  $V_x-C_y$  apparaît vers 200 K et commence à se dissocier à 320 K. La formation des amas  $VC_2$  commence vers 300 K et leur dissociation intervient à 490-500 K (voir Figure 17). Ces résultats théoriques viennent confirmer les résultats expérimentaux de Vehanen, et Takaki et al.

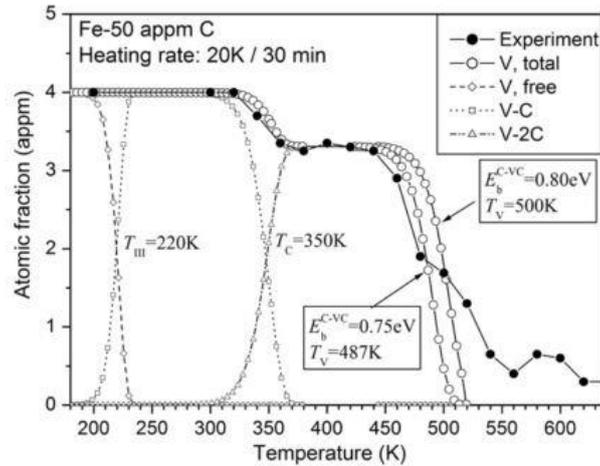


Figure 17: Résultats des calculs de dynamique moléculaire lors d'un recuit entre 200 K et 650 K d'un échantillon de fer avec une teneur de 50 appm de carbone

## I.7 Conclusion

Ce premier chapitre a permis d'introduire le contexte de l'étude et de montrer l'intérêt et les nouvelles exigences des réacteurs à fission de génération IV, ainsi que les développements récents concernant les études autour des matériaux de gainage envisagés.

Nous avons vu que les aciers ODS sont des candidats prometteurs pour le gainage du combustible des réacteurs à neutrons rapides grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques. La majeure partie des propriétés intéressantes des aciers ODS proviennent des nanorenforts d'oxydes dispersés dans la matrice. Il a été démontré qu'une dispersion homogène et dense des oxydes nanométrique  $Y_xTi_yO_z$  de petites tailles comprises entre 2 et 15 nm garantit ces bonnes propriétés du matériau en conditions d'exploitation.

Il est donc impératif de maîtriser les conditions de fabrication de ces aciers. Malheureusement, le mécanisme de formation de ces nanorenforts n'est pas encore clair. L'étape de broyage est considérée par plusieurs auteurs comme étant le point de départ de la nucléation des nanoparticules d'oxydes, et le rôle des lacunes sur la formation et la stabilisation des nanorenforts est une question. Les calculs DFT permettent d'apporter de précieuses informations sur le comportement des lacunes avec les solutés yttrium, titane et oxygène, mais des données expérimentales sont encore nécessaires pour garantir la validité des modèles mis en jeu.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, nous poursuivons l'étude engagée par C. He<sup>[5]</sup> sur les interactions entre les défauts lacunaires et les solutés yttrium, titane, oxygène. L'implantation ionique a été choisie pour introduire les différents solutés et des défauts lacunaires dans la matrice. L'avantage de cette méthode est de pouvoir contrôler le profil des solutés introduits que l'on peut estimer grâce au logiciel SRIM. Les fluences d'implantations sélectionnées sont

comprises entre  $5.10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> correspondant à des concentrations maximales de 0.03 à 0.17 % at.

La spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) a été utilisée pour caractériser la nature et la distribution des défauts lacunaires en fonction des différentes conditions d'implantation et de recuit post-implantation, mais également l'effet chimique des solutés sur les défauts lacunaires. L'utilisation de la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) a permis le suivi de l'évolution des profils de concentration des solutés en fonction de la température pour apporter des informations sur la compréhension des résultats de PAS. Les techniques PAS et SIMS ainsi que la méthodologie adoptée pendant cette étude seront détaillées dans le chapitre suivant.

L'étude étant maintenant positionnée, nous allons décrire dans le deuxième chapitre la démarche adoptée et les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques utilisées pendant cette étude.

## Chapitre II : Méthodologie et techniques expérimentales

Ce chapitre présente les techniques expérimentales ainsi que les échantillons utilisés pour ce travail de thèse. Dans la première partie de ce chapitre seront présentées les étapes de préparation des échantillons puis les conditions d'implantation pour les ions d'yttrium, titane et oxygène. Les informations sur la nature et le comportement des défauts induits par implantation et leurs interactions avec les solutés dans la matrice de fer seront étudiés par différentes techniques complémentaires.

Dans la seconde partie, la spectroscopie d'annihilation des positons (PAS) sera détaillée. Elle donnera des informations sur la nature des défauts ponctuels et étendus présents dans le matériau.

La troisième partie sera dédiée à la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Cette technique est très sensible et permet de suivre l'évolution des profils de concentration des solutés dans les échantillons après implantation, mais également l'évolution de ces profils en fonction de la température de recuit.

Enfin la spectroscopie d'absorption des rayons X sera brièvement abordée.

### II-1 Description des échantillons

#### II-1.1. Échantillons

La majorité des échantillons utilisés lors de cette étude sont des échantillons de fer avec une haute pureté 99,7 % ont été achetés chez GoodFellow. Ils sont découpés sous forme de carré de 7x7 mm<sup>2</sup> dans des feuilles laminées d'épaisseur ~500 µm. La liste des impuretés est donnée dans le Tableau 8. La concentration d'oxygène n'est pas indiquée dans le tableau, mais selon nos échanges avec le fournisseur celle-ci serait d'environ 169 appm. Cependant nous verrons sur les résultats SIMS que la distribution de l'oxygène n'est pas homogène et dans la matrice la concentration est inférieure à la limite de détection de 20-30 ppm.

Impuretés	Al	As	B	C	Cr	Co	Cu	Mn	Mo
(ppm massique)	1.5	0.17	1.1	20	2.4	6.7	0.9	0.64	0.22
Impuretés	Ni	P	Si	Na	S	Ti	W	Zn	
(ppm massique)	1.5	7.9	69	0.54	<10	0.79	0.27	0.19	

Tableau 8 : Composition chimique des échantillons de fer fournis par GoodFellow

Le second type d'échantillon utilisé pendant ces travaux est issu d'un barreau de fer ultra pur préparé pour le programme sur la fusion appelé EFDA fourni par le CEA. Il s'agit de disques de diamètre 10 mm. Ces échantillons ont été préparés par double forgeage sous flux d'argon afin d'éviter l'oxydation des échantillons.

Impuretés	C	S	O	N	P	Cr
(ppm massique)	3	2	5	2	<5	<2

**Tableau 9 : Analyse chimique des impuretés dans les échantillons de fer EFDA fourni par le CEA**

Les concentrations en C et O sont environ 7 à 30 (respectivement) fois plus faibles dans les échantillons EFDA par rapport aux échantillons Goodfellow.

### II-1.2. Préparation des échantillons GoodFellow

Préalablement à toute action d'implantation, les échantillons sont polis mécaniquement pour obtenir un état de surface avec une rugosité la plus faible possible.

L'étape de polissage suit le protocole suivant :

- 2 minutes de polissage avec un disque abrasif de carbure de silicium 600 grains/cm<sup>2</sup>, puis 2 minutes de polissage avec un disque abrasif SiC de 1200 grains/cm<sup>2</sup>. Cette étape de prépolissage est effectuée sous eau utilisée comme lubrifiant.
- Ensuite les échantillons sont polis avec des pâtes diamantées sans lubrification, cinq minutes avec une pâte diamantée de 6 µm, puis 5 minutes avec la pâte diamantée de 3 µm, et pour finir 10 minutes avec la pâte diamantée de 1 µm. Les échantillons sont ensuite rincés dans un bain d'éthanol dans un bac à ultrasons pendant 10 minutes.

La dernière étape de préparation est un traitement thermique de recuit sous vide. Ce traitement a pour objectifs d'éliminer les défauts natifs et les défauts induits lors de l'étape de laminage et de polissage.

À l'issue de l'état final, les échantillons sont polis miroir sur une face avec une rugosité de surface d'environ 20 nm mesurée par AFM après l'étape de recuit.

### II-1.3. Étape de recuit

Dans cette section, le matériel et les conditions utilisés pour les recuits sont présentés. Le recuit thermique a été effectué après le polissage. Cette étape consiste à porter les échantillons à 750 °C pendant une heure sous ultravide ( $\sim 2 \cdot 10^{-8}$  mbar).

Les recuits sous vide ont été réalisés à l'aide d'un four à bombardement électronique. Les échantillons sont posés sur un porte-échantillon en molybdène, situé au-dessus d'un filament de tungstène. Le filament de tungstène est soumis à un courant électrique. Les électrons émis par le filament ainsi porté à haute température sont accélérés sur le porte échantillon à l'aide

d'une haute tension appliquée entre les deux. La température et le courant sont stables pendant toute la durée du recuit (voir Figure 18).

La mesure de température s'effectue sur un échantillon de référence en molybdène par visée pyrométrique à travers un hublot en saphir. L'échantillon de référence est le même pour chaque recuit effectué.

La vitesse de montée en température utilisée est la même pour les échantillons vierges ou implantés, elle est de 30 °C par minute. Ce four a été utilisé pour les préparations d'échantillons ainsi que pour les étapes de recuits après implantation.

Pour obtenir une température de 750 °C, le courant appliqué au filament est de 8A. Le vide est de l'ordre de  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  mbar pendant le recuit. La durée de maintien à la température de 750 °C est fixée à une heure. Nous n'allons pas au-delà de 750 °C lors des recuits afin d'éviter la transition de phase  $\alpha \rightarrow \gamma$  du fer.

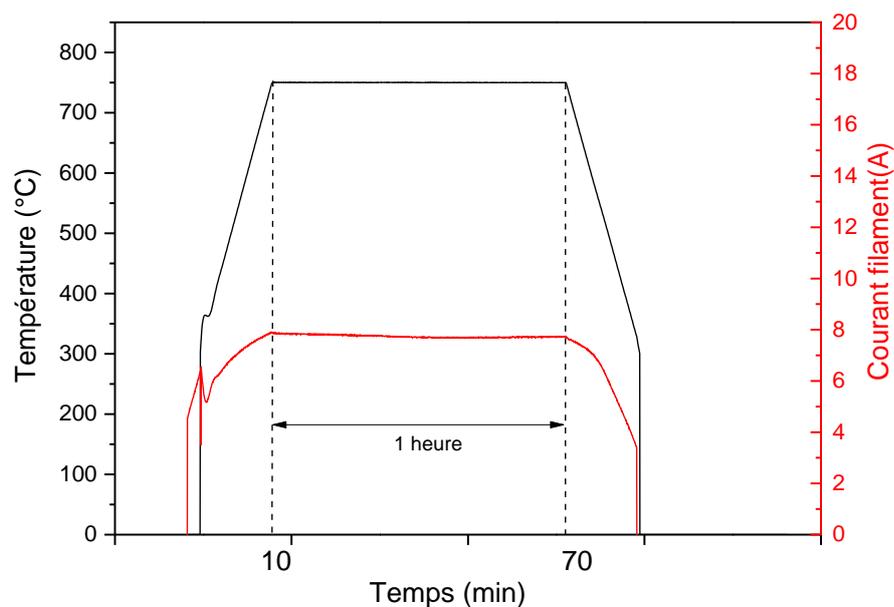


Figure 18 : Recuit d'un échantillon de fer en fonction de l'évolution du courant

Après la préparation, un échantillon a été observé en microscopie électronique à balayage, l'échantillon montre une structure polycristalline (voir Figure 19 ) avec une taille de grain comprise entre quelques  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon GoodFellow. La taille des grains pour les échantillons EFDA est plus importante. Elle varie entre 4 et 650  $\mu\text{m}$  et la valeur moyenne est de 183  $\mu\text{m}$ .

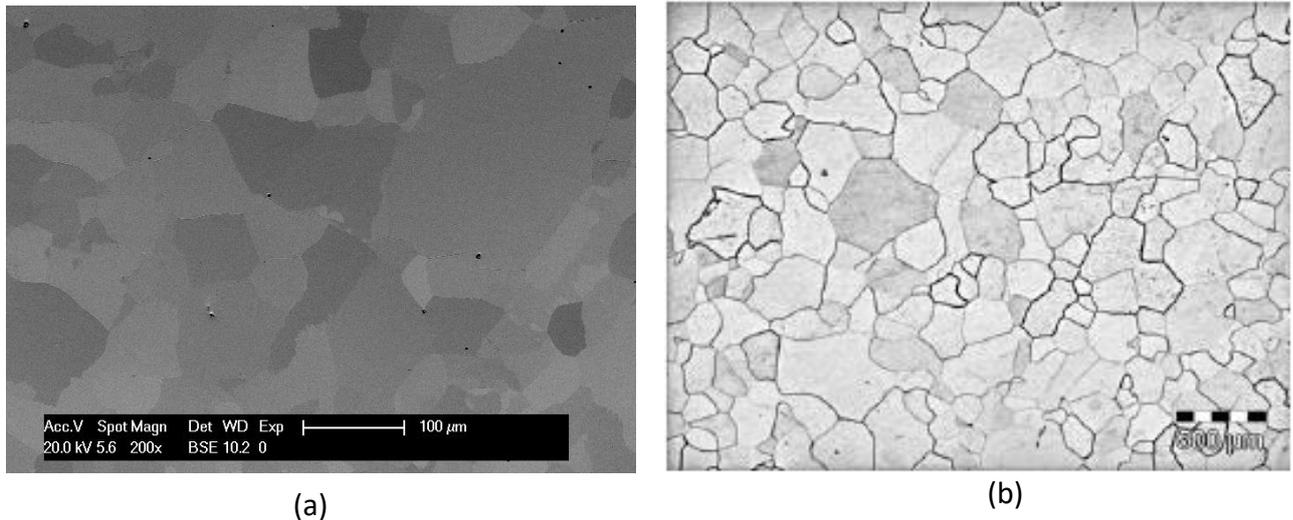


Figure 19: (a) Cliché MEB d'un échantillon de fer vierge polycristallin GoodFellow, (b) Image optique de la microstructure des échantillons EFDA

#### II-1.4. Conditions d'implantation

Les implantations sont réalisées sur les échantillons de fer vierges c'est-à-dire après polissage et recuits dans les conditions détaillées dans le tableau 10 avec des ions d'yttrium, de titane et d'oxygène. L'énergie d'implantation des ions Y et Ti (et oxygène dans les échantillons co-implantés Y+O) a été choisie de sorte que les différents solutés soient implantés à la même profondeur (Parcours projeté :  $R_p$  à 262 nm). La spectroscopie d'annihilation des positons permettra ainsi de sonder la zone implantée et endommagée de l'échantillon. Pour l'étude de l'oxygène nous avons réalisé des implantations avec des ions de 650 keV. Dans ce cas  $R_p$  est de 510 nm. Avec un faisceau compris entre 0.5 keV et 25 keV, la zone sondée est de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$  sous la surface (voir Figure 24).

Deux séries d'implantations ont été réalisées. Une première série a été effectuée à température ambiante avec des ions yttrium, titane et Y+O en utilisant les accélérateurs du centre HZDR à Rosendorf. La deuxième série d'implantation a été réalisée sur la plate-forme JANNUS Saclay au CEA. Les implantations Y ont été faites à température ambiante tandis que des ions oxygène de 650 keV ont été implantés à 100 K.

Des simulations SRIM <sup>[132]</sup> permettent d'estimer la profondeur d'implantation et la répartition des ions dans le fer. Les profils d'implantations sont présentés dans la Figure 20 (a).

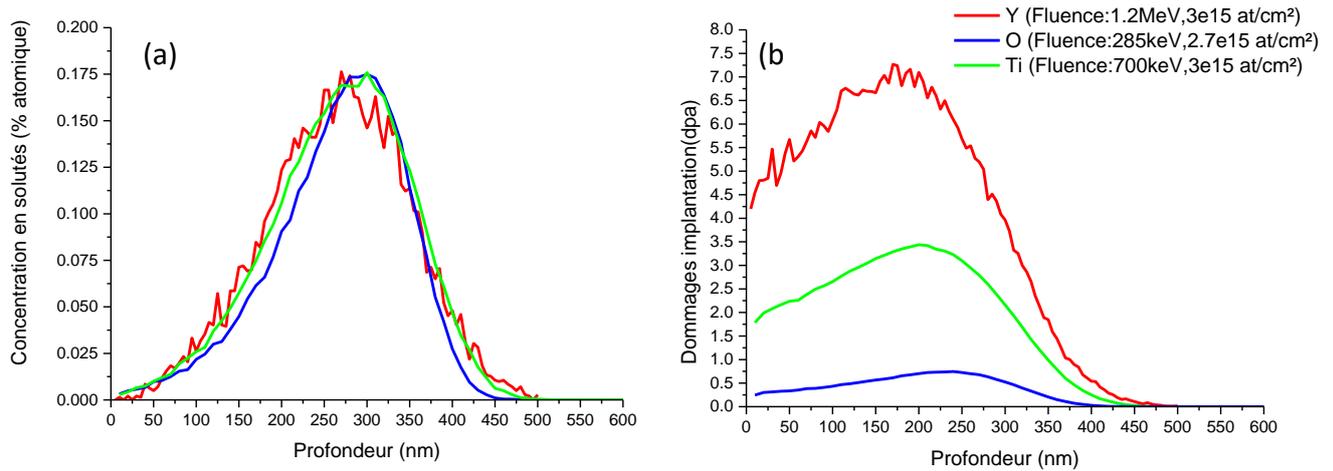


Figure 20 : (a) Profils SRIM d'implantation des solutés dans la matrice ; (b) Profils SRIM de dommages générés dans la matrice

Les simulations SRIM montrent des profils d'implantations de type gaussiens. Il est important de noter que le programme SRIM ne tient pas compte de la structure et néglige donc les phénomènes de canalisation. De plus, la recombinaison de défauts n'est pas prise en compte dans ces calculs et seule la production de paire de Frenkel est considérée. L'énergie de déplacement des atomes de fer utilisée pour les calculs SRIM est de 40 eV <sup>[134]</sup>. Différentes fluences ont été implantées correspondant à des doses d'endommagement comprises entre 0.24 dpa au minimum et 7.27 dpa au maximum (Figure 20 (b)).

Dans le cas de la co-implantation Yttrium et Oxygène, deux fluences d'oxygène ont été implantées :  $1.8 \cdot 10^{15}$  et  $2.7 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>.

Les conditions d'implantations sont résumées dans le Tableau 10.

ions	Énergie d'implantation	Rp (nm)	Fluence (at.cm <sup>-2</sup> )	Domage au pic d'implantation (dpa)	Concentration au pic d'implantation (appm)	Matériau	Lieu d'implantation
Y	1.2 MeV	262	10 <sup>14</sup>	0.24	60	Goodfellow	HZDR
			2x10 <sup>15</sup>	4.85	1170	Goodfellow et EFDA	HZDR et JANNUS
			3x10 <sup>15</sup>	7.27	1760	Goodfellow	HZDR
Ti	700 keV	262	3x10 <sup>15</sup>	3.42	1760	Goodfellow	HZDR
O	650 keV	510	2.2x10 <sup>15</sup>	0.52	1160	Goodfellow et EFDA	JANNUS (100K)
<sup>1</sup> Y, <sup>2</sup> O	<sup>1</sup> 1.2 MeV, <sup>2</sup> 285keV	262	<sup>1</sup> 2x10 <sup>15</sup> , <sup>2</sup> 1.8x10 <sup>15</sup>	5.35	1170	Goodfellow	HZDR
			<sup>1</sup> 2x10 <sup>15</sup> , <sup>2</sup> 2.7x10 <sup>15</sup>	5.6	<sup>1</sup> 1170, <sup>2</sup> 1760	Goodfellow	

Tableau 10 : Conditions d'implantations des échantillons de fer

Les atomes les plus lourds vont générer plus de dommages sur leur passage (voir Figure 20 (b)). Il faut noter que pour une concentration équivalente en solutés implantés au pic d'implantation, comme 1170 appm, les dommages générés sont plus importants pour l'yttrium (4.85 dpa) puis le titane (3.42 dpa) et enfin l'oxygène (0.52 dpa) (voir Tableau 10).

Les concentrations en yttrium et oxygène implantés sont bien au-dessus de la limite de solubilité <sup>[135,136]</sup> de chacun de ces solutés dans le fer, par exemple dans le cas de l'Yttrium la limite de solubilité est de 290 appm à 800 °C <sup>[135]</sup>.

### II-1.5. Production de défauts par implantation

Lors d'une implantation, les particules incidentes vont transférer l'énergie aux atomes de la matrice par le biais de collisions élastiques ou inélastiques. La quantification des doses d'irradiation peut s'exprimer en fonction du nombre d'atomes déplacés par rapport au nombre d'atomes total du système, les déplacements par atome (dpa).

Dans les matériaux comme le fer, essentiellement les collisions élastiques peuvent générer des défauts dans la matrice. Lors des collisions élastiques, il y a un transfert direct d'énergie cinétique de valeur T entre l'ion incident M<sub>1</sub> et un atome de la cible M<sub>2</sub> (voir Figure 21 (a)).

L'énergie maximale transmise s'écrit :

$$T_{max} = \frac{4 M_1 \cdot M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_i$$

Avec  $M_1$  la masse de l'atome incident

$M_2$  la masse de l'atome de la matrice

$E_i$  Énergie de la particule incidente

L'énergie seuil de déplacement  $E_d$  est l'énergie nécessaire pour déplacer un atome de son site d'équilibre, et générer la création d'une paire de Frenkel : paire lacune/interstitiel stable. Lorsque l'énergie transmise à l'atome cible est supérieure à  $E_d$ , celui-ci est éjecté de son site cristallin, et le site occupé devient alors vacant, ce qui correspond à la création d'une lacune. L'atome éjecté se déplace alors dans le réseau jusqu'à l'épuisement de son énergie cinétique. Les atomes de la matrice déplacés par la collision avec l'ion incident sont pour chaque cascade appelés « Primary Knock-on Atom » (PKA). La nature des dommages générés dans la matrice dépend de l'énergie  $T$  par rapport à l'énergie du seuil de déplacement.

On distingue deux cas :

- Si  $E_d < T < 2E_d$ , l'atome cible peut être éjecté de son site cristallin créant ainsi une lacune, l'atome éjecté peut alors se placer en position interstitielle ou se recombinaison dans un autre site vacant du réseau.
- Si  $T > 2E_d$ , l'atome éjecté peut alors entrer en collision avec un autre atome de la matrice qui à son tour pourra éjecter de la position d'équilibre d'autres atomes de la matrice générant ainsi des cascades de déplacements dans le matériau (voir Figure 21 (b)). La cascade générée ne s'arrêtera que lorsque l'énergie du dernier atome sera inférieure à l'énergie de seuil de déplacement.

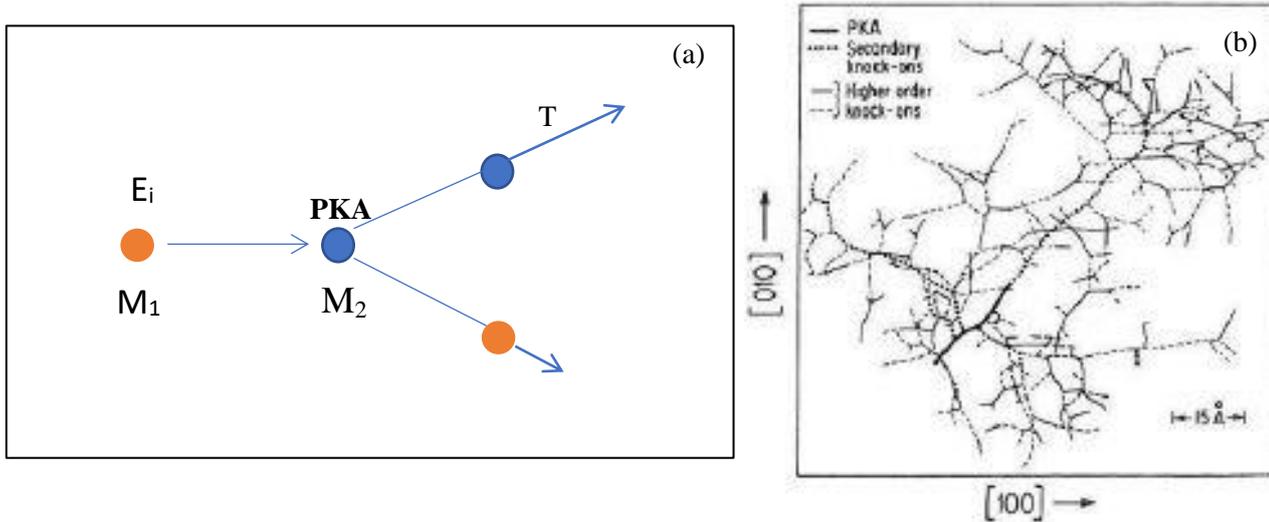


Figure 21 : (a) Schéma d'une collision élastique, (b) Structure d'une cascade de déplacement dans le fer créée avec un PKA de 5 keV <sup>[137]</sup>

La dynamique moléculaire a été beaucoup utilisée pour comprendre les évolutions des cascades de déplacements dans différents matériaux. L'évolution des cascades de déplacements dans le fer est similaire pour différentes énergies à 100 K. Dans une première phase où les collisions balistiques et les déplacements se multiplient, le nombre de lacunes et interstitiels croît jusqu'à ce que la phase de pointe thermique soit atteinte dans laquelle le matériau peut être considéré comme un liquide. Puis dans une deuxième phase (refroidissement et recombinaisons) ce nombre décroît pour atteindre une distribution stationnaire. Selon l'énergie de l'atome de recul l'état stationnaire sera atteint après 5 à 10 ps (voir Figure 22). Des défauts isolés et des amas de lacunes ou d'interstitiels sont générés dont la proportion peut varier en fonction de l'énergie des noyaux de recul et de la température. Au cours de l'implantation ces espèces peuvent diffuser et se recombinaison sur des pièges comme des dislocations, précipités, joints de grains. Ils peuvent également s'agglomérer pour former des amas de tailles plus importantes comme des boucles de dislocation ou des clusters de lacunes ou des cavités.

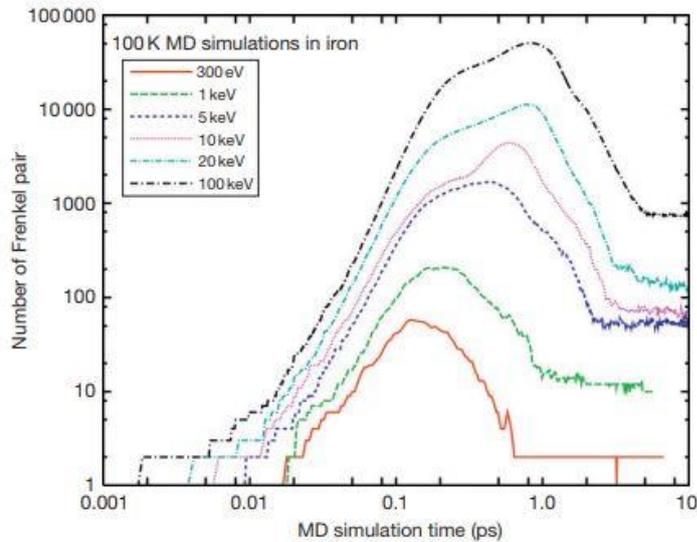


Figure 22 : Évolution temporelle calculée par dynamique moléculaire des défauts formés pendant des cascades de déplacement à différentes énergies dans le fer <sup>[138]</sup>

L'introduction de solutés Yttrium, Titane et Oxygène dans la matrice de fer va perturber les interactions des défauts dans la matrice. Leur présence va impacter les phénomènes de migration et d'agglomération des différents défauts générés pendant l'implantation. Les interactions entre les solutés implantés et les défauts lacunaires seront étudiées à l'aide de la spectroscopie d'annihilation des positons.

## II-2. Spectroscopie d'annihilation des positons

La spectroscopie d'annihilation des positons (PAS) est une technique non destructive qui permet de sonder les volumes libres dans les solides (i.e. les défauts lacunaires). Cette technique repose sur deux propriétés des positons, leur annihilation avec les électrons présents dans le matériau, et leur capacité à être piégés dans ces volumes libres. Les grandeurs physiques de l'annihilation des positons ainsi que les dispositifs expérimentaux seront décrits dans cette partie. Pour cette étude, il faut sonder des régions situées près de la surface. Les mesures ont donc été réalisées avec un accélérateur de positons lents couplé à un spectromètre d'élargissement Doppler au CEMHTI. Quelques mesures de temps de vie des positons ont été effectuées sur certains échantillons à Garching grâce à l'accélérateur de positons pulsés PLEPS installé sur le réacteur FRMII.

### II-2.1. Émission et interactions des positons

Paul DIRAC a prédit le positon noté  $e^+$ , l'antiparticule de l'électron en 1930 [139]. La mise en évidence expérimentale a eu lieu en 1932 par le physicien Anderson [140]. Il possède des propriétés similaires à celle de l'électron, excepté sa charge électrique qui est positive et son moment magnétique qui est de signe opposé. Le positon est stable dans le vide, à l'inverse lorsque le positon est dans la matière, il interagit avec un électron. La paire électron-positon peut s'annihiler conduisant à l'émission de deux ou trois photos gamma. L'énergie, le spin et la quantité de mouvement de la paire annihilée  $e^+/e^-$  sont conservés.

- Source de positons au CEMHTI

Les positons utilisés dans l'accélérateur du CEMHTI proviennent d'une source radioactive de  $^{22}\text{Na}$ . La désintégration du radio-isotope conduit à l'émission d'un positon (voir Figure 23). Ce type de source est choisie pour sa période de désintégration relativement longue et son rendement d'émission de positon élevé.

La période de désintégration radioactive de  $^{22}\text{Na}$  est de 2.6 ans. La désintégration du  $^{22}\text{Na}$  produit un positon dans 90.3 % des cas et l'émission quasi simultanée (3.7ps) d'un rayonnement gamma d'énergie 1.28 MeV lors de la désintégration du radioélément néon, ceci marque l'émission d'un positon.

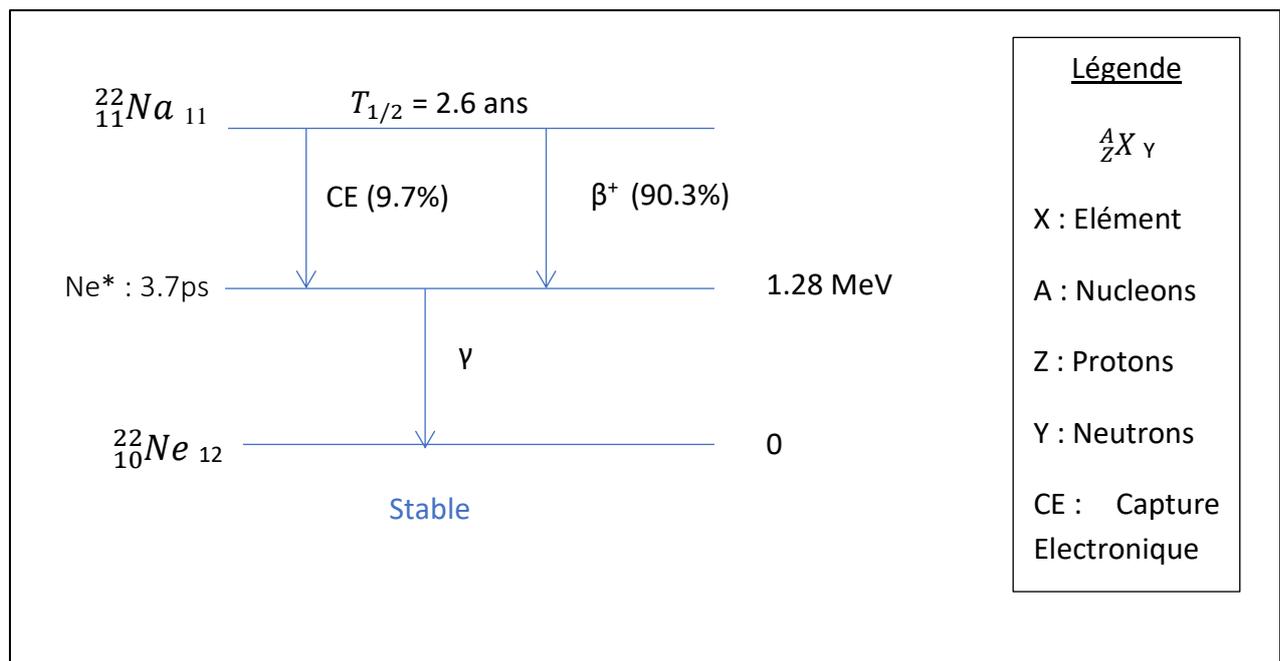


Figure 23 : Schéma de désintégration de  $^{22}\text{Na}$

## II-2.2. Implantation et diffusion des positons dans les solides

L'implantation des positons à des profondeurs contrôlées permet de mesurer des caractéristiques d'annihilation dans les premiers micromètres sous la surface. Une fois que le positon pénètre dans l'échantillon avec une énergie cinétique donnée, il perd rapidement son énergie par ionisation et excitation et finit par être thermalisé <sup>[141]</sup>. Lorsque le positon est en phase de ralentissement, la probabilité de diffusion élastique ou inélastique est très importante, tandis que son annihilation avec les électrons du milieu est faible. La probabilité d'annihilation ou de piégeage du positon dans un défaut devient non négligeable une fois qu'il est thermalisé.

## II-2.3. Diffusion et piégeage des positons

Lorsque le positon a perdu toute son énergie cinétique, il diffuse dans le réseau jusqu'à son annihilation ou son piégeage dans un défaut.

Lorsque le matériau est vierge de tout défaut, la longueur de diffusion intrinsèque du positon notée  $L^+$  correspond à la longueur de diffusion caractéristique du positon dans le réseau, et est donnée par la relation suivante <sup>[142]</sup> :

$$L^+ = \sqrt{\frac{D_+}{\lambda_L}}$$

Avec  $D_+$  coefficient de diffusion du positon

$\lambda_L$  taux d'annihilation du positon dans le réseau du matériau

En présence de défauts dans le matériau, la longueur de diffusion effective notée  $L^+_{eff}$  va être plus faible que  $L^+$ . La longueur de diffusion effective  $L^+_{eff}$  dépend du taux de piégeage des positons dans le défaut et donc de sa concentration dans le matériau. L'expression de la longueur de diffusion effective est la suivante :

$$L^+_{eff} = \sqrt{\frac{D_+}{\lambda_L + k_d}} \quad \text{avec } k_d = \mu_d c_d$$

$k_d$  le taux de piégeage du positon dans un type de piège. Le taux de piégeage dépend du coefficient de piégeage spécifique pour le piège  $d$   $\mu_d$  (exprimé en  $s^{-1}.cm^3$ ) et de la concentration en piège présente dans le matériau  $c_d$  (exprimée en  $cm^{-3}$ ).

Le coefficient de piégeage spécifique du piège  $d$   $\mu_d$  s'exprime de la manière suivante :

$$\mu_d = \frac{\mu_d^{at}}{N^{at}}$$

Où  $N^{at}$  est la densité atomique du matériau (exprimée en  $\text{at.cm}^{-3}$ ), dans le cas du fer  $N^{at} = 8.49 \cdot 10^{22} \text{at.cm}^{-3}$ . Le coefficient de piégeage spécifique atomique  $\mu_d^{at}$  exprimé en  $\text{s}^{-1} \cdot \text{at}$ .

Le coefficient de piégeage spécifique dans les métaux pour la monolacune est de l'ordre de  $10^{-14} - 10^{-15} \text{s}^{-1}$  et est indépendant de la température [143]. Pour la monolacune V dans le fer, le coefficient spécifique de piégeage a été déterminé  $\mu_v^{Fe} = 1.1 \pm 0.2 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$  [144]. Le coefficient de piégeage spécifique de la monolacune est de  $1.296 \cdot 10^{-8} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Le coefficient spécifique des clusters de lacunes  $V_n$  est proportionnel au nombre de monolacunes  $N$  présent dans le matériau [145]. Lorsque le volume libre du défaut augmente, le coefficient de piégeage spécifique augmente.

$$\mu_{vn}^{Fe} = n \times \mu_v^{Fe}$$

Les positons sont piégés dans des défauts lacunaires, l'énergie de liaison des positons avec ces défauts est de l'ordre de quelques eV, les pièges sont dits « profonds » lorsque le positon ne peut ressortir du piège et s'annihile donc dans celui-ci. Chaque type de défauts lacunaires  $V_i$  possède des caractéristiques d'annihilation des positons spécifiques.

Les défauts étendus comme les dislocations sont des pièges dits « peu profonds » ( $E_{\text{liaison}} < 0.1 \text{ eV}$ ) car un phénomène de dépiégeage peut avoir lieu. Ces pièges sont inopérants au-dessus d'une certaine température, les mesures en spectroscopie d'annihilation du positon à basse température permettent d'augmenter le taux de piégeage dans ces défauts [146].

#### II-2.4. Profil d'implantation des positons monoénergétiques

Dans ce travail, des positons monocinétiques générés par un accélérateur de positons lents ont été utilisés pour sonder les défauts près de la surface des échantillons. Le profil d'implantation des positons monoénergétiques est décrit par une fonction gaussienne dérivée sous la forme [147] (Figure 24):

$$P(z) = - \frac{d}{dz} \left( e^{-\left(\frac{z}{z_0}\right)^m} \right)$$

Avec  $z_0$  et  $m$  constante.

La profondeur d'arrêt moyenne des positons  $z_m$  (E) dépend du matériau selon l'équation suivante :

$$z_m = 0.886 z_0 \quad \text{et} \quad z_m = \frac{A}{\rho} E^n$$

$z_m$  profondeur moyenne d'arrêt des positons (exprimée en cm)

$\rho$  masse volumique du matériau (exprimée en  $\mu\text{g.cm}^{-3}$ )

$A, m, n$  constantes dépendant du matériau étudié ( $A$  est exprimée en  $\mu\text{g.cm}^{-3}.\text{keV}^{1.7}$ ) [148]

$E$  énergie des positons incidents (exprimée en keV)

Les valeurs des constantes utilisées sont données dans le tableau 11 [148] .

$A$ ( $\mu\text{g.cm}^{-3}.\text{keV}^{1.7}$ )	$m$	$n$
2.95	2	1.7

Tableau 11: Paramètres utilisés pour déterminer le profil d'implantation des positons monocinétique dans les solides

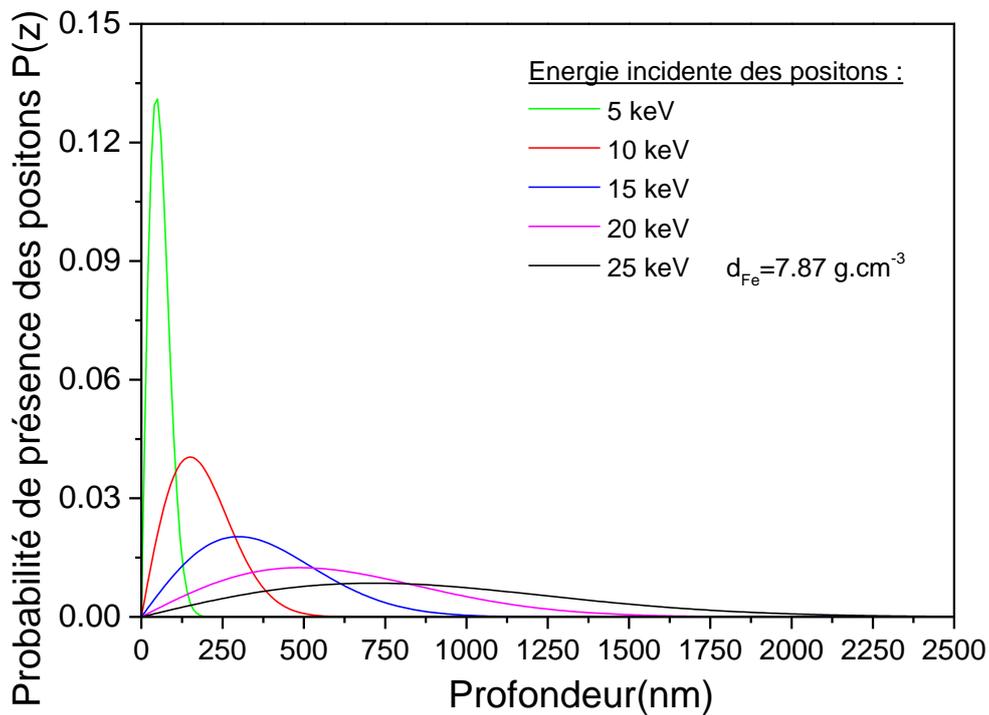


Figure 24: Profil d'implantation des positons dans le fer pour différentes énergies incidentes

Au CEMHTI, l'accélérateur de positons lents génère un faisceau de positons monoénergétique d'énergie comprise entre 0.5 et 25 keV. La profondeur d'implantation augmente avec l'énergie des positons. Le profil d'implantation des positons s'élargit lorsque l'énergie

incidente augmente avec une dégradation de la résolution en profondeur de la couche sondée. Les positons dans ce domaine d'énergie peuvent s'implanter sur une épaisseur comprise entre 1 nm et 2  $\mu\text{m}$ .

- Accélérateur de positons lents au CEMHTI

Les positons sont émis par une source  $^{22}\text{Na}$ . Le modérateur est une feuille mince de tungstène d'épaisseur de 3 micromètres, il est placé en sortie de la source. Une partie des positons émis pénètre dans le modérateur et sont thermalisés à sa surface puis réémis spontanément avec une énergie d'environ 3 eV (travail d'extraction du tungstène  $\Phi_+(W)$ ) dans une direction perpendiculaire à la surface du modérateur. Le rendement de modération du tungstène est d'environ  $3 \cdot 10^{-4}$ . Le faisceau continu de positons est alors guidé par champ magnétique et accéléré par champ électrique et atteint l'échantillon.

Avec ce type d'accélérateur qui fournit un faisceau continu de positons, les défauts sont caractérisés en utilisant la spectrométrie d'élargissement Doppler. L'accélérateur est donc couplé à un spectromètre d'élargissement Doppler constitué d'un spectromètre gamma qui sera décrit plus loin (voir II.3).

L'annihilation d'un positon avec un électron correspond à une conversion spontanée d'une paire  $e^+/e^-$  avec émission d'un rayonnement électromagnétique.

Le processus d'annihilation d'une paire électron/positon conserve l'énergie, le spin et la quantité de mouvement de la paire. L'annihilation s'accompagne toujours de l'émission de rayonnement électromagnétique gamma. Le nombre de photons gamma émis dépend de l'état de spin de la paire  $e^+/e^-$ .

- Modes d'annihilation

Le positon est une particule chargée positivement, il est sensible aux variations locales de potentiel coulombien dans les solides. Dans un cristal, le positon peut s'annihiler à partir d'états délocalisés dans le réseau ou à partir d'états localisés dans des défauts.

Le type d'annihilation de la paire  $e^+/e^-$  dépend fortement de l'état de spin de la paire  $e^+/e^-$ . Dans les métaux, le processus dominant d'annihilation est celui avec émission de 2 photons  $\gamma$ . Cependant près de la surface ou dans des volumes libres de grandes tailles, les positons peuvent se lier à un électron formant ainsi un positronium. Celui-ci s'annihile en émettant deux ou trois photons gamma selon l'état de spin de la paire  $S=0$  ou  $S=1$  respectivement.

## II-2.5. États d'annihilation dans la matière

Les positons peuvent s'annihiler librement avec les électrons à partir d'un état délocalisé ou au contraire très localisé, notamment dans des défauts de type lacunaire.

- États délocalisés

Dans un cristal sans défaut, le positon est soumis à un potentiel périodique. Sa fonction d'onde est de type Bloch et est décrite de la manière suivante :

$$\Psi(r) = e^{ikr} u_k(r)$$

Avec  $u_k(r)$  fonction de la périodicité du réseau cristallin

Le positon étant une particule chargée positivement, il est repoussé par les noyaux chargés positivement du réseau cristallin. La probabilité de présence du positon sera maximale dans les régions interstitielles. Les caractéristiques d'annihilation à l'état délocalisé représentent finalement l'annihilation du positon dans le réseau en l'absence de piège à positon.

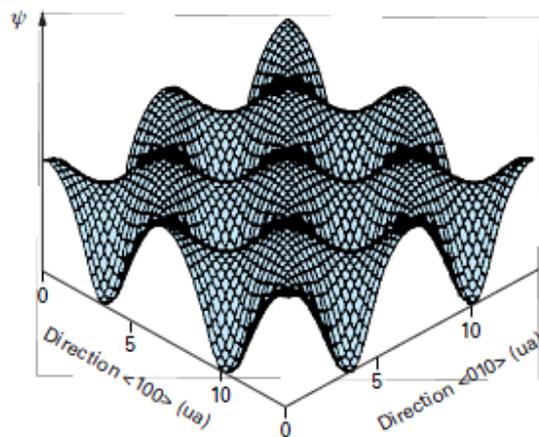


Figure 25 : Représentation de la fonction d'onde d'un positon libre dans les états de Bloch dans le nickel [150]

- États localisés

Dans un matériau ou des défauts (piège à positons) sont présents, il va exister des déficits en noyaux. Ces volumes libres se comportent comme des centres attractifs à positons. Le positon trouve dans ces volumes libres des états d'énergies (densité de charges positives) plus faibles que dans le réseau et il sera donc piégé dans ceux-ci.

Les lacunes, clusters de lacunes et les dislocations sont des défauts avec différents volumes libres où le positon pourra se piéger.

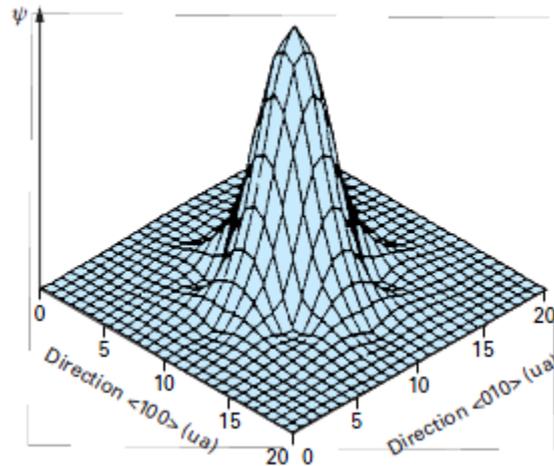


Figure 26 : Positon libre dans un état localisé dans une lacune dans le nickel [150]

Deux types de caractéristiques d'annihilation peuvent être utilisées pour étudier les défauts dans les solides sont la distribution des temps de vie du positon et la distribution de l'énergie des deux rayonnements gamma émis lors de l'annihilation des positons avec un électron du milieu. La première est mesurée par spectrométrie de temps de vie du positon, la deuxième par la spectroscopie d'élargissement Doppler. Dans la suite nous décrirons en détail cette technique qui a été largement mise en oeuvre au cours de cette thèse.

### II-3. Spectroscopie d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation

La spectrométrie d'élargissement Doppler consiste à mesurer l'élargissement en énergie de la raie d'annihilation à 511 keV dû à l'effet Doppler (voir Figure 27). Cette technique permet d'obtenir des informations sur la présence et la nature des défauts dans l'échantillon.

#### II-3.1. Principe

L'annihilation d'une paire  $e^+/e^-$  de quantité de mouvement  $\vec{P}$  s'accompagne de l'émission caractéristique de deux photons gamma d'énergie  $511 \text{ keV} \pm \Delta E$  avec un angle d'émission de  $180^\circ \pm \Delta\theta$  dans l'échantillon (voir Figure 27).

L'élargissement Doppler  $\Delta E$  de la raie d'annihilation à 511 keV et la déviation angulaire sont reliés à la quantité de mouvement  $\vec{P}$  par les relations suivantes :

$$\Delta E = \frac{cP_L}{2} \quad \text{et} \quad \theta = \frac{P_T}{m_0c}$$

Avec  $P_L$  la composante longitudinale de la quantité de mouvement de la paire  $e^+/e^-$

$P_T$  la composante transversale de la quantité de mouvement de la paire  $e^+/e^-$

La spectroscopie d'élargissement Doppler consiste à mesurer l'élargissement de la raie d'annihilation à 511 keV grâce à la variation d'énergie  $\Delta E$ .

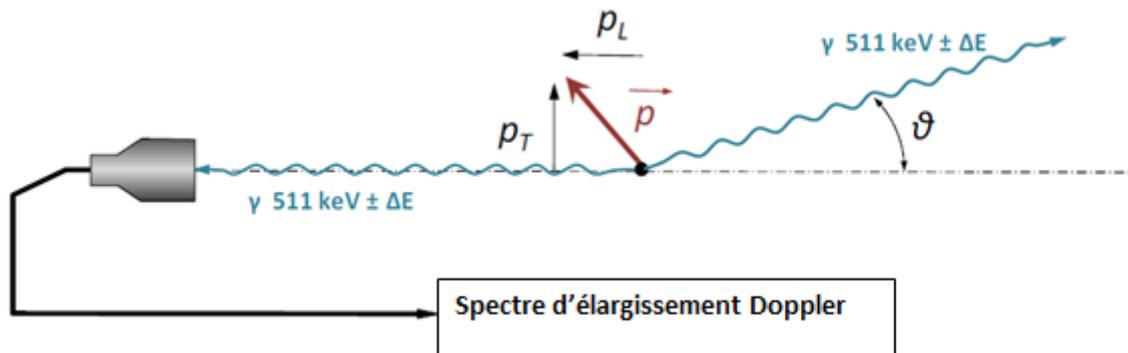


Figure 27 : Schéma d'acquisition d'un spectre d'élargissement Doppler

Elle permet d'accéder à la distribution des moments des paires électron/positon qui s'annihilent.

### II-3.2. Soustraction du bruit de fond dans les spectres Doppler

Au CEMHTI la mesure de l'élargissement Doppler est réalisée avec un spectromètre gamma utilisant un détecteur Germanium avec une résolution de 1.24 keV à 514 keV. Le détecteur Germanium est refroidi en permanence à l'azote liquide et porté sous tension à 3500 V.

Un exemple de spectre d'élargissement Doppler mesuré sur un échantillon de fer vierge est reporté sur la figure suivante. Il est constitué par le nombre de gamma qui ont été détectés par canal. Sachant qu'un canal correspond à un certain domaine d'énergie, le nombre de gammas peut être tracé en fonction de leur énergie. Le spectre présente un pic d'annihilation centré sur 511 keV et superposé à un bruit de fond dissymétrique. En général, un spectre Doppler compte au minimum  $1.10^6$  impulsions.

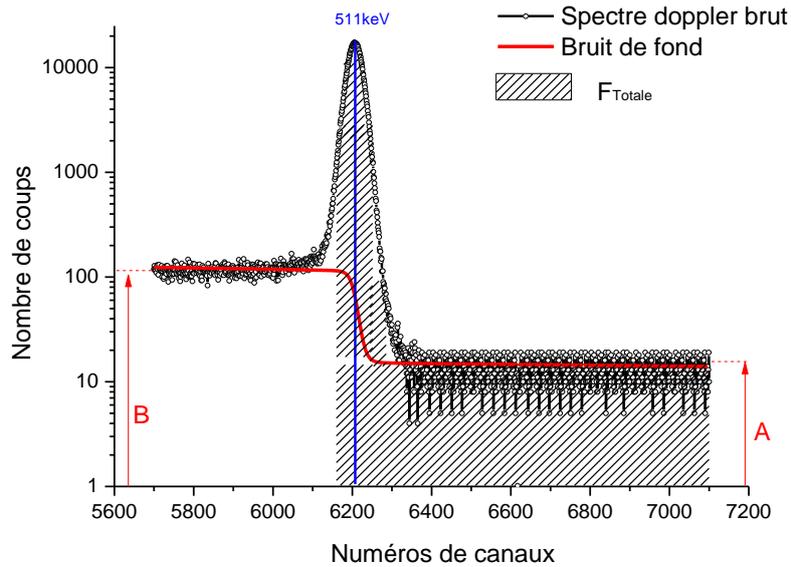


Figure 28 : Spectre brut d'élargissement Doppler d'un échantillon de fer vierge

Le bruit de fond est essentiellement dû au comptage des photons produits par diffusion Compton des photons gamma d'annihilation de 511 keV. Il est nécessaire de soustraire le bruit de fond et de déconvoluer les spectres Doppler pour obtenir la distribution en énergies des paires e+/e- qui s'annihilent dans le solide.

Le bruit de fond s'exprime de la manière suivante :

$$BF(E) = A + (B - A) \frac{F(E)}{F_{totale}}$$

Avec BF (E) Bruit de fond à l'énergie E

A Moyenne du bruit de fond à droite du pic

B Moyenne du bruit de fond à gauche du pic

F(E) Aire du spectre comprise entre l'énergie E et l'extrémité de droite du spectre

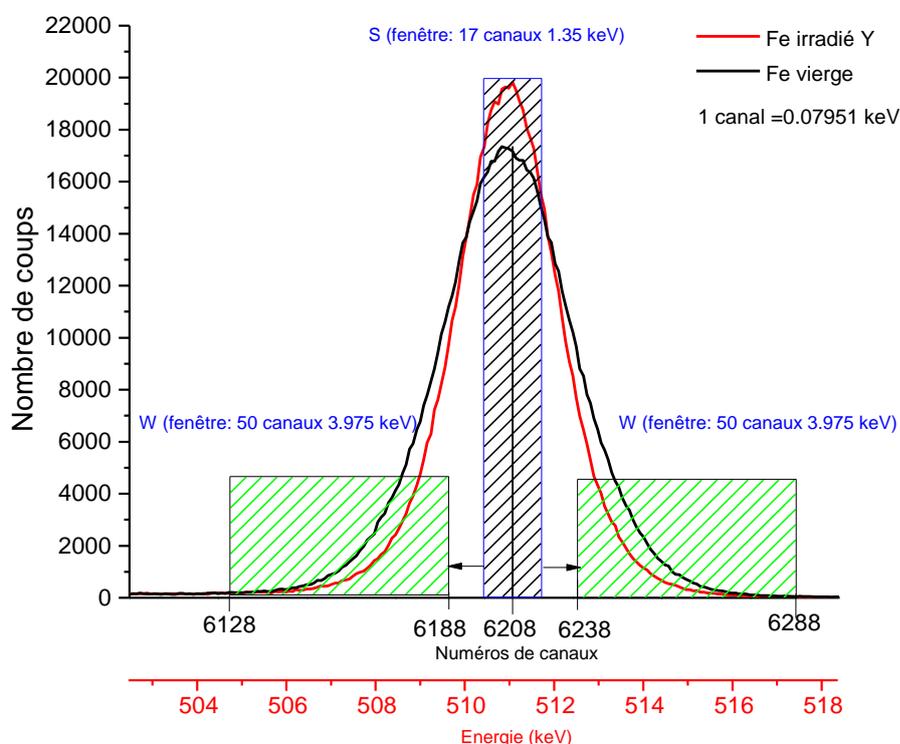
F<sub>totale</sub> Aire totale du spectre

La calibration en énergie du spectromètre est de 0.0795 keV par canal. Le spectre est en général sauvegardé sur le domaine d'énergie compris entre 471 keV et 583 keV. Les valeurs du bruit de fond à gauche et à droite sont calculées en moyennant le nombre d'impulsions sur une fenêtre définie. La taille de la fenêtre est de 250 canaux à gauche et à droite du centroïde.

- **Paramètres de forme de la raie d'annihilation**

Après soustraction du bruit de fond, nous obtenons un pic d'annihilation symétrique centré sur 511 keV, le phénomène d'élargissement Doppler peut être observé, il est illustré dans la figure 29. Les spectres d'élargissement Doppler sont caractérisés par deux paramètres notés S et W.

La figure 29 représente des spectres Doppler obtenus après soustraction du bruit de fond, la courbe noire correspond à la mesure dans un échantillon de fer vierge et donc les caractéristiques d'annihilation dans le réseau du fer. La courbe rouge a été mesurée dans un échantillon de fer implanté Yttrium à 1.2 MeV dans lequel des défauts lacunaires ont été générés.



**Figure 29 : Spectre d'élargissement Doppler obtenu après soustraction du bruit de fond et positionnement des fenêtres du détecteur pour la mesure de S et W**

Nous pouvons constater que le pic d'annihilation devient plus étroit lorsque les positons s'annihilent piégés dans des défauts lacunaires. Afin de quantifier les évolutions des spectres en fonction de la microstructure du matériau, deux paramètres de forme sont extraits des spectres.

S représente la fraction d'annihilation des positons avec les électrons de faibles moments cinétiques ce qui correspond essentiellement à des électrons de valence, il est représenté par la fraction de l'aire du spectre située autour du centroïde.

W représente la fraction d'annihilation des positons avec les électrons de forts moments cinétiques, qui sont essentiellement des électrons de cœur. Le paramètre W correspond à la fraction des aires situées dans des domaines d'énergie  $\gamma$  à gauche et à droite du centroïde. Les fenêtres utilisées pour le calcul de W sont choisies suffisamment éloignées du centroïde de manière à limiter l'annihilation des positons avec les électrons de valence au minimum et à limiter l'effet du bruit de fond.

Les fenêtres utilisées au CEMHTI sont choisies pour maximiser les variations des paramètres S et W. L'intervalle d'énergie autour du centroïde est  $[0 - |2.45| \times 10^{-3} m_0 c^2]$  pour S et ceux utilisés pour le calcul de W sont sur les ailes du pic d'annihilation dans les régions  $[|9.63| - |24.84| \times 10^{-3} m_0 c^2]$ . Ces fenêtres correspondent aux rapports de nombres d'impulsions dans ces intervalles divisés par le nombre d'impulsions total dans le pic d'annihilation.

Les paramètres S et W sont évalués grâce aux relations suivantes :

$$S = \frac{N(-E_s; E_s)}{N_{total}} \text{ et } W = W_{droite} + W_{gauche} = \frac{N(-E_{Wg}; E_{Wg}) + N(-E_{Wd}; E_{Wd})}{N_{total}}$$

La présence de défauts lacunaires dans le matériau provoque une augmentation du paramètre S et une diminution du paramètre W.

### II-3.3. Caractéristiques d'annihilation S et W

Lorsque les positons s'annihilent dans une distribution de pièges i, les valeurs mesurées de S et W sont les sommes des contributions de chaque type de piège possédant des caractéristiques propres à chaque défaut notée  $S_i$  et  $W_i$  pondérée par la fraction d'annihilation  $f_i$  dans chaque type de piège.

$$S = \sum_i f_i S_i \text{ et } W = \sum_i f_i W_i \text{ avec } \sum_i f_i = 1$$

Plusieurs contributions peuvent modifier le comportement de S et W :

- Les caractéristiques d'annihilation S et W dépendent de l'environnement chimique vu par le positon lors de son annihilation
- Le piégeage des positons dans des défauts étendus (ligne de dislocations, boucles de dislocations) et dans des précipités

➤ Interprétation des caractéristiques d'annihilation S et W

Grâce à l'utilisation d'un faisceau de positons lents, les caractéristiques d'annihilation sont mesurées à différentes énergies. S et W peuvent donc être exprimés en fonction de l'énergie incidente du faisceau de positons.

Les variations de S(E) et W(E) mettent en évidence des changements de caractéristiques d'annihilation indirectement liés à la profondeur d'implantation des positons dans le matériau. La représentation de la fraction d'annihilation des positons avec les électrons de faible moment en fonction de la fraction d'annihilation avec les électrons de forts moments nous donne des informations relatives aux états d'annihilation dans le matériau. La présence de défauts lacunaires dans le solide perturbe la densité électronique locale, en effet dans ces défauts lacunaires la densité des électrons de cœur est très faible par rapport à la densité des électrons de valence, ceci va induire une augmentation du paramètre S et une diminution du paramètre W.

L'interprétation des spectres d'élargissement Doppler s'appuie sur la représentation de S et W en fonction de l'énergie des positons (S(E) et W(E)), et sur S en fonction de W. Grâce à cette représentation graphique, il est possible de mettre en évidence que les états d'annihilation sont similaires s'ils sont alignés sur une droite, et qu'uniquement la concentration des défauts associés à ces états d'annihilation change. En effet lorsque les annihilations se produisent à partir de deux états différents 1 et 2, par exemple dans le réseau et dans des défauts lacunaires. Pour une concentration donnée de pièges, les caractéristiques d'annihilation s'expriment avec la relation suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} S = f_1 S_1 + f_2 S_2 \\ W = f_1 W_1 + f_2 W_2 \end{array} \right.$$

avec  $f_1 + f_2 = 1$

Où  $f_1$  et  $f_2$  sont les fractions d'annihilation dans l'état 1 et dans l'état 2.

En éliminant  $f_1$  et  $f_2$  du système d'équations, on obtient les relations suivantes :

$$S = S_1 + \frac{S_2 - S_1}{W_1 - W_2} (W_1 - W)$$

Il est intéressant de noter que le tracé des points S (W) décrit alors un segment de droite qui a pour pente  $x = \frac{S_2 - S_1}{W_1 - W_2}$ . Celle-ci dépend donc de la nature des pièges présents dans la couche sondée par les positons.

La Figure 30 représente les valeurs relatives des caractéristiques S et W calculées pour différents défauts lacunaires dans le silicium<sup>[151]</sup> : la monolacune V<sub>1</sub>, la bilacune V<sub>2</sub> et les

clusters  $V_n$  avec  $n = 1-5$ . Les segments de droite reliant les points SW caractéristiques de ces défauts aux caractéristiques d'annihilation dans le réseau (notées dans cette référence  $S_b$  et  $W_b$ ) sont aussi tracés.

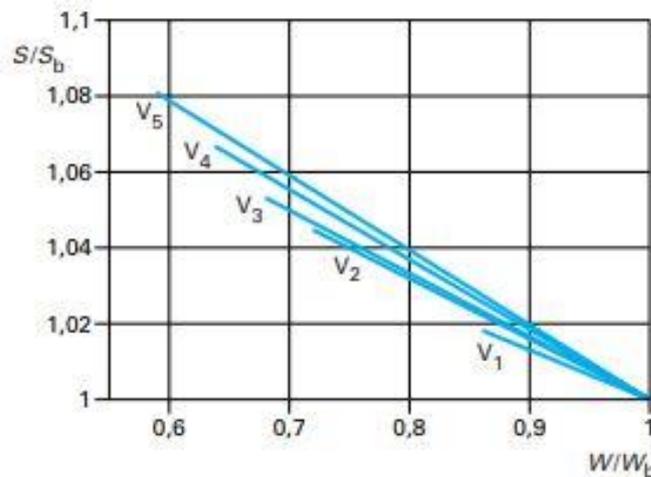


Figure 30 : Évolution des paramètres  $S(W)$  en fonction de la taille des défauts lacunaires dans le silicium [151]

Ainsi lorsque les points expérimentaux SW sont alignés sur la droite relative aux défauts  $V_1$ , cela signifie que la monolacune de silicium est détectée. La position du point SW sur cette droite est directement liée à la concentration de monolacunes. Celle-ci augmente quand le point SW se rapproche du point  $V_1$ . Lorsque les points expérimentaux s'écartent de cette droite et tendent vers des valeurs de  $S$  plus élevées et des valeurs de  $W$  plus faibles nous pouvons en conclure que la nature du défaut détecté change. On peut remarquer également que la pente de la droite augmente quand le volume libre du défaut détecté augmente ( $V_1$  à  $V_5$ ).

- Piégeage dans les précipités

Les positons peuvent également être sensibles à la présence de précipités dans la matrice sondée, le piégeage des positons dans les précipités est défini par leur affinité chimique avec le précipité notée  $A^+$ .

Les positons ne détecteront les précipités que si l'affinité des positons pour les précipités est supérieure à celle de la matrice. Ainsi si l'on définit  $\Delta A^+$  comme la différence des valeurs absolues des affinités des positons pour les précipités et pour la matrice c'est à dire :

$$\Delta A^+ = |A_{Précipité}^+| - |A_{Matrice}^+|$$

Lorsque la différence  $\Delta A^+$  est positive, le piégeage du positon dans le précipité sera possible si le précipité est de dimension suffisante.

Le rayon minimum du précipité  $r_c$  pour que le positon puisse se piéger s'exprime de la manière suivante <sup>[152]</sup> :

$$r_c = \frac{0.31}{\sqrt{\Delta A^+}}$$

Où  $r_c$  est exprimé en nm et  $\Delta A^+$  exprimé en eV.

Typiquement l'affinité des positons pour Fe = -3.84 eV ; Y : -5.31 eV ; Ti : -4.06 eV <sup>[153]</sup>.

	$\Delta A^+$ (eV)	$r_c$ (nm)	$V_c$ (nm <sup>3</sup> )
Titane	0.22	0.6609222	1.2
Yttrium	1.47	0.2556837	0.07

**Tableau 12: Rayon critique des précipités d'yttrium et de titane dans le fer**

En considérant le volume atomique de l'yttrium qui est de 0.024 nm<sup>3</sup>, les précipités détectables par les positons doivent être composés de 3 atomes d'Yttrium au minimum.

#### II-3.4. Profil des défauts en fonction de la profondeur

L'utilisation d'un faisceau de positons lents monoénergétiques présente l'avantage de pouvoir mesurer les caractéristiques d'annihilation S et W en fonction de l'énergie E et donc d'accéder à des informations en fonction de la profondeur. Néanmoins, la relation entre la profondeur sondée et l'énergie des positons n'est pas une fonction simple. Elle dépend des profils d'implantation des positons pour une énergie donnée (voir Figure 24) et de la diffusion des positons thermalisés avant leur annihilation.

Pour accéder aux profils en profondeur, les caractéristiques d'annihilation (appelées aussi fractions d'annihilation ou paramètres) S et W en fonction de l'énergie sont analysées grâce à un logiciel d'ajustement et de modélisation des données expérimentales : le logiciel VEPFIT <sup>[154]</sup>.

Le logiciel nous permet de décrire l'échantillon en un modèle de structure d'empilement de couches homogènes, et d'obtenir des profondeurs associées à des caractéristiques d'annihilation. Le logiciel prend en compte le profil d'implantation et de diffusion des positons pour une énergie donnée.

Les valeurs de S et de W pour une énergie donnée s'expriment de la manière suivante :

$$S(E) = \sum_{j=1}^n f_j(E)S_j + f_{\text{surface}}(E)S_{\text{surface}}$$

$$W(E) = \sum_{j=1}^n f_j(E)W_j + f_{\text{surface}}(E)W_{\text{surface}}$$

Avec

$f_j(E)$  fraction de positons s'annihilant dans la couche j

$S_j$  et  $W_j$  caractéristiques d'annihilation dans la couche j

$f_{\text{surface}}$  fraction de positons s'annihilant à la surface

$S_{\text{surface}}$  et  $W_{\text{surface}}$  caractéristiques d'annihilation à la surface

L'ajustement des courbes expérimentales  $S(E)$ ,  $W(E)$ ,  $S(W)$  par le logiciel VEPFIT permet d'obtenir pour chaque couche la longueur de diffusion effective des positons  $L_j^+$ , l'épaisseur de la couche  $LB_j$ , les caractéristiques d'annihilation associées  $S_j$  et  $W_j$ .

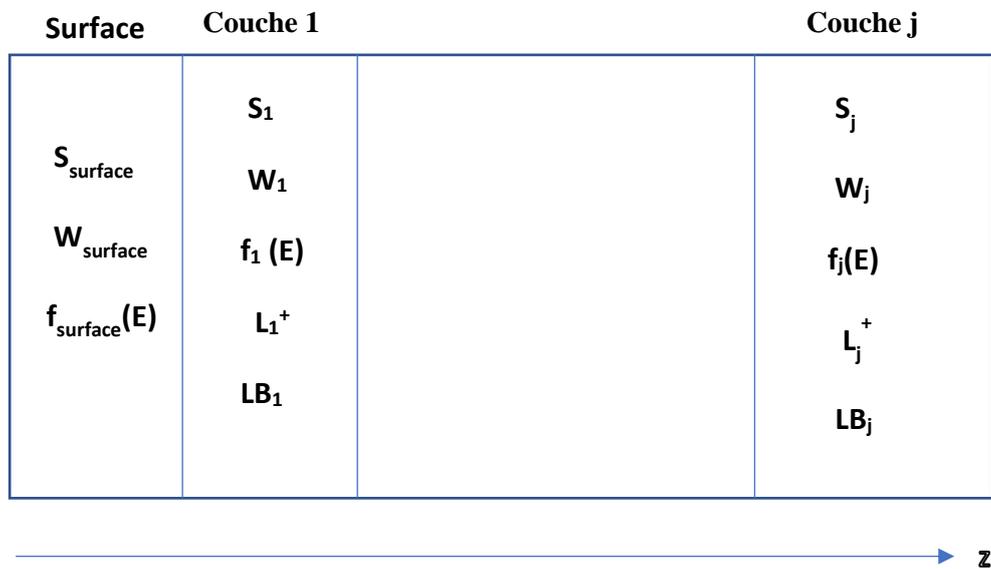


Figure 31 : Représentation schématique d'un modèle VEPFIT

Tous les paramètres décrits dans la Figure 31 sont des variables du logiciel VEPFIT. L'objectif de l'ajustement via le logiciel est de minimiser l'écart entre les données théoriques générées par le logiciel et les valeurs expérimentales. Au vu du nombre de variables dans le système, une solution unique n'existe pas, il est nécessaire d'avoir un point de vue critique sur la

pertinence des résultats des ajustements. Il est nécessaire de fixer certains paramètres comme les paramètres de la matrice qui sont connus via des mesures d'échantillons de matrice vierge pour lequel un modèle à 1 couche s'applique (voir Figure 32). Le modèle en profondeur issu des ajustements décrit une tendance globale des changements de caractéristiques d'annihilation, les petites variations étant très difficiles à discriminer.

La Figure 32 montre la variation  $S(E)$  mesurée sur un échantillon vierge de fer.  $S$  est élevée à faible énergie, puis décroît lentement quand l'énergie augmente. Dans cet échantillon la concentration de défaut est faible et la diffusion des positons est importante. Ainsi un positon d'énergie cinétique 12 keV peut revenir vers la surface et s'annihiler avec les caractéristiques de la surface. Cette variation  $S(E)$  peut être fittée avec un modèle à une couche homogène pour laquelle les valeurs de  $S$  et  $W$  sont proches de celles obtenues à l'énergie maximale et qui présente une longueur de diffusion effective de 156 nm.

$$S_{\text{vierge}} = 0.357 \text{ et } W_{\text{vierge}} = 0.111$$

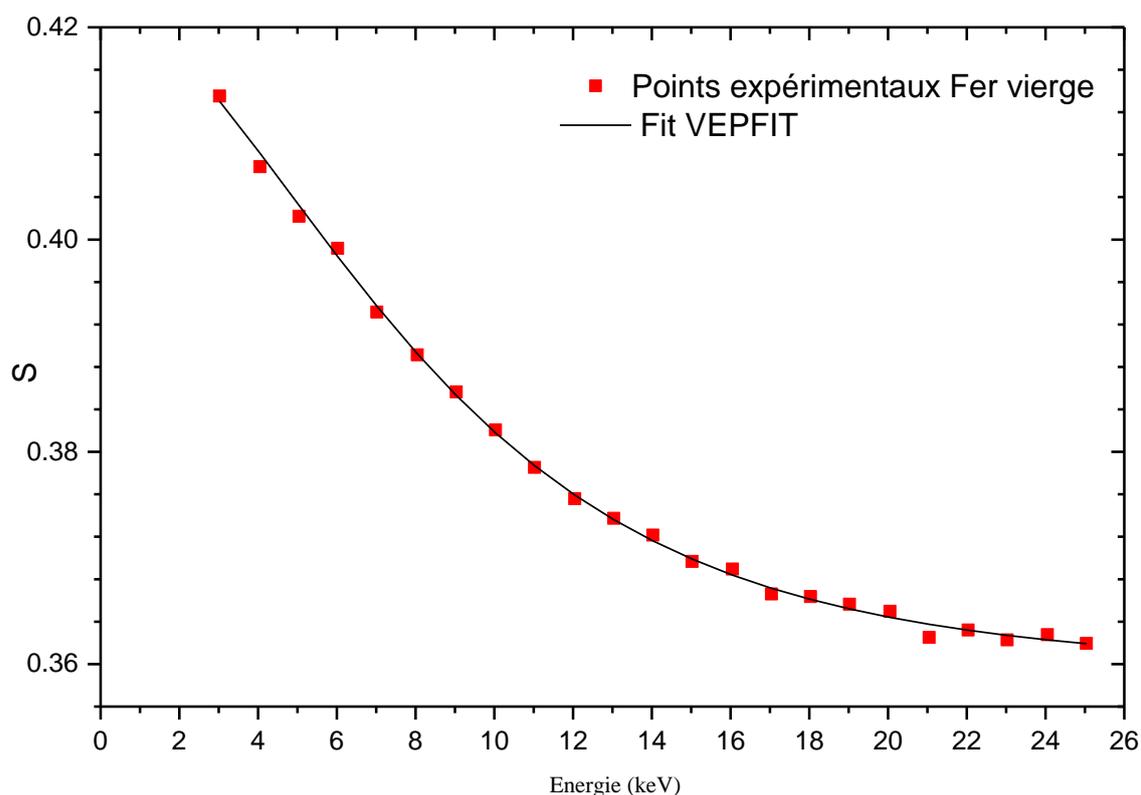


Figure 32 : Mesure expérimentale ajustée avec le logiciel VEPFIT

Nous verrons dans la suite que la distribution en profondeur de l'endommagement dans les échantillons implantés est plus compliquée que le cas présenté ci-dessus. En effet il sera nécessaire de prendre en compte jusqu'à 4 couches homogènes, portant le nombre de

paramètres d'ajustement à 17. Nous avons dû mettre en place une méthodologie spécifique pour réaliser ces ajustements en nous appuyant sur des hypothèses physiques issues des mesures.

- Modèle de piégeage à un piège profond

Dans cette partie, le modèle de piégeage des positons dans un seul piège profond est présenté. Le modèle est décrit par le schéma suivant :

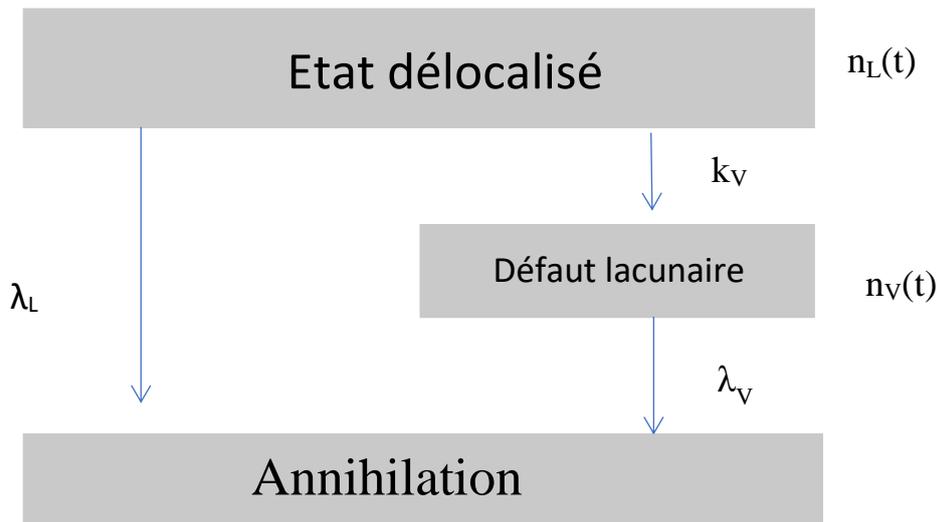


Figure 33 : Schéma d'un modèle à un piège profond pour les positons

$n_L(t)$  correspond à la population de positons dans le réseau à l'instant  $t$ ,  $n_V(t)$  correspond à la population de positons dans un défaut lacunaire à l'instant  $t$ .  $\lambda_L$  est le taux d'annihilation du positon dans le réseau du matériau,  $\lambda_V$  le taux d'annihilation du positon dans le défaut lacunaire et  $k_V$  le taux de piégeage du positon dans ce défaut lacunaire.

Le bilan des positons dans chaque état à l'instant  $t$  s'exprime selon le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{dn_L(t)}{dt} + (\lambda_L + k_V)n_L(t) = 0$$

$$\frac{dn_V(t)}{dt} + \lambda_V n_V(t) = k_V n_L(t)$$

Les conditions initiales du système supposent que les positons ne s'annihilent pas pendant le phénomène de thermalisation <sup>[155]</sup>

$$n_L(t = 0) = n_0$$

$$n_V(t = 0) = 0$$

Où  $n_0$  est la population de positons à l'instant  $t=0$  dans le réseau.

Les équations deviennent :

$$n_L(t) = n_0 e^{-(\lambda_L + k_V)t}$$

$$n_V(t) = n_0 \frac{k_V}{\lambda_L - \lambda_V + K_V} (e^{-\lambda_V t} - e^{-(\lambda_L + k_V)t})$$

La population totale de positons dans l'échantillon correspond à la population dans le réseau à l'instant  $t$  et à la population piégée dans un défaut lacunaire à l'instant  $t$  :

$$n(t) = n_L(t) + n_V(t)$$

L'expression de la fraction d'annihilation des positons qui s'annihilent dans le réseau ou dans un défaut lacunaire s'exprime selon les deux expressions suivantes :

$$f_L = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + k_V}$$

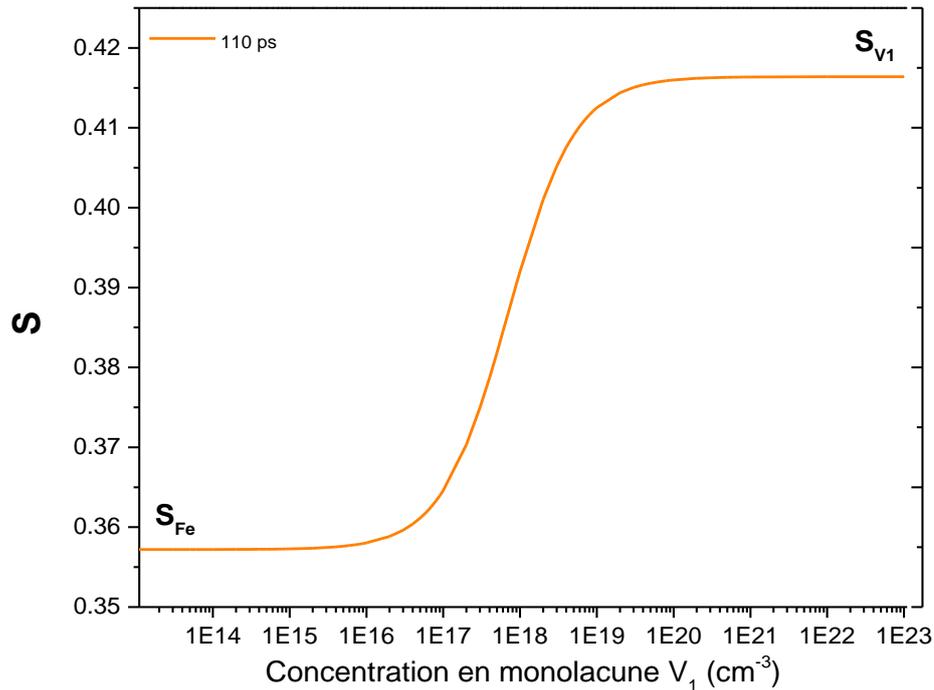
$$f_V = \frac{k_V}{\lambda_L + k_V}$$

Grâce à l'expression de la fraction d'annihilation des positons dans chacun des états, on peut remonter aux expressions des caractéristiques d'annihilation  $S$  et  $W$  :

$$S = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + \mu_V C_V} S_L + \frac{\mu_V C_V}{\lambda_L + \mu_V C_V} S_V$$

$$W = \frac{\lambda_L}{\lambda_L + \mu_V C_V} W_L + \frac{\mu_V C_V}{\lambda_L + \mu_V C_V} W_V$$

Dans le cas d'un échantillon de fer vierge sans défaut, les caractéristiques d'annihilation dans le réseau de fer ( $S_{Fe}$ ,  $W_{Fe}$ ) sont égales à (0.3572 ; 0.11130)<sup>[156]</sup>. Les caractéristiques d'annihilation de la monolacune pure ( $S_V$ ,  $W_V$ ) dans le fer restent à déterminer. Nous considérons ici les valeurs attribuées à la monolacune décorée extraites des mesures réalisées sur un alliage 316L alloy irradié avec des ions He de 1.5 MeV à la fluence de  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  <sup>[167]</sup> c'est-à-dire (0.41644, 0.07053). Le taux d'annihilation des positons dans le réseau du fer  $\lambda_{Fe} = 1/\tau_{Fe}$  est déterminé par spectroscopie de temps de vie du positon dans le fer  $\tau_{Fe} \sim 106\text{-}110$  ps <sup>[157]</sup>. Le coefficient de piégeage spécifique de la monolacune  $\mu_V$  est de  $1.296 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figure 34 : Variation du paramètre S en fonction de la concentration en monolacune de fer calculé à l'aide d'un modèle à un seul piège profond**

La Figure 34 représente l'allure théorique du paramètre S en fonction de la concentration en monolacunes de fer. La spectroscopie d'élargissement Doppler sera sensible pour une concentration en monolacunes comprise entre  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  et  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  pour un taux d'annihilation déterminé avec un temps de vie du réseau de 110 ps. Nous pouvons remarquer que ces concentrations sont du même ordre de grandeur (soit 0.118 appm à 1180 appm) que celles des solutés implantés (voir Tableau 10). Cela indique que la détection de complexes défauts-solutés devrait être possible.

## II-4. Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

Lors de cette thèse, la spectrométrie de masse des ions secondaires a été utilisée pour suivre l'évolution des profils de concentration des solutés dans la matrice de fer en fonction de différentes températures de recuit après implantation.

L'analyseur ionique (*IMS7f*, *CAMECA*) du laboratoire du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC) de Versailles a été utilisé pendant cette thèse. Les performances de l'analyseur ionique permettent d'obtenir une très bonne sensibilité ainsi qu'une bonne résolution en profondeur.

La sensibilité est de l'ordre du ppm massique pour la plupart des éléments du tableau périodique. La haute résolution en masse de la technique permet de séparer deux éléments avec une masse quasi similaire mais avec une différence  $M/\Delta M$  pouvant atteindre 10000.

Le principe de la technique sera rappelé. Les conditions expérimentales utilisées pendant les mesures seront détaillées dans la suite de cette partie. Les calibrations et les méthodes de quantification seront expliquées.

### II-4.1. Principe de la technique SIMS

Le principe du SIMS consiste à abraser progressivement la surface d'un échantillon afin d'analyser les espèces présentes, pulvérisées sous forme d'ions secondaires, c'est donc une méthode d'analyse destructive. Le bombardement s'effectue avec des ions primaires qui sont de nature  $\text{Cs}^+$  ou  $\text{O}_2^+$ . La nature de l'ion incident est choisie en fonction de l'espèce à analyser dans le matériau (Tableau 13). Les ions secondaires émis de l'échantillon constituent l'information recherchée.

H																		He																											
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac																																											
<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

$\text{O}_2^+$  Primary  
 Positive Secondary  
  $\text{Cs}^+$  Primary  
 Negative Secondary

Tableau 13 : Tableau périodique avec choix de l'ion primaire

Les ions primaires provoquent des collisions sur la surface et sous la surface de l'échantillon. Cela conduit à l'émission de différentes entités : des électrons secondaires, des particules neutres, des ions secondaires positifs ou négatifs caractéristiques de l'échantillon analysé. Les ions secondaires issus de l'abrasion sont filtrés selon leur rapport masse sur charge puis collectés afin d'établir un profil de concentration des différents éléments dans le matériau en fonction de la profondeur.

L'interaction du faisceau primaire avec l'échantillon se traduit par une cascade de collisions sur une profondeur de quelques nanomètres. Cette cascade de collisions fournit l'énergie nécessaire conduisant à l'implantation des ions primaires et à la pulvérisation de l'échantillon (voir Figure 35). Le profil en profondeur est obtenu en abrasant les différentes couches atomiques de l'échantillon.

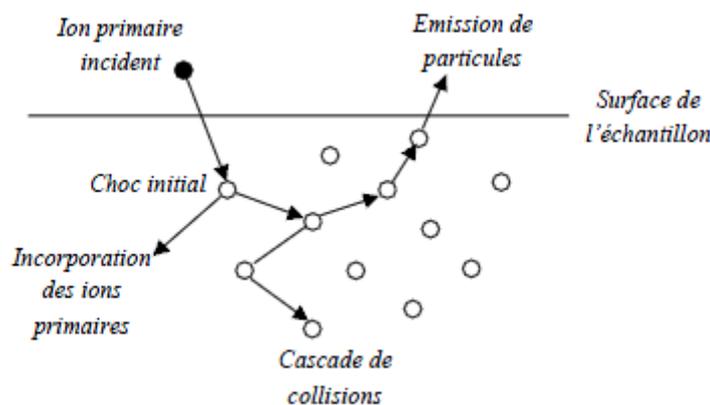


Figure 35 : Schéma général du mixage collisionnel

Les collisions induites par le faisceau incident conduisent à former une couche d'extrême surface mixée. Cette surface « mixée » est érodée au fur et à mesure de l'analyse. Les atomes impactés peuvent être repoussés vers l'extérieur ou insérés plus profondément dans l'échantillon.

- Description de l'analyseur ionique

L'analyseur ionique IMS 7f CAMECA du GEMaC est un analyseur de dernière génération. Il est de type secteur magnétique et possède une haute résolution en masse avec un rapport  $M/\Delta M$  d'environ 10000, ainsi qu'une basse limite de détection qui dépend de la nature des éléments recherchés et peut atteindre la valeur de  $1.10^{14}$  at.cm<sup>3</sup>.

Cet analyseur est de type dynamique, les ions incidents vont abraiser plus que la première couche atomique contrairement à un analyseur statique, le contrôle de la forme du cratère permet d'obtenir une bonne résolution en profondeur<sup>[158]</sup>. L'analyseur est combiné avec deux types de sources d'ions : Cs<sup>+</sup> et O<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Sa résolution latérale est d'environ 3 µm, la résolution en profondeur est de 2 nm.

### ➤ Sources d'ions primaires

Le bombardement de l'échantillon par les ions primaires entraîne une érosion lente de l'échantillon. Les ions secondaires émis proviennent au maximum des trois premières couches atomiques sous la surface.

#### • Source Oxygène

Une source duoplasmatron d'oxygène peut produire des ions  $O_2^+$ . Du dioxygène est inséré avec une basse pression dans la cathode. La cathode et une anode sont soumises à une tension électrique, qui génère un arc qui ionise le gaz sous forme de plasma. Grâce à la différence de pression entre le duoplasmatron et la chambre du canon à ions, une partie du plasma sort par des fentes de sortie, et se retrouve dans la chambre du canon à ions sous forme d' $O_2^+$ . Le faisceau d'ions moléculaire  $O_2^+$  est accéléré à une certaine énergie. L'énergie des ions primaires joue un rôle sur le profil en profondeur, une énergie trop importante peut générer des cascades de collisions isotropes et provoquer un élargissement du profil en profondeur et donc une dégradation de la résolution en profondeur.

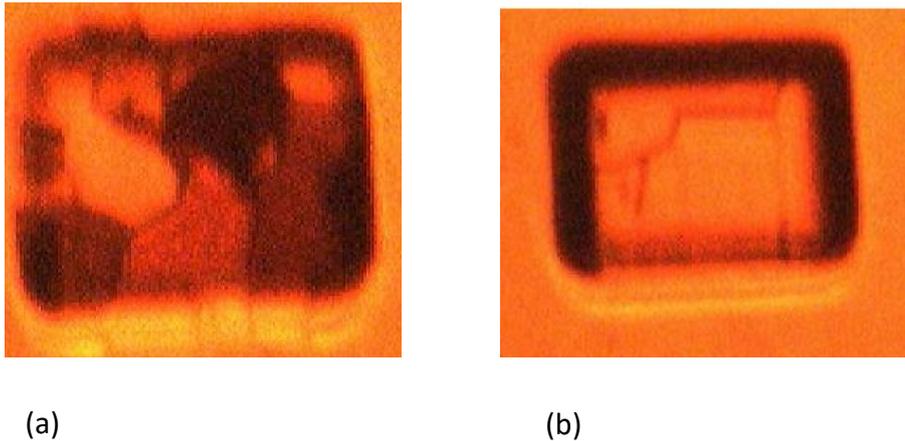
#### • Source Césium

Avec la source de césium, le rendement d'émission des ions secondaires négatifs est important. Les ions césium sont générés à partir de chromate de césium ( $Cs_2CrO_4$ ) qui est chauffé à 400 °C, le chromate à l'état de vapeur rentre en contact avec une plaque de tungstène chauffée à 1000 °C portée sous tension. La vapeur de césium est ionisée en ions  $Cs^+$  puis les ions sont soumis à un champ électrique et envoyés vers la chambre du canon à ions où le faisceau est mis en forme et accéléré vers la cible.

### ➤ Soufflage d'oxygène

Pendant le bombardement d'ions primaires, une topographie de surface se développe rapidement dans le cas des métaux polycristallins due à une érosion non homogène de la surface de l'échantillon à cause de la différence d'orientation des grains. Les ions secondaires émis proviennent de profondeurs différentes et cela conduit à une dégradation de la résolution en profondeur.

Une méthode pour pallier à ce problème consiste à souffler de l'oxygène directement sur la surface du cratère de l'échantillon analysé. Cela évite la pulvérisation différentielle <sup>[159]</sup>. L'oxydation locale de la surface de l'échantillon permet d'éviter la formation d'une rugosité de surface au cours de l'analyse (voir Figure 36). L'oxygène oxyde la surface puis la liaison métal-oxyde sera cassée au cours de la pulvérisation. Le taux d'ionisation des espèces abrasées est légèrement plus élevé avec le soufflage d'oxygène. La pression en oxygène soufflée est de l'ordre de  $10^{-6}$  mbar, une amélioration de la résolution en profondeur peut être observée.



**Figure 36 : (a) Image d'un fond de cratère sans soufflage d'oxygène, (b) image de fond de cratère avec soufflage d'oxygène**

Sur la Figure 36, nous pouvons remarquer la différence de topographie (le contraste représente la variation de la topographie) pour une mesure effectuée avec soufflage d'oxygène (à droite) et une mesure faite sans soufflage d'oxygène (à gauche). La mesure effectuée avec soufflage montre un fond de cratère très plat par rapport la mesure réalisée sans soufflage d'oxygène. Il faut noter que nous ne pouvons pas utiliser cette méthode lors de la mesure d'un profil d'oxygène dans les échantillons implantés oxygène.

➤ Profil en profondeur

La résolution en profondeur correspond à une bonne séparation des atomes à une profondeur donnée de l'échantillon.

Elle dépend de plusieurs facteurs :

- le niveau du bruit de fond
- la pénétration du faisceau d'ions primaires dans l'échantillon
- la profondeur de l'analyse
- uniformité de l'abrasion de l'échantillon

Le bombardement du faisceau d'ions primaires peut causer une abrasion non uniforme du cratère et dégrader la résolution en profondeur. Dans les matériaux polycristallins, les grains possèdent des orientations différentes, ils sont donc exposés à un angle différent du faisceau d'ions. Le développement d'une microrugosité est observé sur les mesures des profils d'yttrium. Le soufflage d'oxygène pour ce type de profil a été choisi.

### ➤ Rendement d'ionisation

Des ions secondaires positifs et négatifs peuvent être formés à la suite du bombardement du faisceau primaire. Le rendement d'ionisation des ions secondaires est dépendant de la nature chimique de l'échantillon de l'énergie et de l'angle d'incidence des ions primaires. La présence de l'oxygène et du césium à la surface améliore le rendement d'ionisation. L'oxygène est reconnu pour améliorer le rendement d'ionisation des ions secondaires positifs alors que les ions Cs<sup>+</sup> favorisent l'émission d'ions secondaires négatifs.

### ➤ Analyse grain par grain

L'analyseur ionique IMS7f possède une fonctionnalité nommée « Mode Checkerboard »<sup>[160]</sup>. Le principe est toujours d'acquérir un profil en profondeur, mais avec des informations supplémentaires. Un jeu d'image ionique est enregistré au fur et à mesure de l'acquisition du profil en profondeur (voir Figure 37). Les images ioniques représentent le signal des espèces chimiques choisies pour l'analyse dans le cratère à l'instant t. Les dimensions de ces images sont de 128x128 pixels. Ce mode permet d'obtenir le profil de l'élément en fonction de chaque grain présent dans le cratère. Il est possible d'ajuster des fenêtres de sélection afin de sélectionner le signal issu de zones choisies, par exemple des grains différents. Une image ionique est représentée sur la Figure 37 pour le signal de l'ion O<sup>16</sup> obtenu sur un échantillon de fer implanté O 650 keV à la profondeur d'implantation d'environ 500 nm par bombardement avec des ions Cs<sup>+</sup> « Mode Checkerboard ». Nous pouvons constater que le signal d'oxygène n'est pas homogène, en particulier des pixels (en rouge) présentant un fort signal peuvent être distingués. Ces petites zones correspondent à des nodules d'oxydes identifiées en MEB/EDX qui ont été introduites pendant le polissage. Pour la mesure des profils d'oxygène, nous avons utilisé systématiquement ce « Mode Checkerboard » pour éviter le signal d'oxygène lié à ces nodules de contamination. Ces nodules n'ont été observés que dans le cas des échantillons GoodFellow.

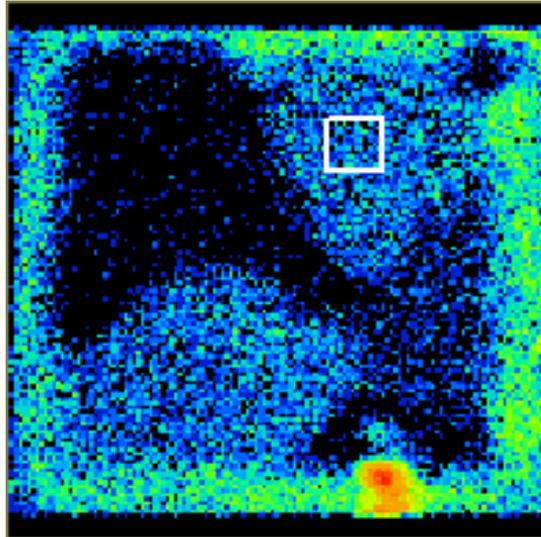


Figure 37 : Image ionique checkerboard, analyse d' $^{16}\text{O}$  avec une fenêtre de sélection sur un grain acquis avec un bombardement de  $\text{Cs}^+$

Pour déterminer une concentration exacte de l'élément analysé, il est nécessaire d'avoir un échantillon étalon avec une concentration connue qui servira à calibrer le signal des ions mesurés.

#### II-4.2 Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales d'analyses utilisées sont détaillées ci-dessous et également résumées dans le Tableau 14.

##### ➤ Source d'ions primaires

Pour l'analyse d'un profil d'yttrium, et de titane, la source  $\text{O}_2^+$  est sélectionnée pour obtenir un rendement d'ionisation élevée. Les profils d'yttrium et de titane sont mesurés sous soufflage d'oxygène. Le courant primaire d'ions  $\text{O}_2^+$  est de 300 nA et l'énergie incidente de 5 keV. Le faisceau est orienté avec un angle de  $46.2^\circ$  par rapport à l'échantillon, la taille du cratère est de  $150 \times 150 \mu\text{m}$ . Les ions secondaires émis sont de polarité positive, l'échantillon est polarisé sous une tension positive de 5 kV. Le signal des ions secondaires est récolté sur un cercle de diamètre  $33 \mu\text{m}$  situé au centre du cratère.

La source  $\text{Cs}^+$  est utilisée pour mesurer les profils d'oxygène. Le courant primaire pour la source  $\text{Cs}^+$  est de 40 nA et l'énergie incidente de 15 keV. Le faisceau est orienté avec un angle de  $23.6^\circ$  par rapport à l'échantillon. La taille du cratère est de  $150 \times 150 \mu\text{m}$ . Les ions secondaires émis sont de polarité négative, l'échantillon est donc polarisé sous une tension négative de 5kV pour la collecte des ions secondaires. Lorsque nous utilisons ce type de mesure, nous faisons l'acquisition en mode « checkerboard ». Nous pouvons obtenir les profils de concentration sur l'ensemble du cratère (voir Figure 37). Dans le cas de la mesure d'un profil d'oxygène dans un échantillon, nous effectuons une pré-abrasion de 20 nm afin d'éliminer la couche d'oxyde native du fer.

➤ Interférence de masse

Des interférences de masses peuvent venir perturber la mesure d'un échantillon. Cela se produit lorsque deux ions possèdent le même rapport masse/charge. Les oxydes de fer peuvent être des interférences de masse lorsqu'on bombarde l'échantillon avec un faisceau d' $O_2^+$  pour mesurer le profil en profondeur de l'yttrium. Un exemple d'interférence de masse pour la mesure du profil de l'yttrium est indiqué ci-dessous:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Masse de } ^{89}\text{Y} : 88.9058 \\ \text{Masse de } ^{57}\text{Fe}^{16}\text{O}_2 : 56.9354 + 15.9949 \times 2 = 88.9252 \end{array} \right\} M/\Delta M \sim 4600$$

Il faudra donc une résolution du spectromètre de masse suffisante pour séparer l'interférence de masse de  $^{57}\text{Fe}^{16}\text{O}_2$  de l' $^{89}\text{Y}$ . Cela est possible avec la résolution  $M/\Delta M = 5000$ .

Nous avons réalisé des mesures SIMS sur au minimum deux cratères à des emplacements différents pour chaque échantillon analysé. Avec le mode checkerboard, deux cratères peuvent représenter jusque dix profils exploitables (grain à grain). Pour quantifier l'oxygène présent dans nos échantillons, nous utilisons les conditions décrites dans le Tableau 14 avec l'ion primaire  $Cs^+$  grâce au mode checkerboard (décrit dans II.4.1 *Analyse grain à grain*). Tandis que pour l'yttrium et le titane nous utilisons le mode « classique » avec l'ion primaire  $O_2^+$  et les conditions décrites dans le Tableau 14.

Ions primaires	Énergie Ion primaire (keV)	Courant faisceau primaire (nA)	Tension échantillon (kV)	Taille des cratères ( $\mu\text{m}$ )	Zone analysée ( $\mu\text{m}$ )	M/ $\Delta$ M
$O_2^+$	5	300	5	150*150	33	5000
$Cs^+$	15	40	-5	150*150	150*150	400

Tableau 14 : Conditions expérimentales des analyses SIMS détaillées selon l'ion incident

### II-4.3 Calibration en profondeur et en concentration

Un traitement des données brutes est nécessaire pour convertir l'intensité du signal en concentration et le temps de pulvérisation en profondeur (voir Figure 38 ).

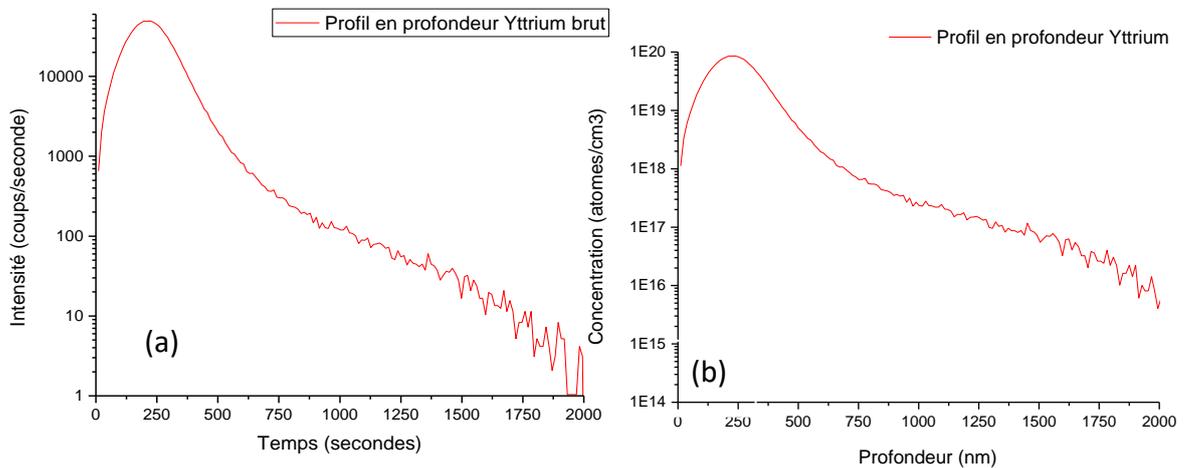


Figure 38 : (a) Profil d'yttrium brut, (b) Profil quantifié en profondeur et en concentration d'yttrium

Les conversions en profondeur s'effectuent grâce à la mesure de la profondeur du fond de cratère à la fin de l'analyse à l'aide d'un profilomètre. Dans le cas de l'utilisation du mode checkerboard il faut tenir compte de la rugosité du fond de cratère et calibrer la profondeur pour chaque grain. Pour un profil mesuré avec soufflage d'oxygène, la calibration en profondeur ne tient compte que de la profondeur moyenne mesurée après analyse. La profondeur finale du cratère peut être reliée au temps de pulvérisation de la mesure, nous obtenons alors une vitesse d'abrasion qui permet de convertir le temps en profondeur.

La vitesse de pulvérisation  $v$  (en  $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ ) est définie par la relation suivante :

$$v = \frac{P}{t_{total}}$$

Avec  $P$  la profondeur du cratère en nanomètre et  $t_{total}$  le temps total de l'acquisition SIMS en secondes.

La vitesse d'abrasion est supposée constante tout au long de l'analyse d'un même cratère dans le cas d'un soufflage d'oxygène à la surface. Si l'on se place dans le cas d'une mesure sans soufflage d'oxygène, nous mesurons la profondeur de chaque grain présent dans le cratère (voir Figure 39) afin de déterminer la vitesse d'abrasion et de pouvoir quantifier nos profils grain à grain en profondeur. Les données obtenues sont extraites à partir du logiciel Dektak. L'échelle de couleur est arbitraire, chaque couleur correspond à une profondeur différente.

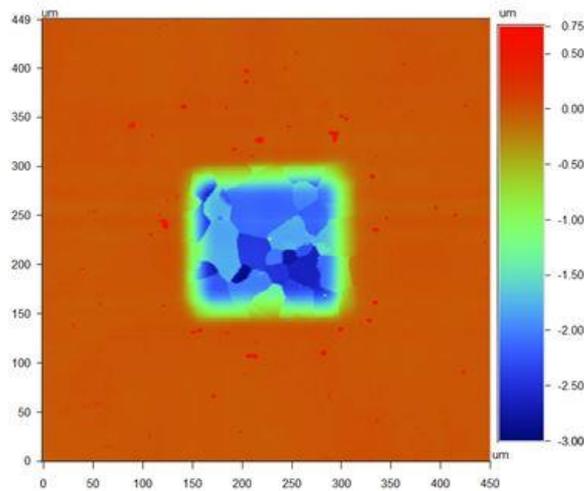


Figure 39 : Cartographie en profondeur d'un cratère après mesure grain à grain

Afin de pouvoir convertir l'intensité des signaux mesurés en concentration, il est nécessaire de mesurer le signal de l'élément recherché sur un ou plusieurs échantillons références implantés avec des fluences connues de cet élément. Nous utilisons la méthode du *Facteur de Sensibilité Relatif* (RSF) qui permet de déterminer une constante d'étalonnage proportionnelle à l'intensité du signal mesuré. Pour chaque campagne de mesure, un RSF est défini. Il est déterminé à partir d'échantillons tels qu'implantés (non recuit).

Pour calibrer en concentration les profils d'oxygène et d'yttrium, nous avons utilisé comme échantillon référence un échantillon co-implanté avec des ions yttrium avec une fluence de  $2.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> et une énergie de 1.2 MeV et des ions oxygène de fluence  $2.7.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> et d'énergie 285 keV. Nous avons fait l'hypothèse que l'oxygène ne migre pas dans la matrice de fer et est bloqué par la présence d'yttrium et des défauts induits par son implantation. Nous n'avons pas observé de variation des signaux d'oxygène au cours du temps de stockage de l'échantillon.

➤ Facteur de sensibilité relatif (RSF)

Le facteur de sensibilité relatif convertit l'intensité des ions secondaires (coups/s) en concentration (at/cm<sup>3</sup>)

$$\rho_i = RSF \frac{I_i}{I_m} [161]$$

Avec  $\rho_i$  correspondant à la concentration de l'espèce i en atome/cm<sup>3</sup>

$I_i$  correspondant à l'intensité mesurée de l'espèce i

$I_m$  correspondant à l'intensité mesurée pour un élément de la matrice

Le RSF s'obtient grâce à la relation suivante <sup>[161]</sup> :

$$RSF = \frac{\Phi \cdot I_m}{v \cdot \int_a^b I_i dz}$$

Où  $\Phi$  représente la fluence implantée de l'espèce i en atomes/cm<sup>2</sup>

$I_m$  représente l'intensité du signal mesuré de la matrice (l'ion secondaire Fe<sup>56</sup> a été choisi)

$v$  la vitesse d'abrasion (nm.s<sup>-1</sup>)

$\int_a^b I_i dz$  correspondant à l'aire de l'intensité mesurée de l'espèce i dans l'échantillon référence intégrée entre le temps a et le temps b.

Il y a deux prérequis au calcul du RSF, il faut que la fluence implantée soit exacte et que le taux de pulvérisation lors de la mesure soit uniforme. L'utilisation du RSF pour nos échantillons références suppose que la dose implantée reste inchangée dans le matériau après implantation. Les valeurs du RSF obtenues pour le signal d'yttrium implanté avec une fluence de 2.10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup> dans le fer sont reportées dans le Tableau 15 . On remarque une bonne homogénéité des vitesses d'abrasions et des constantes RSF, ce qui montre une bonne reproductibilité des mesures et une réponse identique de la matrice lors de l'analyse SIMS en mode secondaire positif.

	Cratère 1	Cratère 2	Cratère 3	Moyenne
$v$ (nm.s <sup>-1</sup> )	1.07	1.02	1.04	1.04±0.03
RSF (x10 <sup>22</sup> at.cm <sup>-3</sup> )	7.77	7.35	7.67	7.60±0.15

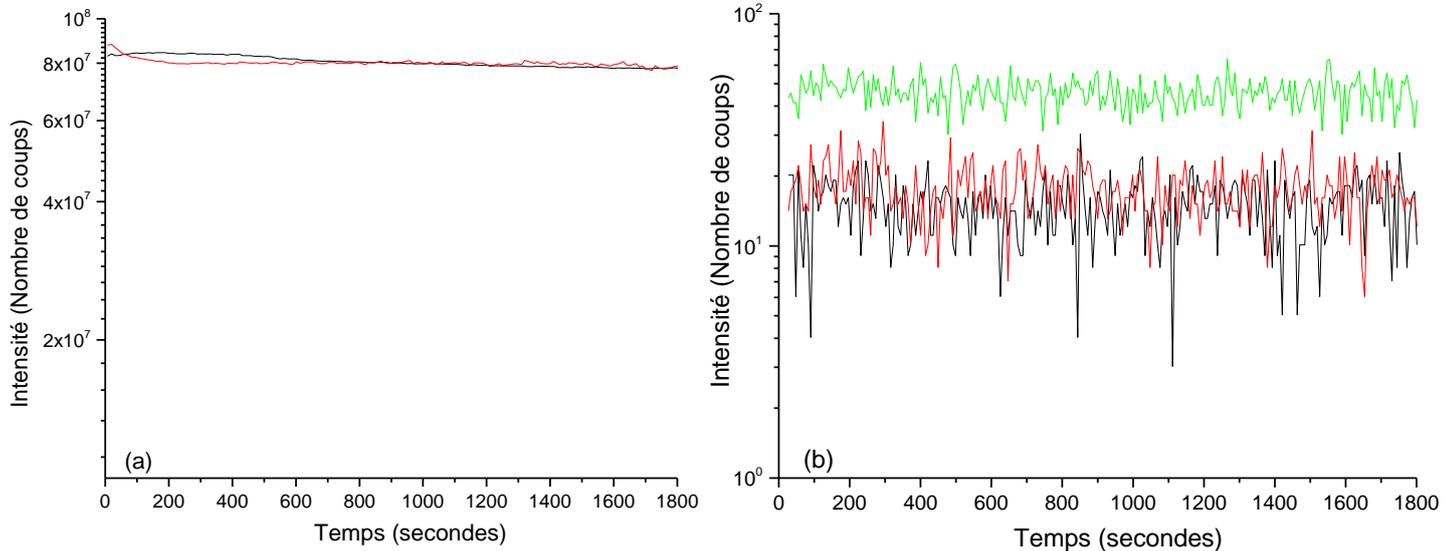
**Tableau 15 : Vitesses d'abrasion et RSF de l'yttrium obtenus sous soufflage d'oxygène lors d'une séance SIMS sur différentes zones de l'échantillon (cratère) sur la référence co-implantée yttrium (2.10<sup>15</sup>at.cm<sup>-2</sup>) et oxygène (2.7 10<sup>15</sup>at.cm<sup>-2</sup>)**

➤ Signal de la matrice de fer

L'analyse en mode secondaire positif fournit un signal de matrice stable d'environ 8.5x10<sup>7</sup>coups/s tout au long de la mesure et reproductible entre les différents cratères (voir Figure 40 (a)), car le fer est très émissif sous le bombardement de O<sub>2</sub><sup>+</sup> qui va former spontanément des espèces Fe<sup>+</sup>.

Lorsque nous cherchons à déterminer le profil de concentration de l'oxygène implanté, la surface de l'échantillon est bombardée avec un faisceau de césium. L'affinité électronique du fer est de l'ordre de 0.15eV <sup>[162]</sup> ce qui est très faible, le signal de la matrice est donc très peu intense (voir Figure 40 (b)). L'intensité du signal de fer n'est pas reproductible et est très

bruitée. En revanche, le signal de l'oxygène sera intense car l'affinité électronique de l'oxygène est élevée (1.46 eV <sup>[163]</sup>) dans le mode secondaire négatif.



**Figure 40: Comparaison des signaux de matrice de fer (a) en mode secondaire positif, (b) en mode secondaire négatif**

Du fait de la non-reproductibilité du signal de la matrice lors de la mesure en mode secondaire négatif, nous ne pouvons pas utiliser le facteur RSF car la dispersion des valeurs des constantes d'étalonnages est très importante d'un grain à un autre (voir *Analyse grain à grain*).

Nous avons fait le choix de quantifier la concentration en oxygène dans nos échantillons via un facteur de sensibilité absolu, ce facteur permet de s'affranchir du signal de la matrice. Les conditions expérimentales des mesures entre l'échantillon référence « *as-implanted* » et les échantillons implantés puis recuits sont rigoureusement identiques, ce qui nous autorise à utiliser ce facteur. L'intensité du signal de matrice est considérée comme étant une constante égale à un coup.

Le facteur de sensibilité absolu est défini grâce à la relation suivante :

$$ASF = \frac{\Phi * 1}{\int_a^b I_i dz. v}$$

Ou  $\Phi$  représente la fluence implantée de l'espèce i en atomes/cm<sup>2</sup>

$v$  la vitesse d'abrasion (nm.s<sup>-1</sup>)

$\int_a^b I_i dz$  correspond à l'aire de l'intensité mesurée de l'espèce i dans l'échantillon référence entre le temps a et le temps b

La concentration de l'espèce  $i$  est définie par la relation suivante :

$$\rho_i = ASF I_i$$

Où ASF représente le facteur de sensibilité absolu et  $I_i$  l'intensité de l'espèce  $i$

	Grain 1	Grain 2	Grain 3	Moyenne
RSF ( $\times 10^{18}$ at.cm <sup>-3</sup> )	4.27	2.39	3.5	3.38 ± 1
ASF ( $\times 10^{16}$ at.cm <sup>-3</sup> )	5.35	5.55	6.02	5.64 ± 0.3

**Tableau 16 : Comparaison de la dispersion entre le facteur RSF et ASF lors de la mesure de trois grains dans un cratère sur un échantillon référence co-implanté yttrium ( $2.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>) et oxygène ( $2.7 \cdot 10^{15}$ at/cm<sup>2</sup>)**

Le Tableau 16 montre la différence de dispersion entre le facteur RSF qui tient compte du signal de la matrice non reproductible et le facteur ASF qui permet de s'affranchir des effets de matrice lors de la mesure en mode secondaire négatif. Nous pouvons remarquer que la dispersion des facteurs RSF est importante alors que celle sur le facteur ASF reste acceptable.

## II-5 Spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS : Extended X-ray Absorption Fine Structure) est une technique non destructive qui permet de déterminer l'environnement local d'un élément notamment les distances interatomiques, la nature et le nombre de voisins ainsi que ces propriétés électroniques. Cette méthode a été utilisée pendant cette thèse pour caractériser l'environnement chimique des atomes d'yttrium implantés dans le fer.

### II-5.1 Principe de la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption X est basée sur la mesure du coefficient d'absorption  $\mu$  qui correspond à la probabilité qu'un faisceau de photons X monochromatique soit absorbé par un milieu. Un spectre XAS consiste à mesurer la variation du signal d'absorption en fonction de l'énergie autour d'un seuil d'absorption, le choix du seuil dépend de l'atome à sonder dans le matériau <sup>[165]</sup>.

L'effet photoélectrique est le mécanisme majoritaire d'absorption des rayons X, il peut être décrit selon la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

Avec  $\mu$  : coefficient d'absorption linéaire ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $x$  : la profondeur de l'échantillon analysée

$I_0$  : Intensité du faisceau de rayons X incident

$I$  : Intensité du faisceau transmis après avoir traversé l'échantillon

L'absorption d'un photon X d'énergie  $E=h\nu$  par l'atome absorbant provoque l'éjection d'un électron de cœur (photoélectron) vers un état de vide continuum (voir Figure 41 (a)), lorsque l'énergie incidente  $E$  est supérieure à l'énergie de liaison d'un électron de cœur  $E_0$ . L'atome devient alors excité. Le balayage en énergie  $E$  est réalisé autour du seuil d'absorption de l'atome à sonder. Lorsque  $E < E_0$ , la transition d'un électron de cœur est impossible, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone.

Le photoélectron éjecté possède une énergie cinétique  $E_c = E - E_0$  avec  $E_0$  l'énergie de liaison de l'électron et  $E$  l'énergie du photon X. Le photoélectron peut être associé à une onde électronique (de vecteur d'onde  $k$ ), l'onde va se propager à partir de l'atome absorbeur et va interagir avec les nuages électroniques des atomes voisins. L'onde va être rétrodiffusée par le nuage électronique de l'atome voisin vers l'atome absorbeur.

Lorsque l'atome doit se désexciter pour devenir stable à nouveau, il peut y parvenir par deux processus (Figure 41 (b)) :

- Comblement de l'électron éjecté par un électron provenant d'une couche externe et émission d'un photon d'énergie correspondante (processus radiatif : Fluorescence) voir Figure 41 b..
- Un électron d'une couche externe vient remplacer l'électron de la couche interne avec émission d'un autre électron d'une couche externe (désexcitation: processus Auger) voir Figure 41 b.

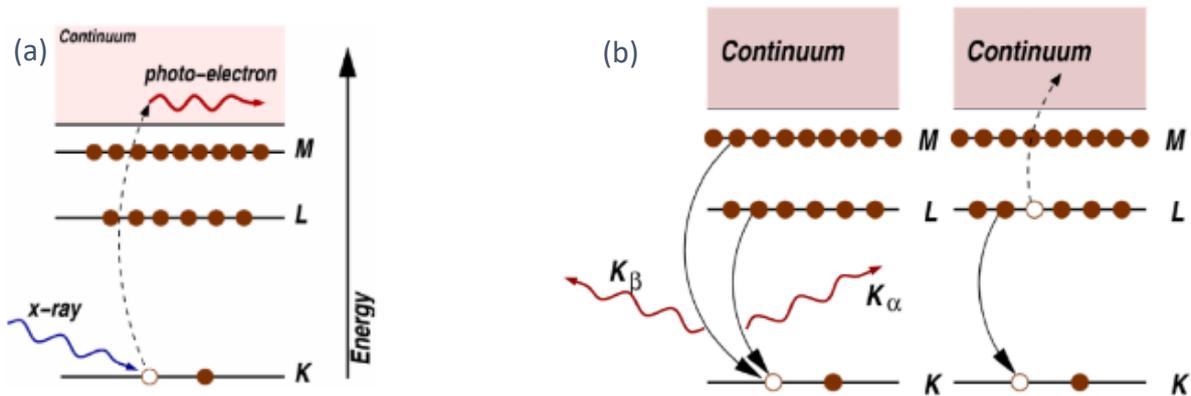


Figure 41 : Schéma des processus (a) d'excitation par rayon X et (b) de désexcitation atomique

Un spectre XAS est divisé en trois zones (voir Figure 42):

- Le pré-seuil
- La partie seuil : XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), cette partie fournit une information sur l'état électronique notamment le degré d'oxydation de l'atome excité et la symétrie du site (orbitales moléculaires)
- La partie oscillations : EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), les oscillations représentent les interactions avec les atomes environnants (ondes émises par l'atome absorbeur et rétrodiffusées par les atomes voisins)

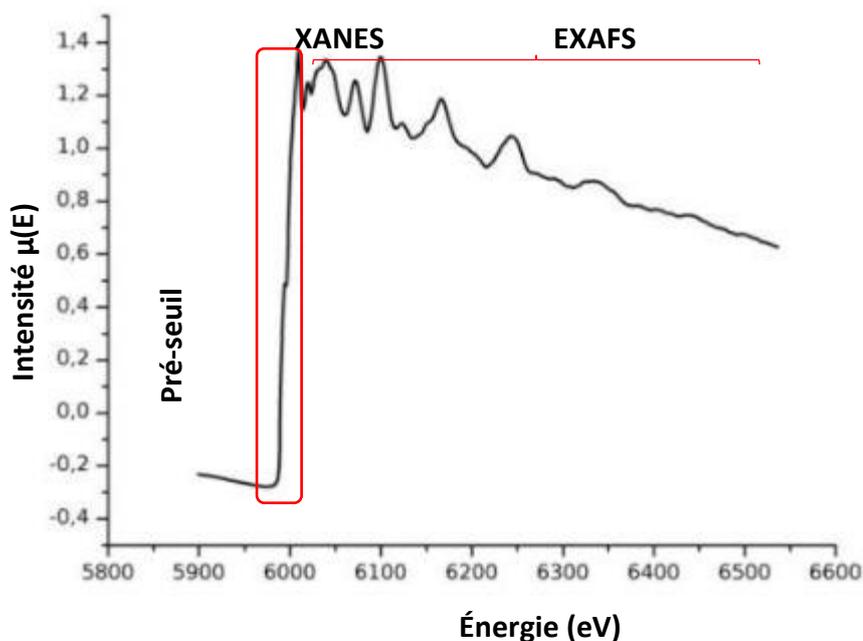


Figure 42 : Spectre XAS au seuil K du chrome (5989 eV) collecté en transmission

Lorsque l'énergie d'ionisation est atteinte, on observe une brutale augmentation du coefficient d'absorption, un électron de cœur est alors éjecté.

La partie EXAFS s'étend de 50 eV à environ 1000 eV après le seuil d'absorption et correspond à l'éjection de l'électron de cœur vers les niveaux du continuum avec une certaine énergie cinétique. Le photoélectron émis va être rétrodiffusé par les premiers voisins de l'atome absorbeur. Il se produit alors des phénomènes d'interférences entre le photoélectron et les nuages électroniques des atomes voisins. Ces interférences sont représentées par les oscillations amorties au-delà du seuil d'absorption.

Il existe deux méthodes pour mesurer le coefficient d'absorption  $\mu$  en fonction de l'énergie : le mode de détection en transmission et en fluorescence. Étant donné que la concentration en solutés dans nos échantillons est très faible (inférieure à 10 % atomique), le mode de détection le mieux adapté est la fluorescence.

➤ Mode de détection en fluorescence

Pour les détections par fluorescence, le détecteur est placé à 45 ° par rapport à la surface de l'échantillon et l'échantillon est orienté à 45 ° du faisceau incident (voir Figure 43). Ce type de mesure s'effectue sur des échantillons avec des solutés en concentration dilués. Selon la concentration en élément à sonder dans l'échantillon, l'angle du détecteur peut être modifié afin d'éviter la saturation du détecteur par le signal de fluorescence, si la concentration en atome absorbeur est trop importante, l'échantillon doit être placé à 90 ° afin de réduire l'intensité de fluorescence <sup>[164]</sup>. Un spectre en fluorescence sur l'échantillon et en transmission sur une référence est enregistré simultanément afin de calibrer l'énergie du faisceau.

Pour l'atome étudié et le seuil d'absorption souhaité, le signal EXAFS est calculé à partir des coefficients d'absorptions mesurés après le seuil :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \text{ avec } \mu(E) \propto \frac{I_f}{I_0}$$

Avec  $\mu(E)$  le coefficient d'absorption proportionnel à l'intensité du signal de fluorescence X de l'atome absorbeur,  $\mu_0(E)$  le coefficient d'absorption atomique.

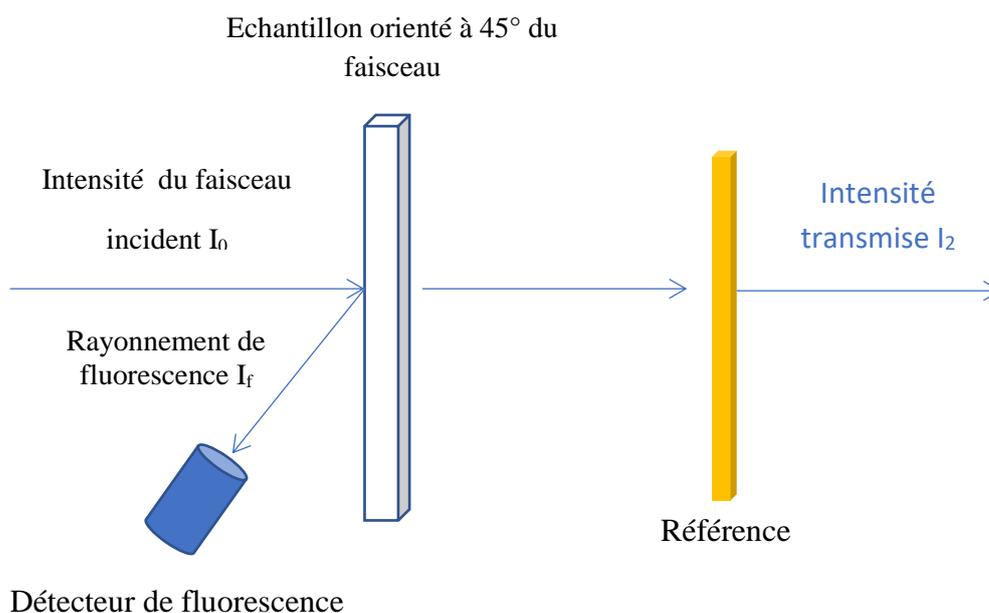


Figure 43 : Schéma de la mesure en fluorescence d'un échantillon

Les mesures ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne MARS par S. Camelli. Les échantillons de fer étudiés sont implantés avec différents solutés à différentes fluences et recuits à différentes températures, qui sont données dans le Tableau 17. Les mesures ont été effectuées au seuil K de l'yttrium dont l'énergie est de 17038 eV.

Nature de l'implantation	Fluence (at/cm <sup>2</sup> )	État
Y	3 E15	As-implanted
Y	3 E15	Recuit (750 °C)
Y	2 E15	As-implanted
Y	2 E15	Recuit (350 °C)
Y, O	2,7 E15 (O)	As-implanted
	2E15 (Y)	
Y, O	2,7 E15 (O)	Recuit (550 °C)
	2E15 (Y)	

Tableau 17: Échantillons mesurés en EXAFS sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL

## II-6. Conclusion

Dans ce chapitre, les aspects techniques et méthodologiques ont été présentés.

Deux qualités d'échantillons présentant des puretés et des microstructures différentes seront utilisées dans ce travail : le fer pur GoodFellow et le fer ultra pur EFDA. Ils ont été polis, puis recuits à 750 °C pendant une heure sous vide avant toute implantation. Les implantations d'yttrium 1.2 MeV et d'oxygène 650 keV ont été réalisées à Jannus (Saclay, France) sur les deux qualités d'échantillons EFDA et GoodFellow. Les implantations de titane 700 keV ainsi que la co-implantation (Yttrium 1.2 MeV-Oxygène 285 keV) sur des échantillons GoodFellow ont été effectuées à HZDR (Rosendorf, Allemagne).

La spectroscopie d'élargissement Doppler de la raie d'annihilation des positons nous permettra de sonder jusqu'à environ 2  $\mu\text{m}$  les défauts présents dans les échantillons de fer étudiés grâce à l'utilisation d'un accélérateur de positons lents. Les mesures des caractéristiques d'annihilation S et W en fonction de l'énergie pourront être ajustées avec le logiciel VEPFIT pour obtenir des informations sur la distribution des défauts en fonction de la profondeur. Des modèles de piégeage seront utilisés pour évaluer les concentrations de défauts ou déterminer des caractéristiques d'annihilation spécifiques à un type de défauts.

La spectrométrie de masse des ions secondaires sera utilisée pour suivre le profil de concentration des solutés (Y, Ti, O) implantés. Les conditions de mesures et de calibration sont adaptées à l'élément analysé.

Des mesures préliminaires d'EXAFS seront réalisées sur la ligne MARS au Synchrotron Soleil au seuil K de l'yttrium pour mieux connaître l'environnement chimique des atomes d'yttrium.

## Chapitre III : Comportement thermique des solutés yttrium, titane et oxygène en SIMS

Ce chapitre présente les évolutions thermiques des distributions de solutés, de l'oxygène, de l'yttrium et du titane introduit dans le fer par implantation. Leurs profils de concentration en fonction de la profondeur ont été mesurés par SIMS au laboratoire GeMAC de Versailles. Ces mesures seront corrélées aux résultats de spectroscopie d'annihilation de positons pour aider à la compréhension des mécanismes d'interaction entre les défauts et les solutés. Ce chapitre est découpé en quatre parties de la manière suivante :

- Dans un premier temps, les profils de concentration d'oxygène dans les échantillons implantés en oxygène à l'état tel qu'implanté puis en fonction de la température seront présentés.
- Ensuite nous traiterons la problématique de la contamination en oxygène dans les échantillons EFDA et GoodFellow implantés yttrium, et dans les échantillons GoodFellow implanté titane ou co-implanté Y+O à l'état tel qu'implanté et en fonction de la température
- Une troisième partie est consacrée aux profils de concentration du titane et de l'yttrium dans les échantillons implantés à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550 °C
- Une dernière partie sera dédiée aux profils de carbone mesurés dans les échantillons implantés yttrium, titane et oxygène ainsi que dans l'échantillon co-implantés yttrium et oxygène à l'état tel qu'implanté et en fonction de différentes températures

Deux types de matériaux ont été étudiés : le fer pur GoodFellow et le fer ultra pur EFDA. Des implantations avec des ions O 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  et Y 1.2 MeV à la fluence de  $2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  ont été réalisées à Jannus Saclay dans les deux types de matériaux EFDA et GoodFellow.

Les implantations avec des ions Ti d'énergie 700keV à la fluence de  $3 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  et la co-implantation d'yttrium 1.2 MeV à la fluence de  $2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  – Oxygène 285 keV à la fluence de  $2.7 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  ont été réalisées sur des échantillons GoodFellow à HZDR (Rosendorf, Allemagne).

Les conditions de recuits sont récapitulées dans le Tableau 18. Tous les recuits ont été effectués dans le four à bombardement électronique pour une durée de 1 heure à différentes

températures entre 100 °C et 550 °C par palier de 50 °C. Les profils de solutés mesurés en SIMS sont signalés par le symbole « + ». Le symbole « - » signifie que les échantillons ont été recuits en même temps.

Température (°C), 1 heure	O 650 keV-2.2 10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-2</sup>		Y 1.2MeV-2 10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-2</sup>		Ti 700keV 3.10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-2</sup>	Y1.2MeV- 2. 10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-2</sup> O 285 keV-2.7 10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-2</sup>
	EFDA	GoodFellow	EFDA	GoodFellow	GoodFellow	GoodFellow
RT	✓ + -	✓ + -	✓ + -	✓ + -	✓ +	✓ +
100	✓ -	✓ -	✓ -	✓ -	✓	✓
150	✓ -	✓ -	✓ -	✓ -	✓	✓
200	✓ - +	✓ -	✓ -	✓ -	✓	✓ +
250	✓ -	✓ -	✓ -	✓ -	✓	✓
300	✓ + -	✓ -	✓ -	✓ -	✓	✓
350	✓ -	✓ -	✓ -	✓ -	✓	✓ +
400	✓ -	✓ -	✓ -	✓ -	✓	✓
450	✓ -	✓ -	✓ -	✓ -	✓ +	✓ +
500	✓ -	✓ -	✓ -	✓ -	✓	✓
550	✓ + -	✓ + -	✓ + -	✓ + -	✓ +	✓ +

Tableau 18 : Conditions de recuit des échantillons implantés

### III.1. Comportement de l'oxygène dans le fer bcc

Cette section présente le comportement de l'oxygène dans nos échantillons de fer bcc. Les résultats concernant les profils d'oxygène dans des échantillons implantés oxygène à l'état tel qu'implanté pour les deux qualités de matériau : EFDA ultra pur et GoodFellow pur (voir section II.1.1) seront tout d'abord présentés. Ensuite une seconde partie sera consacrée à l'évolution des profils d'oxygène en fonction de la température.

Dans une troisième partie, nous traiterons de la pollution en oxygène de nos échantillons pendant les traitements thermiques. Finalement, la dernière partie de cette section présentera l'évolution des profils d'oxygène dans le cas de la co-implantation d'yttrium et d'oxygène en fonction de la température.

Les implantations d'oxygène ont été réalisées à JANNuS Saclay avec des ions oxygène à une énergie de 650 keV à la fluence de 2.2 10<sup>15</sup> at.cm<sup>-2</sup>. La co-implantation d'yttrium et d'oxygène a été réalisée au laboratoire Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR). Les conditions expérimentales pour l'acquisition des profils SIMS sont détaillées dans la section II-4.2.

Rappelons brièvement la méthodologie de mesure de l'oxygène en SIMS. Le mode « checkerboard » qui permet de sélectionner les profils grain à grain est utilisé. Les profondeurs de chaque grain sont mesurées grâce à un profilomètre, ceci nous permet de normaliser les vitesses de pulvérisation grain à grain et finalement d'extraire des profils grain à grain.

L'utilisation du ASF pour comparer les profils d'oxygène autorise une erreur de 12 % sur la concentration. La mesure de la profondeur par le profilomètre nous donne une erreur au maximum de 5 %.

### III.1.1 Profil d'oxygène après l'implantation à 650 keV - $2.2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$

Nous allons présenter le profil d'oxygène dans les deux qualités d'échantillons : le fer pur GoodFellow et le fer ultra pur EFDA. Les échantillons ont été implantés en même temps et ont ensuite été stockés dans l'azote liquide après irradiation. Les échantillons ont donc subi une même implantation et un temps de stockage identique dans l'azote liquide. Les échantillons ont été caractérisés par SIMS dans les mêmes conditions d'analyses.

#### III.1.1.1. Échantillon EFDA

La Figure 44 (a) montre une image acquise en « mode checkerboard » du profil oxygène mesuré à l'état tel qu'implanté dans l'échantillon EFDA implanté  $0.2.2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  à un instant  $t$  de l'analyse. La Figure 44 (b) illustre un cratère d'analyse SIMS par rapport à la taille de grain de l'échantillon EFDA. La dimension du cratère est de  $150 \cdot 150 \mu\text{m}$ . On remarque que la taille du grain où le profil a été mesuré est largement supérieure à  $150 \mu\text{m}$ . Ce cratère représente le grain 1. Dans cet échantillon l'analyse SIMS représente les profils mesurés dans un seul grain. Nous pouvons constater que la concentration en oxygène mesuré dans le grain est homogène.

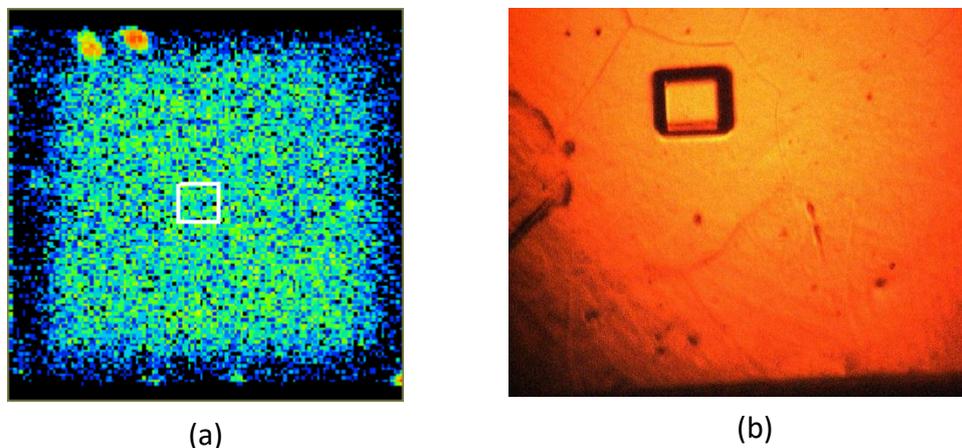


Figure 44 : (a) Image en « mode checkerboard » du profil oxygène dans l'échantillon EFDA à un instant  $t$ , (b) Image optique du cratère d'analyse dans un grain sur l'échantillon EFDA

La Figure 45 représente le profil de concentration d'oxygène implanté à 650 keV avec une fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  mesuré par SIMS à l'état tel qu'implanté sur deux grains. Ils sont comparés au profil SRIM calculé pour ces conditions d'implantations. Pour des questions de lisibilité seules quelques barres d'erreur sont représentées sur les profils SIMS.

Il est important de noter que le programme SRIM ne tient pas compte de la structure cristalline ni de la microstructure du matériau. De ce fait, les profils d'implantation réels de l'oxygène peuvent être différents de celui calculé.

Les valeurs caractéristiques des profils mesurés (fluence mesurée, vitesse de pulvérisation, profondeur pulvérisée, profondeur du maximum du pic) pour chaque grain sont reportées dans le Tableau 19. Les fluences mesurées sont données en intégrant les aires des profils entre 100 nm et 1200 nm.

Les profils en profondeur obtenus sont décalés vers la surface par rapport au profil SRIM théorique et montrent une distribution hétérogène de l'oxygène dans les deux grains. Ils présentent un maximum à une profondeur de 460 nm dans le grain 1 et de 445 nm dans le grain 2, tandis que le profil SRIM est maximum à 555 nm soit environ 100 nm plus profondément. De plus, les pics d'oxygène s'étalent vers le volume de l'échantillon pour atteindre environ 1200 nm de profondeur. La dose implantée expérimentale est de  $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  dans le grain 1 et  $1.8 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  dans le grain 2 pour une fluence souhaitée de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ .

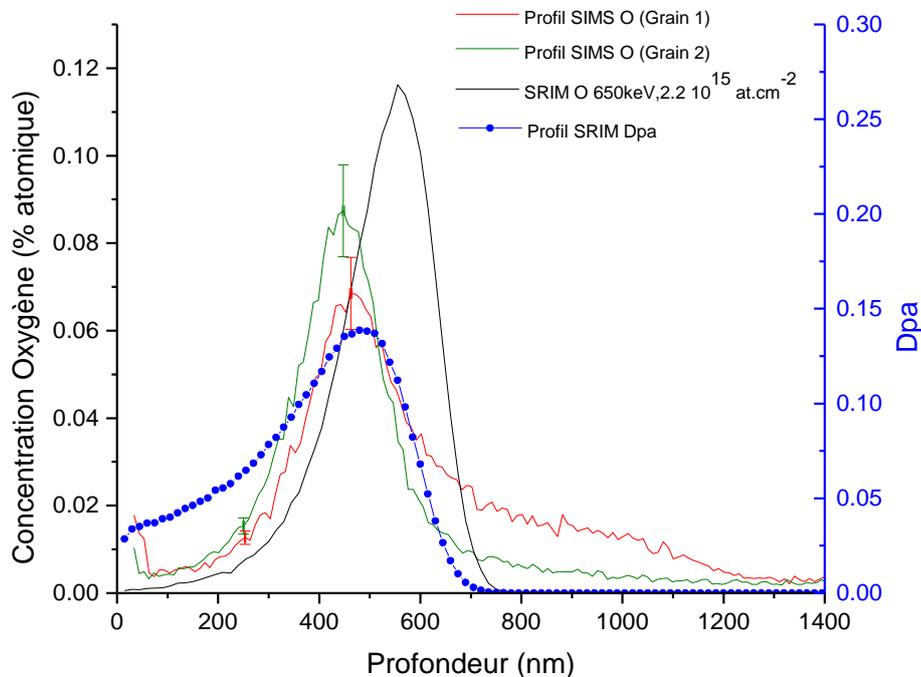


Figure 45 : Profils de concentration en oxygène implanté à 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  mesuré après implantation dans l'échantillon EFDA

	Dose mesurée ( $10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [O] max (nm)
Grain 1	$2.01 \pm 0.2$	$85 \pm 4$	$463 \pm 23$
Grain 2	$1.82 \pm 0.2$	$84 \pm 4$	$445 \pm 22$

Tableau 19 : Informations relatives aux profils d'oxygène mesurés à l'état tel qu'implanté dans l'échantillon EFDA

### III.1.1.2 Échantillon GoodFellow

Dans l'échantillon de fer GoodFellow implanté O 650 keV  $2.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> les profils d'oxygène ont été mesurés dans un cratère de  $150 \cdot 150 \mu\text{m}^2$ , celui-ci est illustré sur la Figure 46 avec la cartographie en oxygène mesurée en mode « checkerboard » à trois différents moments de l'analyse. Nous pouvons distinguer la présence de plusieurs grains.

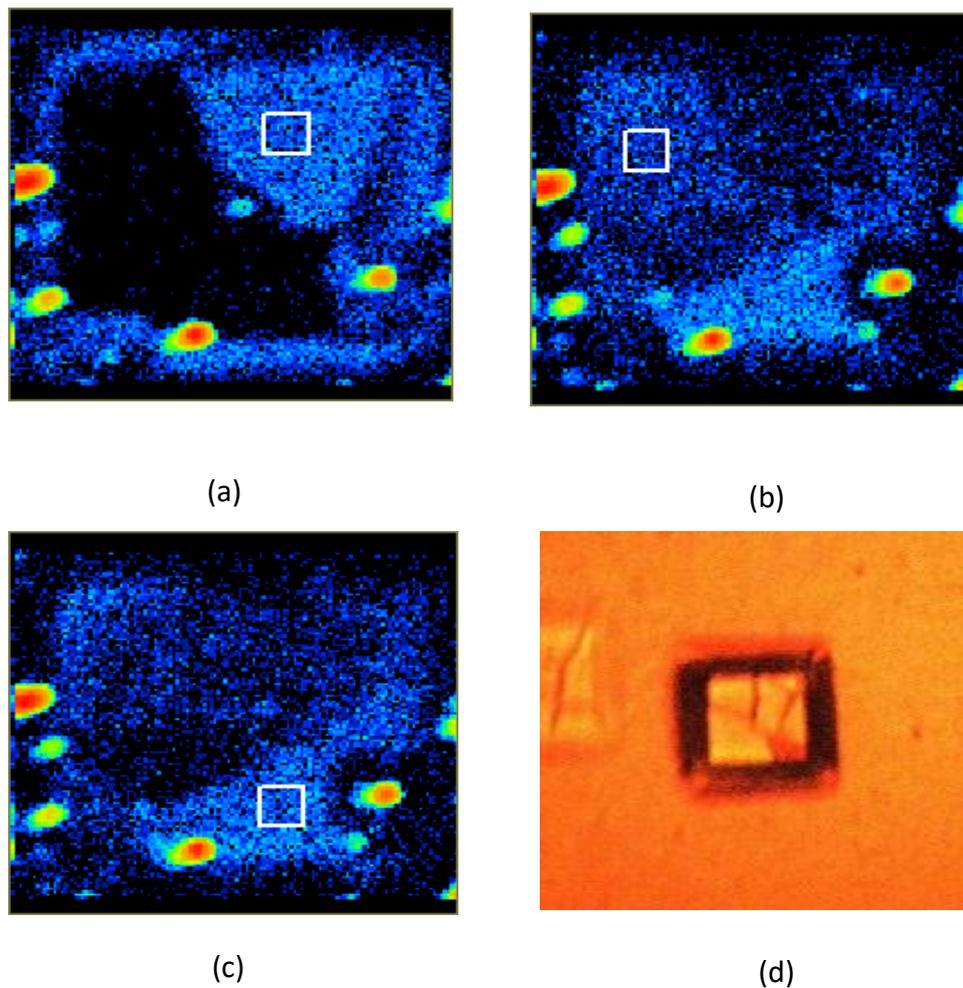


Figure 46 : Image checkerboard du profil oxygène dans l'échantillon GoodFellow à un instant t pour : (a) Grain 1, (b) Grain 2, (c) Grain 3 et (d) image optique du cratère d'analyse dans l'échantillon GoodFellow

Nous avons choisi d'extraire les profils dans les trois grains repérés par un carré aux contours blancs. Nous avons choisi des grains suffisamment gros et éloignés des points d'oxydation qui apparaissent en rouge sur les images.

La Figure 47 présente les profils d'oxygène mesurés sur trois grains différents dans l'échantillon GoodFellow implanté oxygène à 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  mesuré par SIMS à l'état tel qu'implanté et comparé au profil SRIM calculé pour ces conditions d'implantations.

Tout d'abord, nous pouvons observer une distribution hétérogène de l'oxygène sur les trois profils mesurés. Les maximums de concentration sont situés dans la même région à une profondeur moyenne d'environ  $460 \pm 14 \text{ nm}$ . La dose mesurée varie de  $0.77 \pm 0.1$  à  $1.38 \pm 0.17 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ .

Les concentrations en oxygène diffèrent fortement par rapport au profil calculé par SRIM. Les profils mesurés présentent une concentration très inférieure à ce qui était attendu. La dose mesurée expérimentalement est quasiment divisée par un facteur deux par rapport à la fluence attendue. Nous constatons également que les profils expérimentaux sont également décalés de 80-100 nm vers la surface par rapport au profil SRIM théorique.

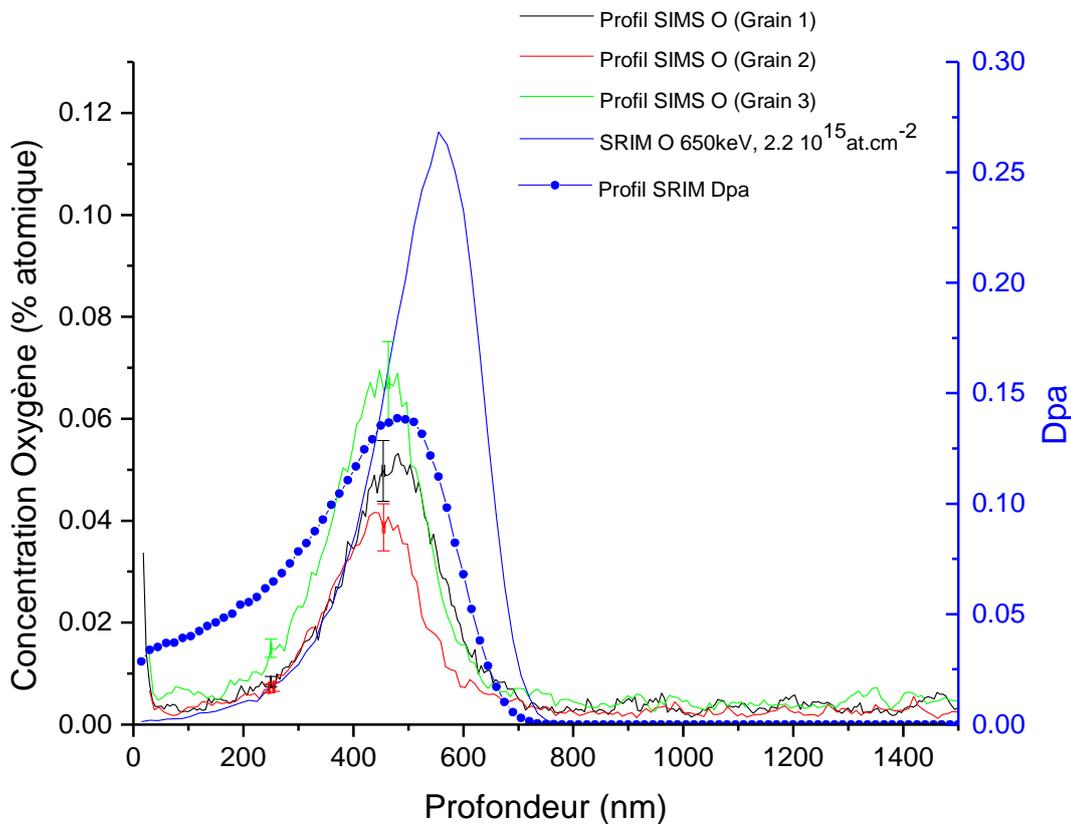


Figure 47 : Profils de concentration en oxygène implanté à 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  mesuré après implantation dans l'échantillon GoodFellow

	Dose Mesurée ( $10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [O] max (nm)
Grain 1	$1.03 \pm 0.12$	$46 \pm 2$	$474 \pm 24$
Grain 2	$0.77 \pm 0.10$	$74 \pm 4$	$452 \pm 23$
Grain 3	$1.38 \pm 0.17$	$70 \pm 3$	$454 \pm 23$

**Tableau 20 : Informations relatives aux profils d'oxygène mesurés à l'état tel qu'implanté dans l'échantillon GoodFellow**

#### Discussion

Il est important de noter que les deux types d'échantillons ont été implantés en même temps sur le même porte-échantillon à Jannus Saclay. Ils ont ensuite été stockés dans l'azote liquide en attendant d'être caractérisés. Enfin, ces échantillons ont été transportés à température ambiante, puis placés ensemble sous vide sur le même porte-échantillon dans la chambre d'analyse SIMS. Ils ont grossièrement passé 24 h à la température ambiante avant la mesure SIMS.

Pour les deux qualités d'échantillons EFDA et GoodFellow, nous avons constaté systématiquement que les profils d'oxygène expérimentaux sont décalés de 80 nm à 100 nm vers la surface par rapport au profil SRIM, et qu'ils sont très proches du maximum du pic de dpa calculé par SRIM pour ces conditions d'implantations.

Nous pouvons également observer une distribution d'oxygène différente entre les deux qualités d'échantillons, et même entre les différents grains d'un même échantillon analysé. Ainsi les profils mesurés dans l'échantillon EFDA s'étalent sur une large profondeur qui atteint 1200 nm avec la quantité d'oxygène dans l'échantillon proche de la fluence souhaitée. Pour l'échantillon GoodFellow, les profils s'arrêtent à environ 500 nm et la quantité d'oxygène est deux à trois fois plus faible que celle attendue.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les différences observées dans les deux types de matériaux. La première hypothèse possible est une perte de courant lors de l'implantation réalisée à Jannus Saclay qui viendrait modifier la fluence implantée dans les échantillons. Les échantillons ont été collés à la laque d'argent à différents emplacements sur le même porte-échantillon. Cependant une différence de courant supérieure à 50 % n'est pas envisageable.

La seconde hypothèse est liée à la diffusion de l'oxygène plus intense dans les échantillons Goodfellow par rapport aux échantillons EFDA. En effet nous avons vu au chapitre 1 que l'oxygène peut migrer dans le fer à température ambiante. La différence de microstructure entre ces deux échantillons pourrait expliquer les observations distinctes. L'échantillon GoodFellow possède une taille de grain comprise entre quelques  $\mu\text{m}$  et  $100 \mu\text{m}$ , tandis que les grains de l'échantillon EFDA sont plus gros et présentent une taille moyenne d'environ  $180 \mu\text{m}$ . L'échantillon GoodFellow possède une densité de joints de grain très supérieure à celle de l'échantillon EFDA (voir Figure 19). L'oxygène implanté dans le cas de l'échantillon GoodFellow aura une distance plus faible à parcourir jusqu'aux joints de grains que dans l'échantillon EFDA. Cela peut expliquer que la concentration en oxygène présente après implantation est plus importante dans l'échantillon EFDA que dans l'échantillon GoodFellow.

La forme du pic obtenue dans l'échantillon EFDA est une preuve de la diffusion de l'oxygène. Cette diffusion d'oxygène a aussi été observée dans une étude précédente [5]. Dans la thèse de C. He, il a été montré que la concentration d'oxygène et la distribution des défauts lacunaires évoluent pendant un stockage à température ambiante pour une période de 235 jours puis se stabilisent. Nous avons vu que le pic d'oxygène est localisé dans la région où le maximum de déplacement atomique est attendu. Cela suggère que les atomes d'oxygène implantés peuvent, le long de leur chemin de diffusion, trouver des pièges tels que des lacunes pour lesquelles l'énergie de liaison est forte ( $E_{\text{liaison}} = 1.45 \text{ eV}$  [59]). Ces pièges peuvent capturer d'autres lacunes et former des clusters O-V<sub>n</sub>. Il faut noter que les clusters O-V<sub>3</sub> sont aussi mobiles à température ambiante ( $E_{\text{migration}} = 0.58 \text{ eV}$  [114]) et peuvent contribuer à la diffusion de l'oxygène. Cependant, les clusters les plus gros sont immobiles et gardent donc l'oxygène piégé à la profondeur où ils sont formés au maximum du pic de déplacements. Nous verrons dans le chapitre suivant dédié à la caractérisation des défauts lacunaires que des clusters de lacunes sont observés dans la région du pic d'implantation de l'oxygène.

En conclusion,

Nous avons vu que l'oxygène peut diffuser pendant l'implantation. Cette diffusion est favorisée par la microstructure à petits grains dans l'échantillon GoodFellow.

### III.1.2 Évolution du profil d'oxygène en fonction de la température

Dans cette section l'évolution des profils d'oxygène en fonction de la température est étudiée pour les deux qualités d'échantillons de fer ultra pur EFDA et pur GoodFellow.

#### III.1.2.1 Échantillon EFDA

Le profil de concentration d'oxygène dans l'échantillon de fer EFDA implanté en oxygène à 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> mesuré à l'état tel qu'implanté est comparé aux profils mesurés après recuits successifs à 200 °C, 300 °C et 550 °C sur la Figure 48. Le Tableau 21 récapitule les informations importantes relatives à ces profils. Ainsi l'échantillon recuit à 550 °C a été recuit avec un pas de 50 °C jusque 550 °C, ce qui signifie que l'échantillon a subi 11 recuits différents entre la température ambiante et 550 °C.

On remarque que les profils de concentration d'oxygène mesurés après recuit sont très différents de celui mesuré directement après implantation. Une diminution de l'aire des profils est observée lorsque la température de recuit augmente.

	Dose moyenne mesurée (10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse moyenne de pulvérisation (nm/min)	Profondeur moyenne [O] max (nm)
200 °C (Grain 1)	0.84 ±0.10	86 ±4	474 ±24
200 °C (Grain 2)			
300 °C (Grain 1)	0.48 ±0.05	63 ±3	488 ±24
300 °C (Grain 2)			
550 °C (Grain 1)	0.45 ±0.05	71 ±4	203 ±10
550 °C (Grain 2)			

Tableau 21 : Informations relatives aux profils d'oxygène mesurés à différentes températures

La Figure 48 (a) représente le profil d'oxygène à l'état tel qu'implanté comparé au profil mesuré après recuit à 200 °C. Nous observons une diminution d'environ 50 % de la concentration en oxygène. Les profils mesurés sont situés dans la même région que celle déterminée après implantation. La diminution de la concentration en oxygène est plus importante sur la partie gauche du profil d'oxygène. Le maximum du pic est décalé de 40 nm vers la profondeur après recuit à 200 °C.

Entre 200 °C et 300 °C, nous observons également une diminution d'environ 50 % de la concentration en oxygène par rapport aux profils mesurés après recuit à 200 °C. La perte d'oxygène semble plus prononcée sur l'avant du pic comme pour le recuit précédent. Sur la Figure 48 (b), le profil d'oxygène mesuré après recuit à 300 °C est toujours situé dans la même région que l'implantation initiale. Le maximum du pic est décalé de 60 nm vers la profondeur après recuit à 300 °C dans le cas du grain 1, tandis que pour le grain 2 le décalage n'est que de 40 nm.

La Figure 48 (c) représente les profils acquis après le recuit à 550 °C. La concentration en oxygène est très faible dans la zone initialement implantée. Le premier profil (grain 1) est situé légèrement au-dessus du bruit de fond de la mesure. Nous pouvons distinguer un pic d'amplitude faible et étaler de la surface à 550 nm. Pour le second profil (grain 2) mesuré, nous observons un pic très prononcé proche de la surface à une profondeur de 108 nm. Il est difficile d'affirmer que la concentration en oxygène a diminué entre 300 °C et 550 °C, car les doses expérimentales mesurées sont assez proches pour les deux recuits.

Ces mesures montrent un déplacement de l'oxygène vers la surface à 550 °C sans perte de concentration contrairement aux mesures réalisées après les recuits à plus faible température pour lesquelles une perte de concentration est observée plutôt à l'avant du pic d'implantation.

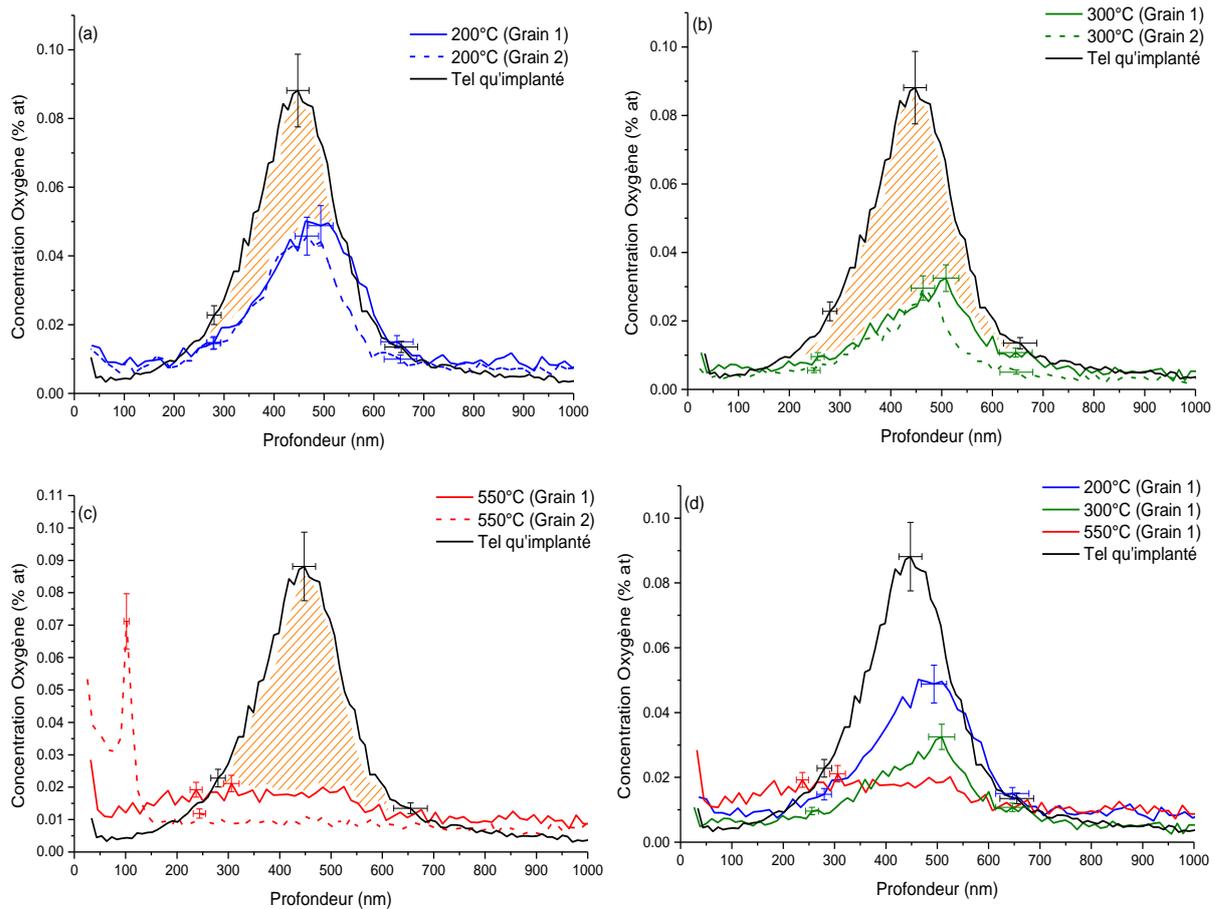


Figure 48 : Profils de concentration d'oxygène dans des échantillons EFDA implantés oxygène  $2.2 \cdot 10^{15}$  at. $\text{cm}^{-2}$ , 650 keV à différentes températures : (a) 200 °C, (b) 300 °C et (c) 550 °C et (d) toutes températures

### III.1.2.2 Échantillon GoodFellow

La Figure 49 représente le profil de concentration d'oxygène dans un échantillon GoodFellow implanté en oxygène à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15}$  at. $\text{cm}^{-2}$  mesuré à l'état tel qu'implanté et comparé au profil mesuré après recuit à 550 °C.

Nous pouvons observer que le profil après recuit à 550 °C est très différent de celui mesuré avant recuit. Il ne présente plus de pic à la profondeur d'implantation. La concentration d'oxygène décroît en fonction de la profondeur depuis la surface vers le volume en passant par un pic à environ 100 nm. La concentration atteint la valeur du bruit de fond dès 500 nm. La dose estimée en oxygène après recuit est de  $1.25 \cdot 10^{15}$  at. $\text{cm}^{-2}$ . La dose mesurée est estimée en soustrayant le bruit de fond et en intégrant le signal entre 70 nm et 450 nm. Il faut noter que cette dose est supérieure à celle mesurée après implantation dans les échantillons GoodFellow qui atteint une moyenne d'environ  $1.06 \pm 0.3 \cdot 10^{15}$  at. $\text{cm}^{-2}$ .

Il est important de rappeler que pour l'acquisition des profils d'oxygène nous procédons à une préabrasion de la surface du cratère pendant vingt secondes pour éliminer la couche d'oxyde

native qui se forme à la surface de l'échantillon pendant son stockage. Il est important de noter qu'une partie de la surface pulvérisée peut se redéposer sur la surface du cratère et perturber l'analyse. On observe alors une diminution constante de la concentration en oxygène en fonction du temps qui se manifeste par une diminution en fonction de la profondeur sur les 50-70 premiers nanomètres. Nous avons considéré que la première phase du profil mesuré sur les 70 nm était due à une pollution de surface et estimer la dose d'oxygène présente dans l'échantillon uniquement à partir de cette profondeur de 70 nm.

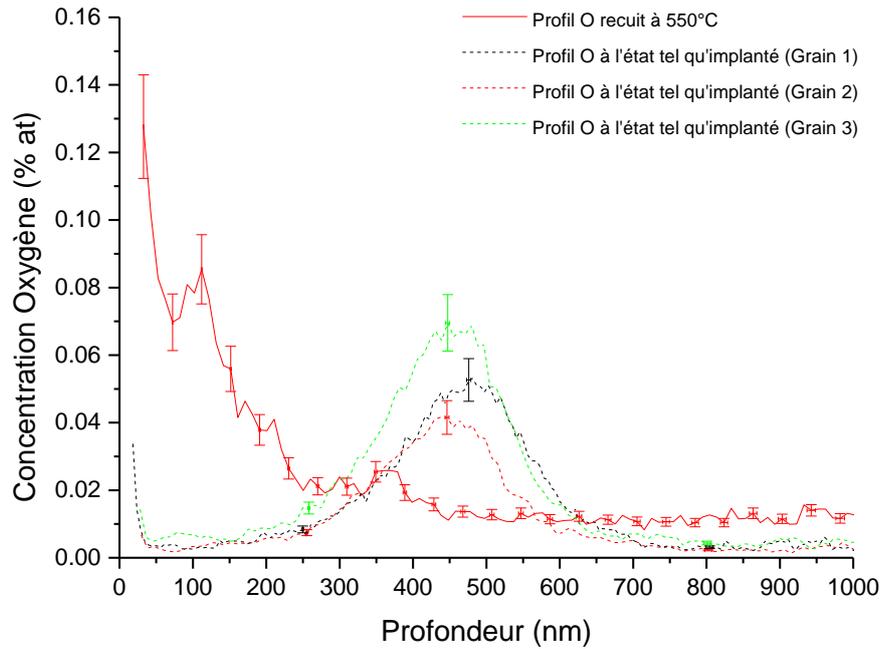


Figure 49 : Profils de concentration d'oxygène dans un échantillon GoodFellow implanté  $2.2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  à 650 keV mesurés après implantation et recuit à 550 °C

	Dose mesurée ( $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [O] max (nm)
550 °C	$1.25 \pm 0.16$	$57 \pm 3$	$110 \pm 6$

Tableau 22 : Information sur le profil d'oxygène mesuré à 550 °C pour l'échantillon GoodFellow

### Discussion

Nous avons mesuré les profils de concentration d'oxygène après recuit à 200°C, 300°C et 550°C pour l'échantillon EFDA et après recuit à 550°C pour l'échantillon GoodFellow.

Pour l'échantillon EFDA, lorsque la température de recuit augmente jusque 300 ° C, nous observons une perte d'oxygène de 7 % essentiellement à l'avant du pic d'implantation indiquant qu'une large partie de l'oxygène a pu être libérée pendant le recuit. Il est important de rappeler que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le fer augmente lorsque la température croît <sup>[167]</sup>. De plus les travaux de Barouh et al.<sup>[114]</sup> ont montré que des amas lacunes-oxygènes sont énergétiquement stables. Les mesures de spectroscopie d'annihilation de positons qui seront détaillées dans le chapitre IV. section IV.3.5.5 montrent que des gros clusters lacunaires et des dislocations peuvent exister entre la surface et 700 nm après implantation. Des complexes lacunes oxygène ( $V_n-O_m$ ) sont localisés autour du pic d'implantation. Les mesures de spectroscopie d'annihilation de positons montrent la disparition progressive des défauts lacunaires pour des recuits entre 150 et 300°C. Pour des recuits à 200°C des clusters lacunaires peuvent se dissocier générant des lacunes ou des petits clusters de lacunes mobiles. Ceux-ci peuvent se piéger sur des complexes lacunes oxygène formant des clusters qui peuvent devenir mobiles. C'est le cas par exemple de  $V_3-O$  (0.52 eV) ou  $V_2-O$  (1.05 eV) pour lesquels les énergies de migration sont plus faibles que le complexe simple  $V-O$  (1.25 eV). Lors de leur diffusion une partie de ces complexes peuvent rejoindre les joints de grains ou la surface et être libérés. Les énergies de dissociation des lacunes à partir des complexes  $V_n-O_m$  ne sont pas connues cependant les mesures positons suggèrent que celles-ci soient suffisamment faibles pour permettre l'enrichissement en oxygène des complexes pour les températures de 300°C. De plus il est possible que des atomes d'oxygène restent piégés sur les dislocations encore présentes à cette température. En effet Luthi et al. ont montré que l'énergie de liaison de l'oxygène avec les dislocations est de 0.5 à 0.7eV<sup>[166]</sup>.

Après recuit à 300°C, les positons détectent essentiellement des défauts **D?** de nature inconnue près de la surface et des dislocations et des phases d'oxyde de fer dans la zone implantée. La fraction dans les phases oxydes devient plus faible après recuit à 550°C, alors que des dislocations sont encore détectées.

La comparaison des échantillons EFDA et GoodFellow après recuit à 550°C montre un comportement similaire pour les profils d'oxygène mesurés. Nous pouvons observer que la concentration d'oxygène augmente près de la surface après recuit à 550 °C dans les deux échantillons.

Dans le cas de l'échantillon GoodFellow, le profil d'oxygène mesuré après recuit est plus intense que dans l'échantillon EFDA. Cependant la forme du profil d'oxygène avec un maximum très prononcé dans les 100 premiers nanomètres et une forte pollution de surface nous conduit à supposer une éventuelle contamination pendant le recuit. De plus, la dose

d'oxygène après recuit est proche de celle mesurée avant recuit. La migration seule vers la surface ne peut pas expliquer cette quantité d'oxygène puisqu'elle aurait dû conduire à une perte d'oxygène comme cela est observé dans l'échantillon EFDA. Nous avons vu dans les échantillons GoodFellow tels qu'implantés que la quantité d'oxygène était plus faible que celle accumulée dans l'échantillon EFDA. Ces deux constats peuvent trouver leur origine dans l'effet de la microstructure sur la diffusion de l'oxygène. Ainsi la plus petite taille de grains présente dans l'échantillon GoodFellow facilite la migration de l'oxygène et également sa diminution pendant l'implantation, et la contamination pendant le recuit à haute température. Ce recuit est réalisé dans un vide de  $10^{-7}$  à  $10^{-8}$  mbar, mais nous ne maîtrisons pas la pression partielle d'oxygène. Le profil d'oxygène mesuré est alors le résultat d'une migration vers la surface et de la pollution qui vient de l'oxyde. Il dépend fortement de la microstructure locale, en particulier de la présence de petits grains à proximité du cratère analysé. Nous ne pouvons pas savoir à quelle température cette contamination se produit. D'après les mesures sur l'échantillon EFDA, elle peut se déclencher au-delà de 300 °C. Ces mesures montrent aussi qu'une large fraction des pièges à oxygène ont disparu dans la zone implantée. Les clusters  $V_x-O_y$  (avec  $Y/X > 1$ ) riches en oxygène peuvent commencer à se dissocier comme le montrent les calculs DFT de C. Barouh pour les complexes  $V-O_m$  et  $V_2-O_m$  où  $m \geq 2$  qui donnent des énergies de liaison entre 0.5 et 1.5 eV. De plus, une large fraction des défauts de type dislocation ont été éliminés à cette température.

En conclusion,

***Pour l'implantation d'oxygène à 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$***

- La migration de l'oxygène est observée à partir de 200 °C et 300 °C avec une tendance plus prononcée sur la partie avant des profils indiquant que les défauts induits par l'implantation peuvent contribuer à cette migration.
- Après recuit à 550 °C pour les deux types d'échantillons GoodFellow et EFDA, les profils sont le résultat d'une perte de l'oxygène implanté et d'une contamination en oxygène plus marquée pour l'échantillon GoodFellow dont la microstructure à petits grains favorise la pénétration.

### III.1.3 Pollution en oxygène dans les échantillons implantés aux ions lourds

Nous avons choisi de mesurer systématiquement les profils d'oxygène sur les échantillons implantés yttrium pour vérifier si une éventuelle pollution pouvait se produire pendant le recuit.

#### *III.1.3.1 Profils d'oxygène dans l'échantillon EFDA implanté yttrium.*

La Figure 50 présente le profil d'oxygène mesuré avant et après recuit à 550 °C dans un échantillon EFDA implanté yttrium 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>. À l'état tel qu'implanté, le signal est de l'ordre du bruit de fond, l'oxygène n'est pas détecté dans l'échantillon.

Après recuit à 550 °C, deux profils de concentration d'oxygène ont été extraits sur deux grains à des emplacements différents de l'échantillon. Nous pouvons remarquer la présence d'oxygène avec une distribution qui varie pour ces deux grains. Le premier profil d'oxygène présente un maximum à environ 190 nm et une dose estimée de  $1.74 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Le second profil moins intense que le précédent possède un maximum à environ 190 nm et une dose estimée de  $1.6 \cdot 10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>.

La concentration en oxygène mesurée est quasi équivalente à celle de l'yttrium implanté ( $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>) dans certains grains. Après recuit à 550 °C, nous avons donc une pollution d'oxygène située entre la surface et 200 nm et donc dans la zone d'implantation de l'yttrium.

Les profils représentés dans la Figure 50 sont ceux mesurés dans deux grains différents. Cela signifie que la concentration varie fortement d'un grain à un autre. Les profils d'oxygène mesurés sont fortement dissymétriques et la concentration d'oxygène tombe brutalement à la valeur de la limite de détection après le maximum du pic.

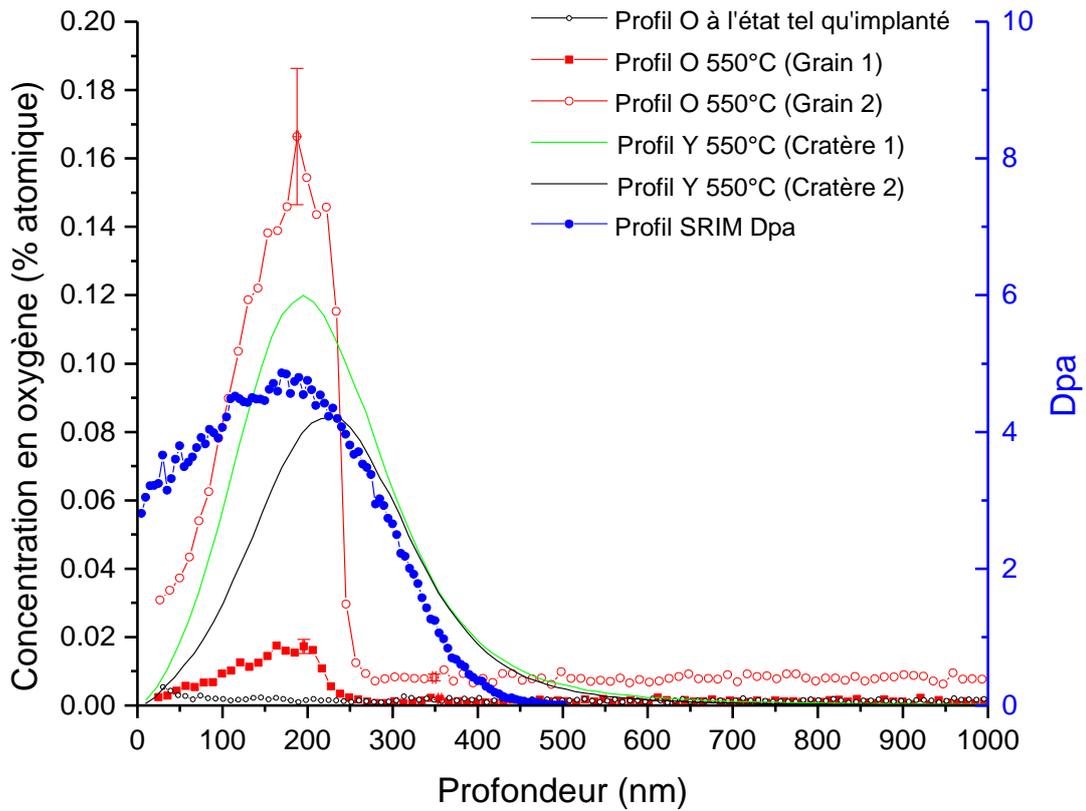


Figure 50 : Profils d'oxygène et d'yttrium mesuré à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550 °C sur un échantillon EFDA implanté yttrium 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>.

	Dose mesurée (10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [O] max (nm)
550 °C (Grain 1)	1.74 ± 0.22	66 ± 3	188 ± 9
550 °C (Grain 2)	0.16 ± 0.02	62 ± 3	192 ± 10

Tableau 23 : Informations relatives aux profils d'oxygène mesurés sur les différents grains

### *III.1.3.2 Profils d'oxygène dans l'échantillon GoodFellow implanté yttrium*

Les profils d'oxygène mesurés dans un échantillon GoodFellow implanté yttrium 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550 °C sont représentés sur la Figure 51.

Nous pouvons remarquer qu'à l'état tel qu'implanté, il n'y a pas de profil d'oxygène détecté. Les mesures sont situées dans le bruit de fond de l'analyse.

Cependant, cela n'est pas le cas après recuit à 550 °C. Quatre profils d'oxygène ont été extraits à partir de quatre grains différents sur le même cratère. D'autres profils d'oxygène ont été mesurés à d'autres emplacements de l'échantillon et présentent des résultats similaires.

Entre la surface et 40 nm, le signal d'oxygène diminue indiquant que nous avons une couche d'oxyde à la surface du cratère. Puis, à partir de 60 nm, nous pouvons observer la concentration d'oxygène qui augmente jusqu'à un maximum situé à une profondeur qui a une valeur moyenne de  $216 \pm 5$  nm estimée pour l'ensemble des profils mesurés. Les maximums des profils d'oxygène sont situés à la même profondeur que le maximum du pic d'yttrium mesuré après un recuit à 550 °C.

Les doses mesurées intégrées sous les aires des profils varient entre 3 et  $4.8 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Cela signifie que la concentration en oxygène est au minimum 1.5 à 2.4 fois supérieure à celle de l'yttrium implanté (voir Tableau 24).

Tout comme dans l'échantillon EFDA, nous constatons qu'il n'y a pas de profil d'oxygène détecté après implantation et qu'une pollution en oxygène des échantillons est observée après un recuit à 550 °C. Cependant, la concentration en oxygène mesurée dans l'échantillon GoodFellow est très supérieure à celle mesurée dans l'EFDA. De plus, bien que le maximum de concentration d'oxygène soit situé à peu près à la même profondeur (~200 nm) la forme des profils est différente. Ceux-ci sont quasi-symétriques pour l'échantillon GoodFellow alors que tout l'oxygène est localisé à l'avant du pic pour l'échantillon EFDA.

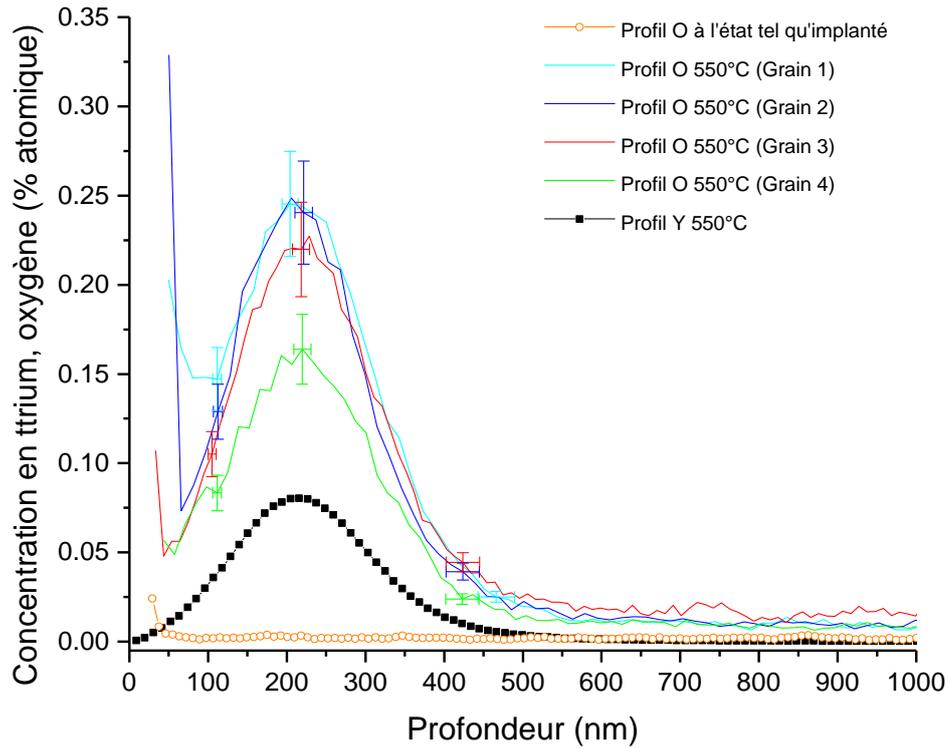


Figure 51 : Profils d'oxygène et d'yttrium mesuré à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550 °C sur un échantillon GoodFellow implanté yttrium 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>.

	Dose mesurée (10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [O] max (nm)
550 °C (Grain 1)	4.8 ± 0.6	89 ± 4	213 ± 11
550 °C (Grain 2)	4.7 ± 0.6	89 ± 4	220 ± 11
550 °C (Grain 3)	4.3 ± 0.5	60 ± 3	218 ± 11
550 °C (Grain 4)	3 ± 0.4	78 ± 4	223 ± 11

Tableau 24 : Informations relatives aux profils d'oxygène mesurés sur les différents grains

III.1.3.3 Profil d'oxygène dans l'échantillon implanté Ti  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>, 700 keV

Les profils de concentration de l'oxygène mesurés dans les échantillons implantés Ti après un recuit à 450 °C et 550 °C sont présentés dans la Figure 52, et comparés au profil de titane mesuré après recuit à 550 °C. Le Tableau 25 récapitule les informations sur les différents profils acquis.

Après un recuit à 450 °C, plusieurs profils ont été mesurés à différents endroits de l'échantillon implanté titane. En dehors d'une pollution sur les 50 premiers nm, l'amplitude des signaux obtenus dans la profondeur de l'échantillon est faible et comparable aux limites de détection de l'instrument.

Après recuit à 550 °C, la concentration d'oxygène devient supérieure aux limites de détection. Les profils mesurés dans quatre grains différents du même cratère sont reportés sur la Figure 52. La concentration d'oxygène est élevée près de la surface (~20 nm) et décroît jusqu'à un minimum situé à une profondeur de 50 à 100 nm qui dépend du grain. Puis elle augmente jusqu'à un maximum atteint à une profondeur située entre 205 et 245 nm. Enfin elle diminue jusqu'à 400-405 nm en passant par un épaulement plus ou moins marqué à environ 330 nm. La dose mesurée sur ces différents grains est comprise entre  $1.12 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $1.34 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>.

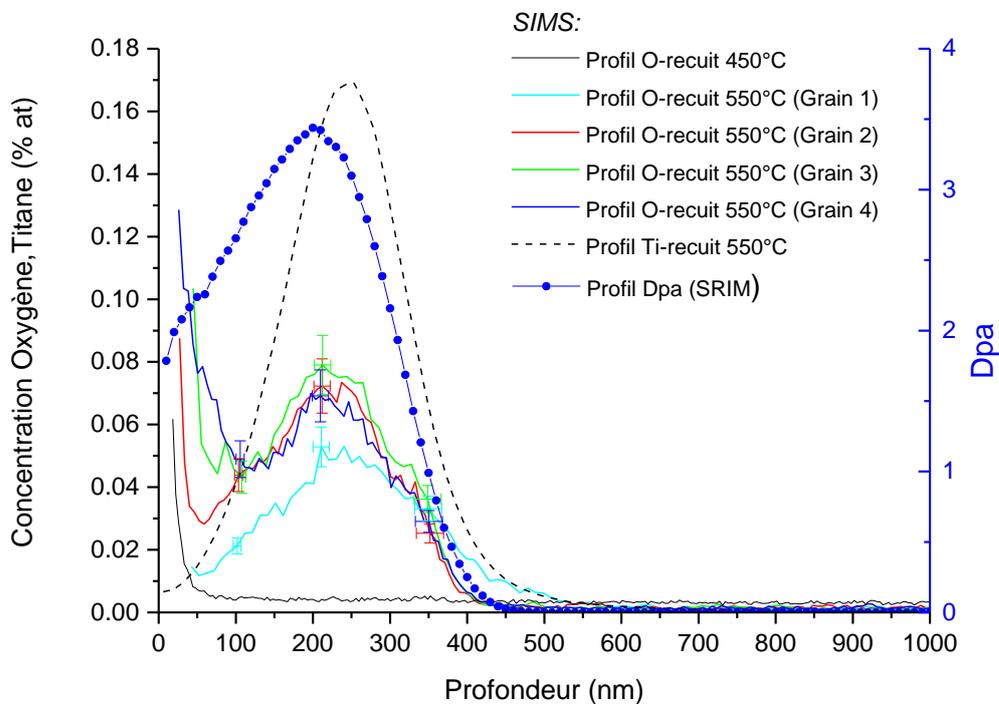


Figure 52 : Profils de concentration d'oxygène et de titane mesurés en SIMS dans un échantillon implanté titane à la fluence de  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> à 700 keV mesurés après recuit à 450 °C puis 550 °C

	Dose mesurée ( $10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [O] max (nm)
Recuit 550 °C (Grain 1)	1.12 ± 0.15	85 ± 4	245 ± 12
Recuit 550 °C (Grain 2)	1.27 ± 0.16	54 ± 3	233 ± 11
Recuit 550 °C (Grain 3)	1.34 ± 0.17	89 ± 4	212 ± 11
Recuit 550 °C (Grain 4)	1.18 ± 0.15	52 ± 4	204 ± 10

**Tableau 25 : Informations sur les profils d'oxygène mesurés dans un échantillon implanté titane après un recuit à 550 °C**

#### Discussion

Nous n'avons pas observé de profil d'oxygène après implantation d'yttrium ou de titane. En revanche, la présence d'oxygène a été systématiquement détectée après recuit à 550 °C, quelle que soit la nature de l'implantation (Y, Ti) et du matériau (EFDA et GoodFellow). Ceci laisse penser que la pollution en oxygène des échantillons se produit lors des étapes de traitement thermique. Dans chaque cas, le profil se présente sous la forme d'un pic qui commence à environ 50 nm et présente un maximum autour de 200-240nm. Cela suggère que l'oxygène a pu pénétrer dans l'échantillon et a été piégé dans cette région.

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que les profils d'yttrium et de titane moyennés sur un ensemble de grains avant ou après recuit présentent un maximum à la profondeur d'environ 210 nm pour l'yttrium et 245 nm pour le titane. Le maximum de concentration en oxygène est détecté dans la région où les solutés ont été implantés. Cela suggère que la présence d'oxygène est liée à celle des solutés ou aux défauts induits par leur implantation. Cependant la forme et la surface des pics d'oxygène varient avec le type d'implantation et la nature du matériau. Ainsi la dose la plus élevée est observée pour l'échantillon GoodFellow implanté yttrium pour lequel elle atteint la valeur de  $4.8 \cdot 10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>. Dans l'échantillon EFDA, elle est 2.3 fois plus limitée et varie d'un facteur 10 d'un grain à un autre.

Comme nous l'avons discuté précédemment dans la section III.2.2 et 2.3, une pollution en oxygène a lieu pour les recuits à 550 °C et la quantité d'oxygène qui pénètre dans l'échantillon dépend de la microstructure du matériau, de la taille des grains. Ainsi l'oxygène pénètre en plus grande quantité dans les échantillons GoodFellow dont la taille des grains est la plus faible comme cela est observé pour la contamination de l'échantillon GoodFellow implanté yttrium.

Le piégeage de l'oxygène peut être lié à la présence des solutés eux-mêmes ou à celles de défauts induits par l'implantation encore présents quand la pollution en oxygène est effective. D'après les mesures sur les échantillons implantés en oxygène, nous avons vu apparaître la contamination en oxygène après recuit à 550°C et nous avons observé qu'elle n'était pas

effective à 300°C. Pour l'échantillon implanté titane, la contamination en oxygène n'est pas détectée pour un recuit à 450°C et devient effective à 550°C. Nous pouvons en déduire que cette contamination devient non négligeable dans le domaine de températures compris entre 450°C et 550°C.

Dans ce domaine de température, les mesures par spectroscopie d'annihilation de positons indiquent la présence de défauts **D?** dont la nature est inconnue et la détection de phases oxydes de fer dans les 100 premiers nanomètres pour les différents types de matériaux (EFDA et GoodFellow) et pour les implantations yttrium ou titane. Dans la région du pic d'implantation des solutés, les positons détectent des défauts **D?** et des phases oxydes de fer pour le matériau EFDA et Goodfellow implanté yttrium et des dislocations et des phases oxydes pour le GoodFellow implanté titane. Ainsi la présence d'oxygène ne semble pas être corrélée à celle des défauts **D?** puisque la concentration en oxygène est minimale dans les 100 premiers nanomètres où sont détectés ces défauts. Le piégeage de l'oxygène semble donc lié à la présence de ces solutés.

Des mesures d'EXAFS ont été réalisées en collaboration avec S.Camelli sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL sur les échantillons GoodFellow implantés avec des ions Y de 1.2 MeV avec une fluence de 2 et  $3 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> avant et après recuit à 750°C ou après co-implantation d'oxygène.

Les spectres d'absorption au seuil K dépendent des traitements (implantation et recuits) effectués. La transformée de Fourier des spectres présente des pics localisés à différentes distances. Ainsi un pic de forte amplitude avec un maximum à la distance atomique de 2.68Å est mis en évidence dans l'échantillon implanté Y à la fluence de  $2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $3 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Lorsque l'échantillon implanté Y  $2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> est par la suite implanté en oxygène (285 keV,  $2.7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>) un nouveau pic apparaît à la distance d'environ 1.9 Å. Ces résultats montrent que l'environnement chimique des atomes d'yttrium change quand l'oxygène est introduit. La distance la plus courte indique que des atomes d'oxygène deviennent premiers voisins d'une partie des atomes d'yttrium.

Lorsque l'échantillon implanté Y à la fluence de  $3 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> est recuit à 750 °C dans le four à bombardement électronique pendant une heure, le pic avec un maximum à la distance de 1.9 Å domine le spectre. Cela indique que des atomes d'oxygène entourent des atomes d'yttrium confirmant la possibilité de l'yttrium de piéger les atomes d'oxygène. Des modèles de configuration atomiques ont été utilisés pour « fitter » les données expérimentales. Cependant l'intensité des signaux accumulés n'est pas suffisante pour discriminer différents environnements atomiques. Ainsi ces mesures EXAFS mettent en évidence l'existence de complexes Y-O après recuit à 750°C. La formation de ces clusters peut s'expliquer par la forte affinité de l'yttrium pour l'oxygène. Des calculs DFT ont montré que l'énergie de liaison de l'yttrium avec l'oxygène est de 0.85 eV en deuxième voisin indiquant une forte interaction entre ces deux éléments.

Pour une même microstructure (GoodFellow), la quantité d'oxygène piégée est environ 3.2 fois plus faible pour l'implantation de titane par rapport à celle obtenue dans l'implanté yttrium alors que la fluence en soluté est 1.5 fois plus élevée pour l'échantillon implanté titane. Ainsi le rapport de la concentration en oxygène par rapport à la concentration en solutés est d'environ 0.4 pour le titane et d'environ 2 pour l'yttrium.

Cette différence peut être liée à la plus faible valeur de l'énergie de liaison Ti-O qui a été calculée à 0,26 eV (en premier voisin) et 0,55 eV (en second voisin). Ainsi même si une quantité équivalente d'oxygène pénètre dans les échantillons implantés titane ou yttrium, la fraction qui restera piégée autour des solutés dépend de cette énergie de liaison. En effet, elle peut être à l'origine de la formation de germes constitués de solutés-oxygène sur lesquels les atomes d'oxygène peuvent s'accumuler pour former des complexes  $n$ Solutés- $m$ Oxygène dont la taille dépendra de l'apport en oxygène par diffusion, du nombre d'atomes de solutés total qui peuvent s'associer et de la stabilité des clusters en fonction de la température. Ainsi les valeurs d'énergie de liaison indiquent que le nombre de germes sera plus favorable pour l'yttrium pour lequel la valeur de l'énergie de liaison est supérieure. Il est intéressant de noter que les positons ne détectent pas d'environnement yttrium ou titane dans les échantillons implantés yttrium et titane recuits à 550°C, mais plutôt un environnement Fe-O. Celui-ci peut être lié au piégeage des positons dans les nanoclusters d'oxyde de fer ou des défauts décorés avec de l'oxygène. Ce point sera discuté dans le chapitre IV sur les défauts détectés par spectroscopie d'annihilation de positons.

#### Conclusion

Nous avons observé une contamination en oxygène dans les échantillons implantés avec des ions yttrium et titane lors d'un recuit à 550°C. Celle-ci est due à la diffusion de ce soluté qui est favorisée par la microstructure à petits grains des échantillons GoodFellow comme nous l'avons vu dans la section III.2.2. Cette contamination localisée dans la zone implantée en yttrium et titane est liée à leur présence. En effet les solutés yttrium et titane piègent l'oxygène qui a pénétré dans l'échantillon. Il semble que l'yttrium favorise le piégeage de l'oxygène par rapport au titane.

### III.1.4. Comportement de l'oxygène dans le cas de la co-implantation d'yttrium et d'oxygène

Un échantillon GoodFellow a été co-implanté avec des ions yttrium d'énergie 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> et des ions oxygène d'énergie 285keV à la fluence de  $2.7 \cdot 10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>. L'échantillon a d'abord été implanté en yttrium puis en oxygène. Les implantations ont été réalisées à HZDR, puis les échantillons ont été stockés à température ambiante dans des boîtes à membranes pendant deux ans.

#### III.1.4.1 Profil d'oxygène à l'état tel qu'implanté dans le cas de la co-implantation d'yttrium et d'oxygène

Les profils de concentration de l'oxygène mesurés en mode checkerboard dans l'échantillon GoodFellow co-implanté yttrium 1.2 MeV- $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> et oxygène 285 keV- $2.7 \cdot 10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> sont présentés dans la Figure 53 pour trois grains dans le même cratère, et comparés au profil théorique SRIM pour ces conditions d'implantations. Les valeurs caractéristiques de profils sont reportées dans le Tableau 26.

Les profils d'oxygène obtenus sur les trois grains différents montrent une distribution quasi homogène en oxygène sur le cratère mesuré en considérant l'erreur de l'analyse. La profondeur moyenne du maximum de concentration en oxygène est située à  $255 \pm 12$  nm. Lorsqu'on compare les profils expérimentaux avec le profil SRIM d'implantation, on remarque qu'ils sont légèrement décalés d'environ 30 nm vers la surface.

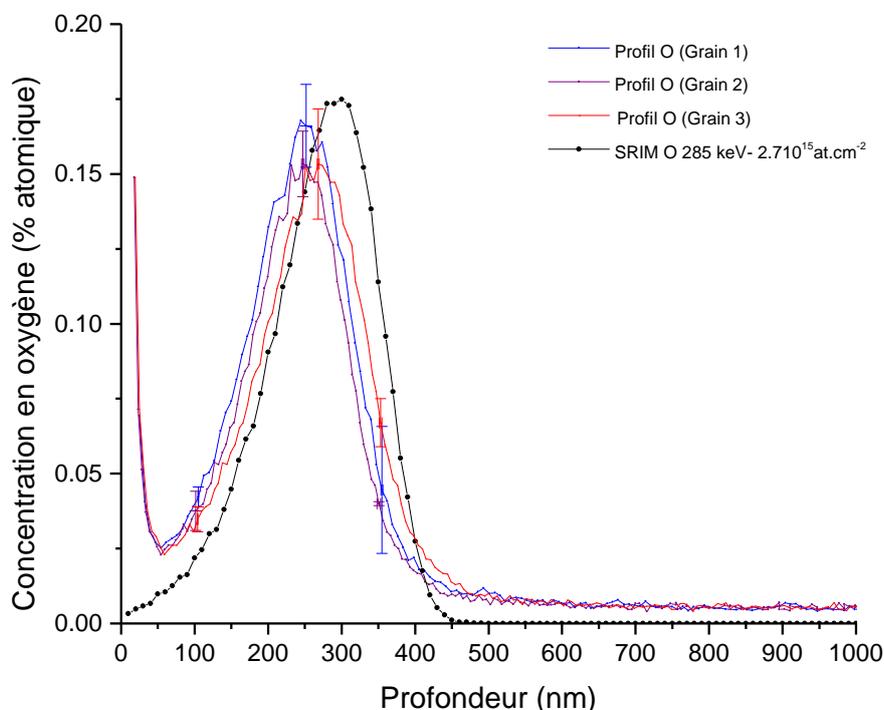


Figure 53 : Profils de concentration d'oxygène dans un échantillon co-implanté yttrium 1.2MeV  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et oxygène 285keV- $2.7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> mesuré après implantation

La dose moyenne mesurée sur les trois grains mesurés est de  $2.5 \cdot 10^{15} \pm 0.3 \text{ at.cm}^{-2}$  (voir Tableau 26). Cette valeur est très proche de la fluence d'implantation souhaitée de  $2.7 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ . En effet, une erreur de 10 à 15 % sur la fluence d'implantation est communément admise liée à l'erreur sur la mesure de courant ou à l'instabilité de courant pendant l'implantation. Contrairement à l'implantation d'oxygène 650 keV, nous n'observons pas de perte en oxygène après implantation. De plus, cet échantillon a été mesuré plusieurs fois durant ces trois années et aucune variation de concentration d'oxygène n'a été détectée.

Ce résultat est cohérent avec les résultats que nous avons vus précédemment.

	Dose mesurée ( $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [O] max (nm)
(Grain 1)	$2.6 \pm 0.3$	$63 \pm 3$	$248 \pm 12$
(Grain 2)	$2.3 \pm 0.3$	$44 \pm 2$	$250 \pm 12$
(Grain 3)	$2.5 \pm 0.3$	$49 \pm 2$	$267 \pm 13$

**Tableau 26 : Informations sur les profils d'oxygène mesurés dans un échantillon co-implanté yttrium et oxygène après implantation**

#### III.1.4.2 Évolution du profil d'oxygène en fonction de la température

Dans cette partie, l'évolution des profils d'oxygène dans l'échantillon co-implanté en fonction de la température est présentée. Rappelons que l'échantillon a été recuit dans le four à bombardement électronique sous vide dix fois à différentes températures croissantes de  $100^\circ\text{C}$  à  $550^\circ\text{C}$  par pas de  $50^\circ\text{C}$ .

La Figure 54 présente les résultats obtenus pour un échantillon co-implanté yttrium et oxygène à 285 keV à la fluence de  $2.7 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  pour quatre températures de recuits. Les différents profils obtenus sont comparés à l'état tel qu'implanté. Le Tableau 27 récapitule les informations relatives aux différents profils acquis.

Sur la Figure 54 (a), on observe que les profils après recuit à  $200^\circ\text{C}$  sont localisés dans la zone initialement implantée. Comme dans le cas de l'échantillon implanté uniquement avec des ions oxygène de 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ , nous observons une forte diminution homogène d'un facteur 4.6 de la concentration en oxygène.

À partir de 350°C (voir Figure 54 (b)), nous pouvons constater que les profils d'oxygène sont toujours localisés dans la zone implantée. Les concentrations mesurées sont plus élevées que celles obtenues avant recuit à 350°C soit après recuit à 200°C d'un facteur environ 1.8.

Sur la Figure 54 (c) après recuit à 450°C, les profils obtenus ne sont pas identiques et sont décalés vers la profondeur, certains atteignent environ 600 nm. La concentration mesurée en oxygène est de  $1.7 \pm 0.14 \text{ at.cm}^{-2}$  et est proche de celle obtenue pour un recuit à 350°C.

Après un recuit à 550°C (voir Figure 54 (d)), les différents profils d'oxygène se sont déplacés d'environ 50 nm vers la surface. Nous obtenons un maximum de concentration en oxygène à  $206 \pm 10 \text{ nm}$  contre  $261 \pm 12 \text{ nm}$  après implantation. La dose mesurée est supérieure à celle mesurée après le recuit à 450°C.

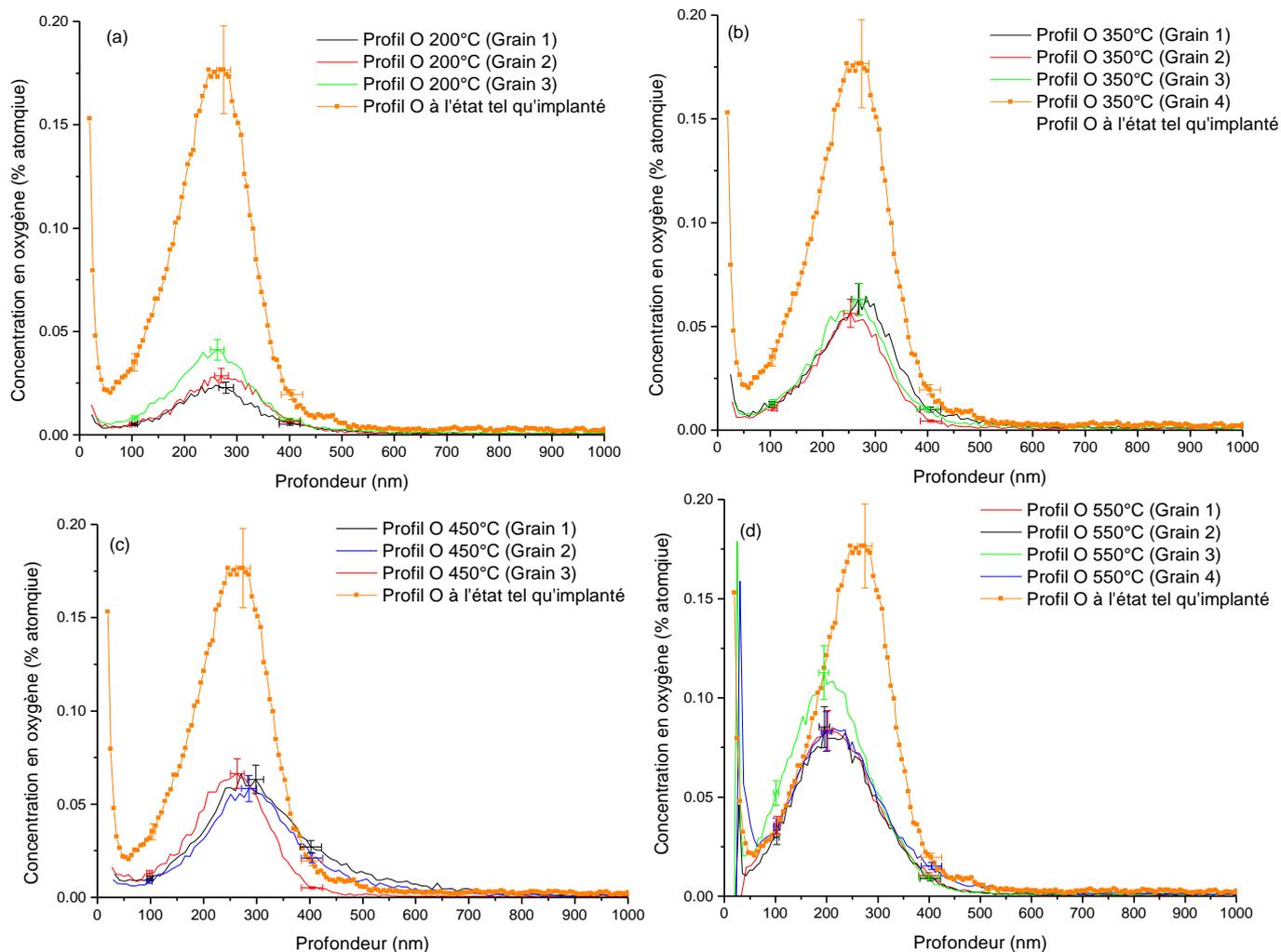


Figure 54 : Profils de concentration d'oxygène dans un échantillon co-implanté yttrium  $1.2\text{MeV}\cdot 2\cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  et oxygène à  $2.7 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ , 285 keV à différentes températures: (a) 200°C ,(b) 350°C et (c) 450°C et (d) 550°C

	Dose moyenne mesurée ( $10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse moyenne de pulvérisation (nm/min)	Profondeur moyenne [O] max (nm)		Dose moyenne mesurée ( $10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse moyenne de pulvérisation (nm/min)	Profondeur moyenne [O] max (nm)
200°C (Grain 1 à 3)	0.53 ±0.06	64 ±3	265 ±13	450°C (Grain 1 à 3)	1.17 ±0.14	74 ±4	277 ±14
350°C (Grain 1 à 4)	0.99 ±0.11	65 ±3	264 ±13	550°C (Grain 1 à 4)	1.58 ±0.19	63 ±3	206 ±10

Tableau 27 : Informations sur les profils d'oxygène mesuré dans un échantillon co-implanté yttrium et oxygène à 285 keV à la fluence de  $2.7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> à différentes températures

### Discussion

Après implantation, le profil d'oxygène dans l'échantillon GoodFellow co-implanté Y & O est conforme à celui attendu contrairement aux cas des échantillons implantés uniquement oxygène. Comme nous l'avons vu au sous chapitre précédent III.2.3 l'yttrium implanté et les défauts associés avant l'introduction de l'oxygène peuvent piéger l'oxygène et limiter sa diffusion pendant l'implantation.

Dès 200 °C l'oxygène peut à nouveau migrer, comme nous l'avons vu dans le cas de l'échantillon EFDA implanté uniquement oxygène à 650 keV. Les mesures indiquent que 78 % de l'oxygène ont été perdus à cette température soit 25 % de plus que dans l'échantillon EFDA implanté oxygène uniquement. Cela peut s'expliquer par la différence de microstructure comme nous l'avons montré dans la partie III.2.1. Il est important de noter que l'yttrium ne migre pas pendant les recuits jusqu'à 550°C comme cela est montré dans la suite de ce chapitre. La quantité d'oxygène restante dans l'échantillon après recuit à 200 °C est bien inférieure à celle de l'yttrium présent (d'un facteur 4 environ). Cela suggère que le piégeage de l'oxygène observé à température ambiante est de multiple nature. Comme nous l'avons vu précédemment la formation des complexes constitués d'atomes d'yttrium et d'oxygène ainsi que des complexes oxygène-lacunes sont énergétiquement favorables. D'après le piégeage d'oxygène observé dans les échantillons implantés Y après recuit à 550°C qui semble lié à la présence d'yttrium nous pouvons en déduire que les complexes Y-O restent stables à 200°C. En ce qui concerne les complexes lacunes-oxygène, nous avons vu que certains peuvent être mobiles comme O-V<sub>3</sub> à température ambiante.

La conservation de la quantité d'oxygène pendant l'implantation indique que ce type de complexe est peu formé pendant cette implantation. Les mesures en spectroscopie d'annihilation des positons détaillées dans le chapitre IV montrent qu'après implantation avec des ions Y de 1.2 MeV la population de défauts est constituée essentiellement de gros clusters lacunaires et de boucles de dislocations. Les atomes d'oxygène introduits dans cette microstructure endommagée peuvent s'associer avec les deux types de défauts. En effet Luthi

et al. ont montré que l'énergie de liaison de l'oxygène avec les dislocations est de 0.5 à 0.7eV<sup>[166]</sup>. Pendant le recuit à 200°C, certains de ces complexes se dissocient et libèrent l'oxygène qui peut alors migrer. Nous verrons au chapitre IV que les clusters de lacunes disparaissent lorsque la température de recuit augmente dès 200°C.

Après recuit à 350°C, la quantité d'oxygène mesurée est 1.8 fois plus élevée qu'après recuit à 200°C. Cela peut être dû à une contamination en oxygène. Or l'analyse de l'échantillon implanté titane ne montre pas de pollution à cette température. De plus, l'allure du profil ne change pas entre 200°C et 350°C. Un artefact lié à la mesure peut être envisagé. Nous avons vu dans le chapitre II.4.3 que la calibration des mesures d'oxygène était compliquée.

Pour vérifier si une contamination en oxygène est possible à cette température, il faudrait mesurer systématiquement le profil d'oxygène dans l'échantillon implanté uniquement en yttrium à différentes températures entre 200°C et 550°C.

Après recuit à 450°C, la quantité d'oxygène est très proche de celle mesurée après recuit à 350°C. La répartition en profondeur n'est pas identique pour tous les profils. La profondeur maximale à laquelle le signal d'oxygène atteint le bruit de fond varie de 400 nm à 500 nm voir 600 nm. Cette différence peut être liée à la dispersion des profils d'implantation de l'yttrium en fonction de l'orientation des grains qui a été mise en évidence dans le travail de C.He <sup>[5]</sup>. En effet, il ne faut pas oublier que les mesures des profils d'oxygène sont réalisées en mode « checkerboard » et sont donc relatives à un grain.

À partir de 550°C, nous observons un décalage des pics de 50 nm vers la surface. La concentration en oxygène détectée est plus importante à cette température. Il est possible que les profils d'oxygène mesurés à 550°C soient un mélange entre la perte par diffusion et une contamination durant le recuit comme celle observée dans l'échantillon implanté uniquement yttrium à la température de 550°C. Cependant la quantité d'oxygène introduite est deux à trois fois plus faible que pour celle observée dans l'échantillon GoodFellow implanté uniquement yttrium.

### Conclusion

Lorsque l'oxygène est implanté après l'yttrium, nous n'observons aucune diffusion pendant l'implantation. La présence des atomes d'yttrium et des défauts induits par l'implantation d'yttrium permet le piégeage de l'oxygène. La migration de l'oxygène est détectée après un recuit à 200 °C et conduit à une perte importante en oxygène de 78 % indiquant une dissociation de certains complexes formés pendant l'implantation. Après recuit à 550°C, une contamination en oxygène décale le profil vers la surface.

## III.2 Comportement des solutés yttrium et titane dans le fer bcc

Tout comme dans le cas des échantillons implantés uniquement oxygène à 650 keV, deux qualités de fer EFDA et GoodFellow ont été implantées avec des ions yttrium d'énergie 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> à température ambiante. L'implantation de titane a été réalisée dans un échantillon GoodFellow à l'énergie de 700 keV et avec une fluence de  $3.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>. Les implantations d'yttrium ont été réalisées à Jannus Saclay et celles de titane à HZDR (Rosendorf, Allemagne).

### III.2.1 Analyse SIMS sur les échantillons implantés yttrium

Cette partie présente les résultats obtenus sur les échantillons implantés yttrium à 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>. Les implantations ont été réalisées à JANNuS Saclay avec des ions yttrium à une énergie de 1.2 MeV à température ambiante sur les deux qualités d'échantillons EFDA et GoodFellow sur le même porte-échantillon et en même temps.

Les conditions expérimentales pour l'acquisition des profils de concentration en yttrium sont détaillées dans la section II.4.2. Le soufflage d'oxygène est utilisé afin de garantir une abrasion homogène des différents grains présents dans le cratère de  $150\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$ . Le profil d'yttrium est ensuite extrait sur une zone de diamètre  $33\mu\text{m}$  située au centre du cratère. Finalement, la profondeur de cratère est mesurée par un profilomètre après l'analyse afin d'obtenir les vitesses d'abrasion.

Une première partie de ce sous-chapitre est dédiée aux profils d'yttrium mesurés dans les échantillons à l'état tel qu'implanté. Ils seront présentés en fonction de la qualité des échantillons utilisés. Une seconde partie traite des profils d'yttrium mesurés après recuit à 550°C dans les deux types d'échantillons EFDA et GoodFellow.

#### *III.2.1.1 Profil d'yttrium à l'état tel qu'implanté dans un échantillon EFDA*

La Figure 55 représente les profils de concentration en yttrium dans l'échantillon EFDA implanté à 1.2 MeV avec une fluence de  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> mesuré par SIMS à l'état tel qu'implanté sur deux cratères et comparés au profil SRIM calculé pour ces conditions d'implantations. Il est important de rappeler que le programme SRIM ne tient pas compte de la structure cristalline, et de la microstructure du matériau. Or les profils d'implantation de l'yttrium peuvent varier en fonction de l'orientation des grains considérés comme cela a été démontré dans le travail de C.He<sup>[5]</sup>. Pour cet échantillon, il est important de noter que chaque cratère a été mesuré dans un grain unique étant donné la grande taille des grains de l'échantillon.

Les profils de concentration en yttrium obtenus montrent une distribution hétérogène et sont décalés vers la surface par rapport au profil SRIM théorique. Ils présentent un maximum à une profondeur de 220 nm (cratère 1) et 182 nm (cratère 2), tandis que le profil SRIM a son maximum à 270 nm. La dose d'yttrium mesurée ne varie quasiment pas d'un cratère à un autre et la valeur moyenne est de  $1.95 \pm 0.2 \text{ at.cm}^{-2}$ . Elle est équivalente à la fluence d'implantation demandée.

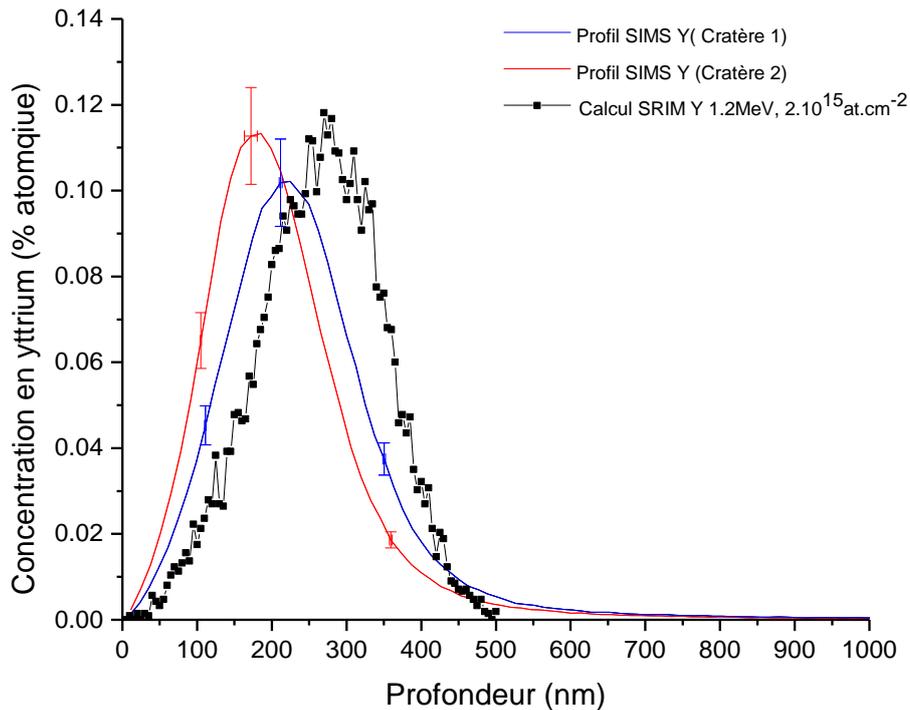


Figure 55 : Profils SIMS d'yttrium implanté à 1.2 MeV à la fluence de  $2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  mesurés après implantation dans l'échantillon EFDA comparé au profil SRIM théorique

	Dose mesurée ( $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [Y] max (nm)
Cratère 1	$1.9 \pm 0.2$	$61 \pm 3$	$220 \pm 11$
Cratère 2	$2.0 \pm 0.2$	$65 \pm 3$	$182 \pm 9$

Tableau 28 : Informations relatives aux profils d'yttrium mesurés sur les différents cratères dans un échantillon EFDA

## III.2.1.2 Profil d'yttrium à l'état tel qu'implanté dans un échantillon GoodFellow

Le profil de concentration en yttrium implanté à 1.2 MeV avec une fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> dans l'échantillon GoodFellow est présenté sur la Figure 56. Les profils ont été mesurés à l'état tel qu'implanté sur deux cratères et comparés au profil SRIM et Marlowe calculé pour ces conditions d'implantation.

Tout comme dans l'échantillon EFDA, nous observons une distribution en yttrium qui varie d'un cratère à un autre. Nous obtenons donc deux profils différents avec des maximums situés à 225 nm (cratère 1) et 210 nm (cratère 2). Les profils sont légèrement décalés vers la surface par rapport au profil SRIM théorique. En prenant en compte l'erreur de la mesure, on constate que les profils d'implantations sont très proches. La dose d'yttrium mesurée varie peu et la valeur moyenne est de  $1.65 \pm 0.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>.

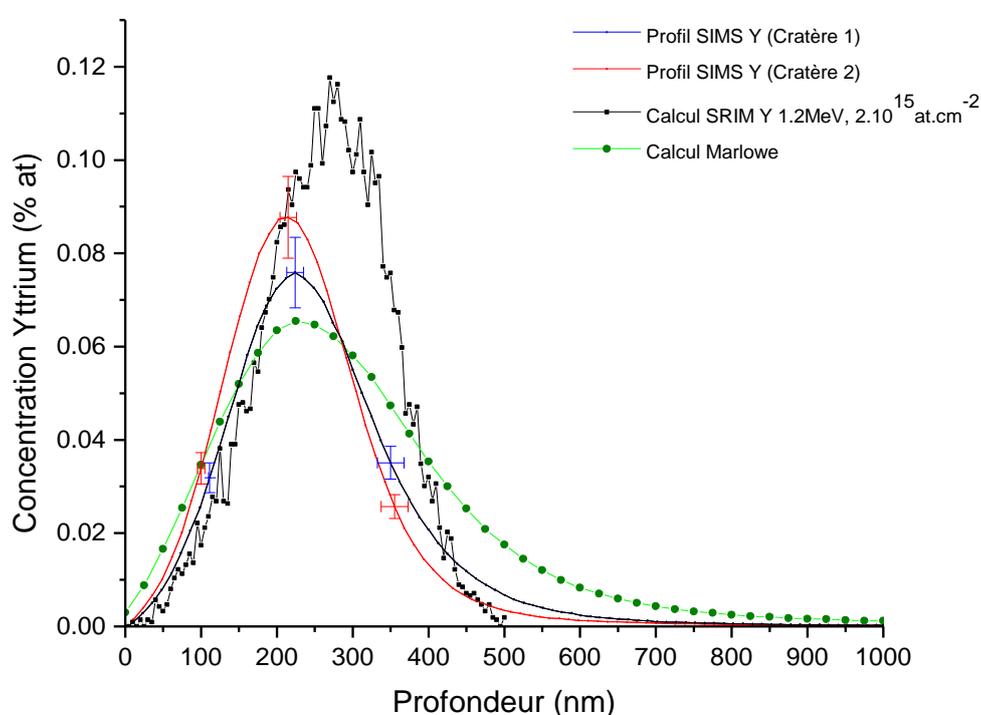


Figure 56 : Profils SIMS d'yttrium implanté à 1.2 MeV à la fluence de  $2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> mesurés après implantation dans l'échantillon GoodFellow comparé au profil SRIM théorique et Marlowe

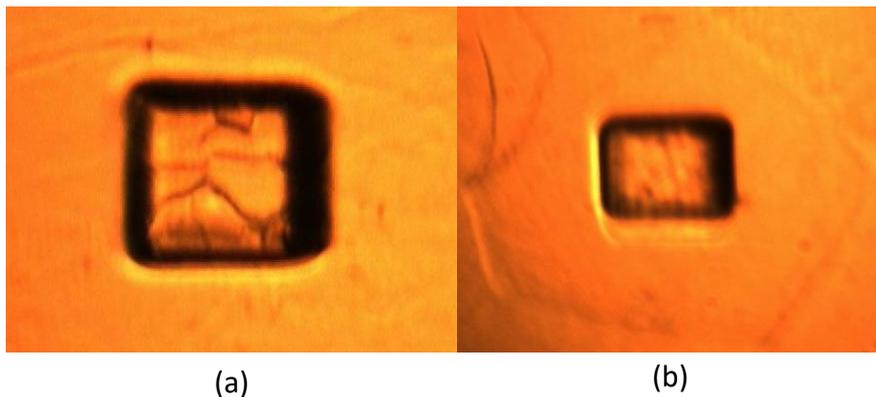
	Dose mesurée ( $10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur du maximum (nm)
Cratère 1	$1.6 \pm 0.2$	$61 \pm 3$	$225 \pm 11$
Cratère 2	$1.7 \pm 0.2$	$62 \pm 3$	$210 \pm 10$

Tableau 29 : Informations relatives aux profils d'yttrium mesurés sur les différents cratères dans un échantillon GoodFellow

### Discussion

Il faut noter que dans l'échantillon GoodFellow, la zone analysée est constituée de plusieurs grains tandis que pour l'échantillon EFDA il n'y a qu'un seul grain (voir Figure 57). Dans l'échantillon GoodFellow, le profil obtenu sera donc une convolution des profils d'implantation dans chaque grain qui peuvent avoir des orientations différentes. Or ces profils dépendent de l'orientation des grains. Nous pouvons noter que les profils sont dissymétriques et s'étalent vers la profondeur.

C. Ortiz.(CIEMAT) a calculé le profil d'implantation de l'yttrium à 1.2 MeV grâce au code de calcul MARLOWE. Ces calculs prennent en compte la microstructure du matériau et une distribution d'orientation de grains isotrope est considérée. Le profil MARLOWE est plus proche de la surface, mais également plus large que le profil SRIM. Il s'étale vers le volume de l'échantillon. Cette différence peut provenir d'un effet de canalisation des atomes d'yttrium qui n'est pas pris en compte dans le code de calcul SRIM, car celui-ci considère un matériau à l'état amorphe. Les profils d'yttrium mesurés dans l'échantillon Goodfellow ont une allure proche de celles des profils calculés avec le code MARLOWE en particulier ils présentent une dissymétrie avec une queue en profondeur.



**Figure 57 : Cliché optique d'un cratère après acquisition d'un profil d'yttrium mesuré (a) dans l'échantillon GoodFellow,(b) dans l'échantillon EFDA**

### III.2.2 Profil d'yttrium après recuit à 550 °C

Cette section présente les résultats concernant les profils d'yttrium mesurés après recuit à 550°C comparés aux profils acquis à l'état tel qu'implanté pour les échantillons EFDA et GoodFellow.

#### III.2.2.1 Profil d'yttrium après recuit à 550 °C dans un échantillon EFDA

La Figure 58 représente les profils de l'yttrium mesurés après recuit à 550°C sur l'échantillon EFDA. Les deux profils présentés sont extraits à partir de deux grains uniques à différents emplacements de l'échantillon. Ils sont comparés aux deux profils mesurés à l'état tel qu'implanté. Nous avons donc deux profils légèrement différents qui présentent un maximum à 193 nm pour le premier et 225 nm pour le second.

Les doses mesurées sur ces deux profils varient de  $1.7 \pm 0.2$  à  $2.2 \pm 0.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. En considérant les incertitudes de l'analyse, nous pouvons affirmer que les profils d'yttrium mesurés après recuit à 550 °C sont proches de l'état tel qu'implanté.

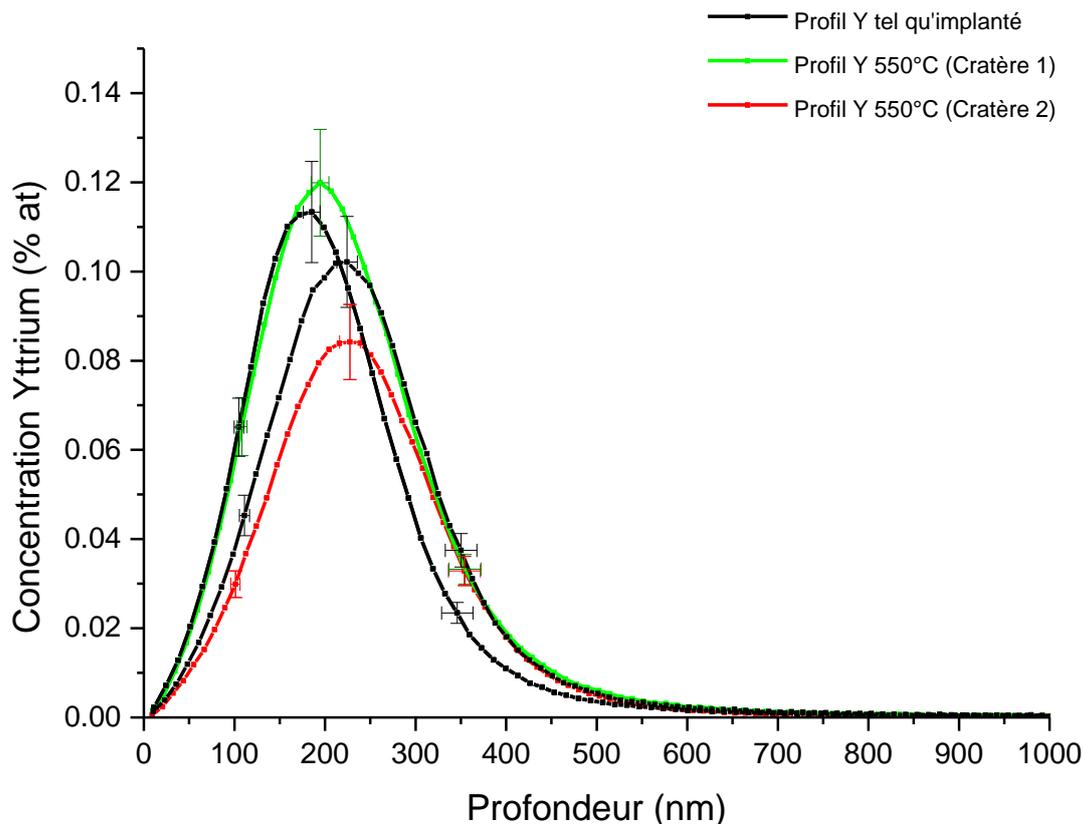


Figure 58 : Profils de concentration d'yttrium dans un échantillon EFDA implanté  $2 \cdot 10^{15}$  at. cm<sup>-2</sup>, 1.2 MeV mesurés après implantation et recuit à 550 °C

	Dose mesurée ( $10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [Y] max (nm)
550°C (Cratère 1)	2.2 ± 0.2	70 ± 3	193 ± 10
550°C (Cratère 2)	1.7 ± 0.2	65 ± 3	225 ± 11

Tableau 30 : Informations relatives aux profils d'yttrium mesurés sur les différents cratères dans un échantillon EFDA

### III.2.2.2 Profil d'yttrium après recuit à 550 °C dans un échantillon GoodFellow

Les profils d'yttrium mesurés dans l'échantillon Goodfellow après recuit à 550 °C pour deux cratères sont représentés sur la Figure 59 , ils sont comparés à l'état tel qu'implanté.

Le maximum des deux pics est centré à 218 nm et 227 nm. Ces pics sont très proches de ceux que nous avons obtenus à l'état tel qu'implanté. La dose d'yttrium mesurée ne varie quasiment pas d'un cratère à un autre et la valeur moyenne est de  $1.65 \pm 0.2$  at.cm<sup>-2</sup>. On remarque que les profils mesurés après recuit à 550°C sont très proches de ceux mesurés à l'état tel qu'implanté en termes d'allures de pic et de concentration. Ces résultats confirment ceux obtenus par C. He [5] sur un échantillon implanté à une fluence 1.5 fois plus importante.

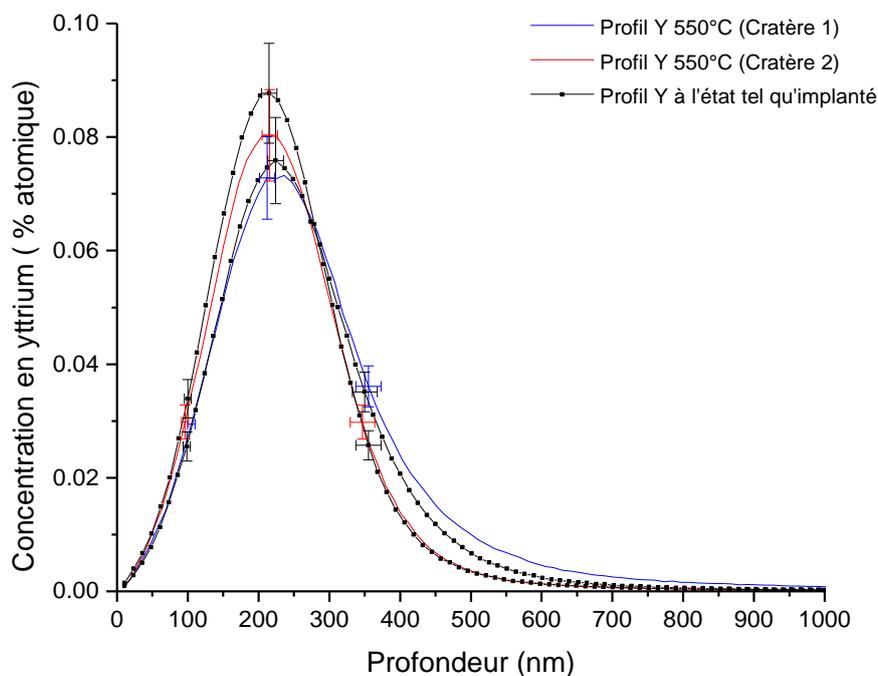


Figure 59 : Profils de concentration d'yttrium dans un échantillon GoodFellow implanté  $2 \cdot 10^{15}$  at. cm<sup>-2</sup>, 1.2 MeV mesurés après implantation et recuit à 550 °C

	Dose mesurée ( $10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [Y] max (nm)
550°C (Cratère 1)	$1.7 \pm 0.2$	$69 \pm 3$	$227 \pm 11$
550°C (Cratère 2)	$1.6 \pm 0.2$	$64 \pm 3$	$218 \pm 11$

Tableau 31 : Informations relatives aux profils d'yttrium mesurés sur les différents cratères dans un échantillon GoodFellow

## Conclusion

Les profils d'yttrium mesurés sur l'échantillon EFDA montrent une plus grande dispersion que ceux mesurés dans l'échantillon GoodFellow. Dans les échantillons GoodFellow, le signal d'yttrium est collecté sur plusieurs grains dans un même cratère et le profil extrait est la moyenne des profils de toutes les orientations des grains. Tandis que dans l'échantillon EFDA, comme il n'y a qu'un grain mesuré par cratère le profil mesuré est caractéristique de l'orientation du grain. Après recuit à 550°C, nous n'observons pas de diffusion de l'yttrium dans les deux qualités d'échantillon. Le maximum des pics est situé à environ 200-220nm de profondeur, le profil s'étend jusqu'à 600-700nm avec 90 % de la concentration d'yttrium réparti sur les 400 premiers nanomètres.

### III.2.3. Profil d'yttrium dans le cas de la co-implantation d'yttrium et d'oxygène

#### III.2.3.1 Profil d'yttrium à l'état tel qu'implanté dans le cas de la co-implantation yttrium et oxygène

La Figure 60 représente le profil de concentration en yttrium implanté à 1.2 MeV avec une fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> mesuré à l'état tel qu'implanté dans l'échantillon GoodFellow co-implanté sur trois cratères et comparé au profil SRIM calculé pour ces conditions d'implantations.

Les pics présentent un maximum à une profondeur de 256 nm (cratère 1), 236 nm (cratère 2) et 226 nm (cratère 3). Comme dans l'échantillon GoodFellow implanté Y 1.2 MeV à Jannus Saclay, le pic est dissymétrique et plus étalé vers le volume. Il peut s'étendre jusqu'à environ 700 nm. Les doses mesurées varient très peu entre les différents cratères et la moyenne des valeurs obtenues pour les trois profils est de  $1.9 \pm 0.2 10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>. En considérant l'erreur de

la mesure et l'incertitude de l'implantation de 10 à 15 %, les doses expérimentales mesurées correspondent à la fluence théorique demandée qui est de  $2.10^{15} \text{at.cm}^{-2}$ .

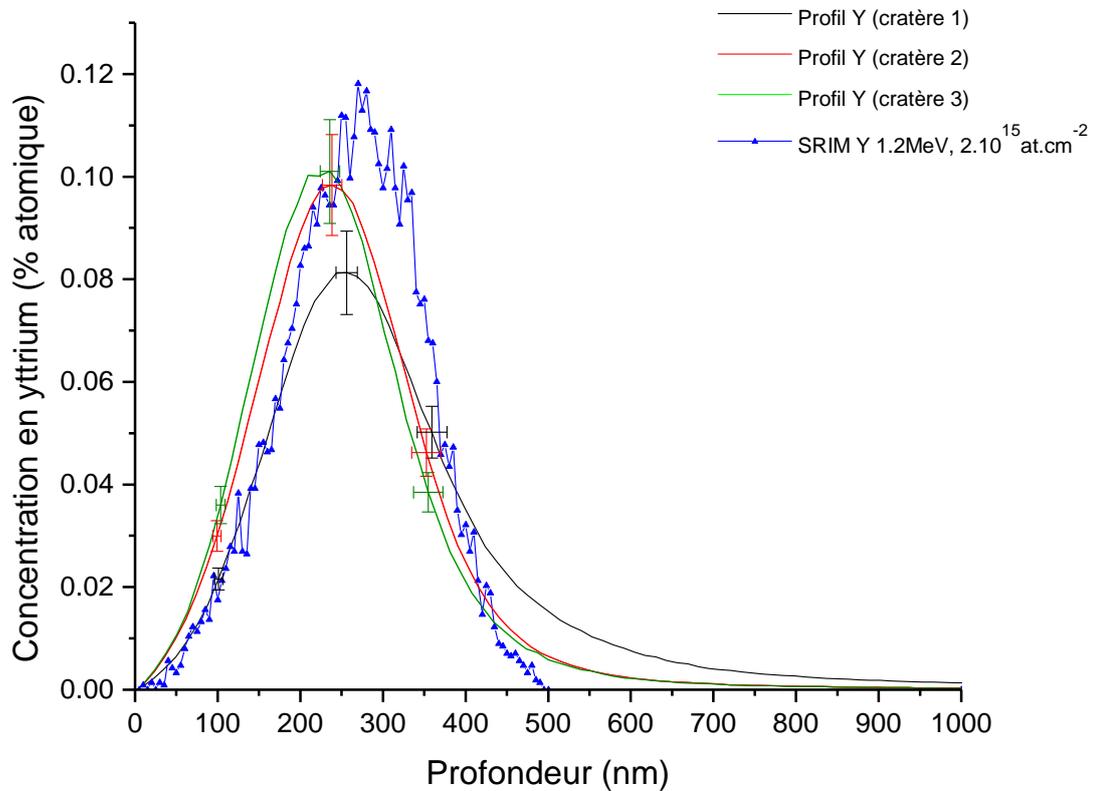


Figure 60 : Profils de concentration d'yttrium dans un échantillon co-implanté yttrium 1.2MeV  $2.10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  et oxygène 285keV- $2.7 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  mesuré après implantation

	Dose mesurée ( $10^{15} \text{at.cm}^{-2}$ )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [Y] max (nm)
(Cratère 1)	$1.9 \pm 0.2$	$64 \pm 3$	$252 \pm 13$
(Cratère 2)	$1.9 \pm 0.2$	$62 \pm 3$	$236 \pm 12$
(Cratère 3)	$1.9 \pm 0.2$	$62 \pm 3$	$232 \pm 12$

Tableau 32 : Informations relatives aux profils d'yttrium mesurés sur les différents cratères dans un échantillon GoodFellow co-implanté yttrium et oxygène

## III.2.3.2 Profil d'yttrium après recuit à 550 °C

La Figure 61 représente le profil de l'yttrium mesuré après recuit à 550°C et comparé au profil tel qu'implanté.

Le profil présente un maximum situé à 242 nm. Lorsque nous intégrons l'aire sous la courbe, nous obtenons une dose expérimentale de  $1.9 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ . Cette valeur est identique à celle mesurée à l'état tel qu'implanté. Par conséquent, nous pouvons considérer qu'il n'y a pas de changement observé du profil d'yttrium après recuit à 550°C dans le cas d'une co-implantation.

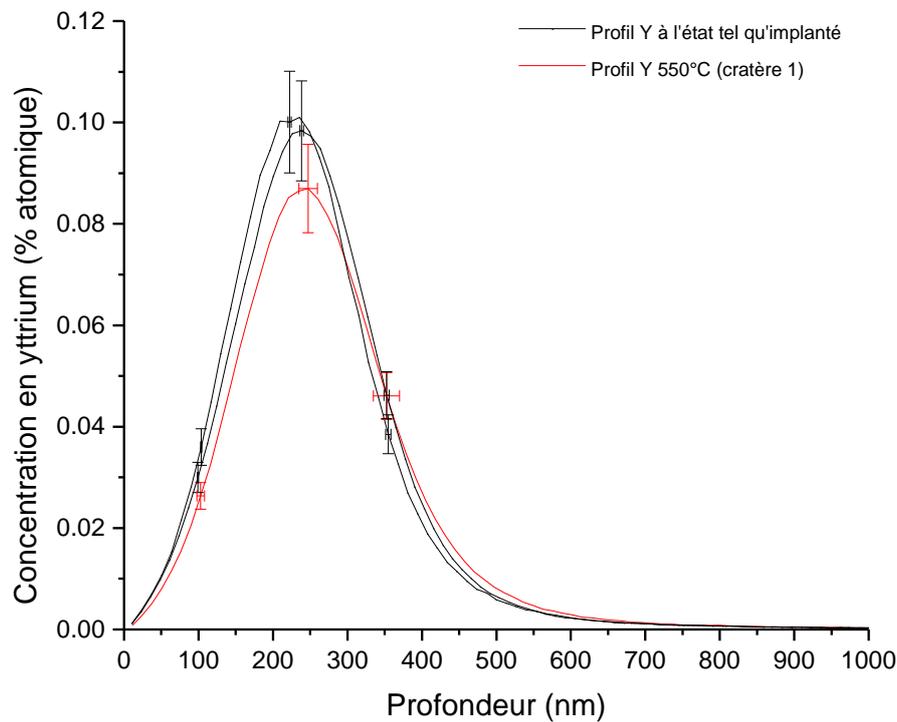


Figure 61 : Profils de concentration d'yttrium dans un échantillon co-implanté yttrium 1.2MeV- $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  et oxygène 285keV- $2.7 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  mesuré après recuit à 550 °C

	Dose mesurée ( $10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$ )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [Y] max (nm)
550°C	$1.9 \pm 0.2$	$64 \pm 3$	$242 \pm 12$

Tableau 33 : Informations concernant l'acquisition du profil d'yttrium à 550 °C dans l'échantillon co-implanté yttrium  $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  et oxygène  $2.7 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$

### Conclusion

Nous avons mesuré les profils d'yttrium implanté à 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> sur deux qualités d'échantillons EFDA et GoodFellow possédant des microstructures différentes. Nos deux qualités d'échantillons sont de type polycristallins. Dans le cas de l'échantillon GoodFellow la densité de grains est très supérieure à l'échantillon EFDA pour une distribution de taille de grains très inférieure.

Nous avons observé des profils d'implantation très différents entre les différentes orientations de grains qui sont induits par l'effet de canalisation qui a lieu lors de l'implantation (voir section 3.1.3).

Contrairement à l'oxygène, nous n'avons pas observé de migration de l'yttrium jusqu'à la température de 550°C. Les profils mesurés après recuit à 550°C sont comparables aux profils mesurés à l'état tel qu'implanté. Il a été montré par Barouh et al. à l'aide de calculs DFT que la présence de défauts lacunaires en sursaturation peut ralentir la diffusion de l'yttrium dans le fer bcc. Les mesures de spectroscopie d'annihilation de positons qui seront détaillées dans le chapitre IV. nous indiquent qu'il n'y a plus de défauts lacunaires à cette température. D'autres études ont montré également que les défauts lacunaires ne sont plus détectés au-delà de 326 °C dans le fer bcc, et que le défaut prépondérant résiduel était les dislocations [101].

Au vu des valeurs du coefficient de diffusion de l'yttrium calculé par différents auteurs dans la littérature [130], il n'est pas du tout surprenant que nous n'observions pas de migration d'yttrium dans le fer après un recuit à 550°C pendant une heure. Le coefficient de diffusion de l'yttrium à 800K a été calculé à  $8 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup>/s [116]. Notre recuit a été effectué à 825 K (550°C).

### III.2.4 Analyse SIMS sur les échantillons implantés titane $3.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>, 700 keV

#### III.2.4.1 Profil de titane à l'état tel qu'implanté

La Figure 62 représente le profil de concentration de titane implanté à 700 keV à la fluence de  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> mesuré à l'état tel qu'implanté sur un échantillon GoodFellow. Le Tableau 34 récapitule les informations concernant les profils de titane. Les profils ont été mesurés sur deux cratères à des emplacements différents de l'échantillon GoodFellow et ils contiennent plusieurs grains d'orientations différentes. Ils sont comparés au profil théorique attendu par le code de calcul SRIM.

Les conditions expérimentales pour l'acquisition des profils de titane sont détaillées dans le chapitre II section 4.3. Pour rappel, un cratère de dimension 150µm\*150µm est choisi pour mesurer le profil de titane. Le soufflage d'oxygène est utilisé afin de garantir une abrasion

homogène des différents grains présents sur la surface analysée. Le profil de titane est ensuite extrait sur une zone de diamètre 33  $\mu\text{m}$  située au centre du cratère. Finalement, la profondeur de cratère est mesurée par un profilomètre après l'analyse afin d'obtenir les vitesses d'abrasions.

Les profils expérimentaux mesurés par SIMS sont décalés vers la surface par rapport au profil théorique obtenu par SRIM. Nous pouvons également remarquer une distribution homogène du titane sur les différents cratères. Les profils possèdent un maximum à 245 nm pour le premier cratère et 250 nm pour le second cratère. Les doses mesurées correspondent aux fluences demandées. L'implantation de titane ne semble pas être influencée par l'orientation des grains contrairement à l'yttrium, car nous mesurons deux cratères avec plusieurs grains ayant des orientations différentes et les profils obtenus sont identiques.

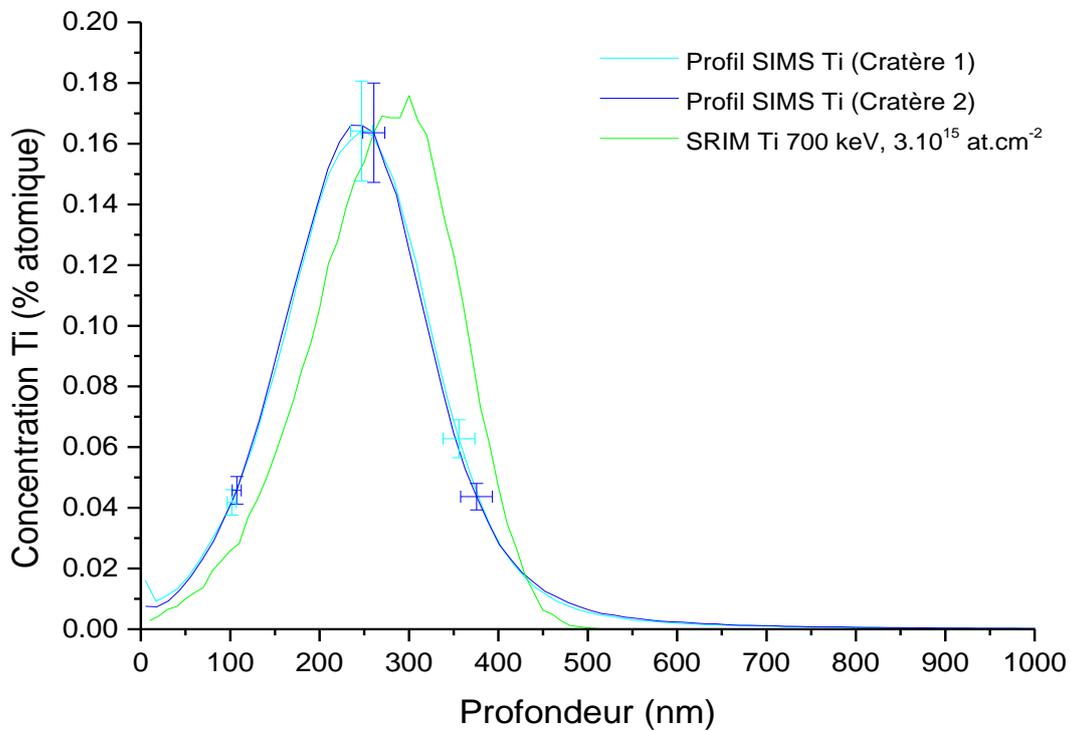


Figure 62 : Profils de concentration de titane mesuré à l'état tel qu'implanté et comparé au profil SRIM correspondant

	Dose mesurée ( $10^{15}\text{at.cm}^{-2}$ )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur [Ti] max (nm)
Cratère 1	$3 \pm 0.3$	$64 \pm 3$	$245 \pm 12$
Cratère 2	$3 \pm 0.3$	$62 \pm 3$	$242 \pm 12$

Tableau 34 : Informations relatives aux profils de titane mesurés sur les différents cratères dans un échantillon GoodFellow

### III.2.4.2 Profil de titane en fonction de la température

Les profils de concentration du titane mesurés après recuits à 450°C, 550°C sont comparés à celui obtenu à l'état tel qu'implanté sur la Figure 63 pour l'implantation titane 700 keV à une fluence de  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>.

Des profils équivalents sont obtenus à 450°C et 550°C, les informations des acquisitions sur les différents cratères sont récapitulées dans le Tableau 35. Les deux profils extraits après recuit à 450°C possèdent la même dose que pour l'état tel qu'implanté en considérant l'incertitude de la mesure. Les maximums des pics sont à 245 nm et 253 nm, ces valeurs sont quasi similaires à celles de l'échantillon à l'état non recuit. Les profils de titane mesurés après un recuit à 550°C nous montrent également à l'erreur près de l'analyse qu'il n'y a pas de changement par rapport à l'état tel qu'implanté.

Nous n'observons pas de différences importantes entre le profil SIMS de l'échantillon à l'état tel qu'implanté et ceux mesurés après un recuit à 450°C ainsi que 550°C, il n'y a donc pas de phénomène de migration observé. Nous pouvons en conclure que le titane est stable dans le fer après un recuit à 550°C.

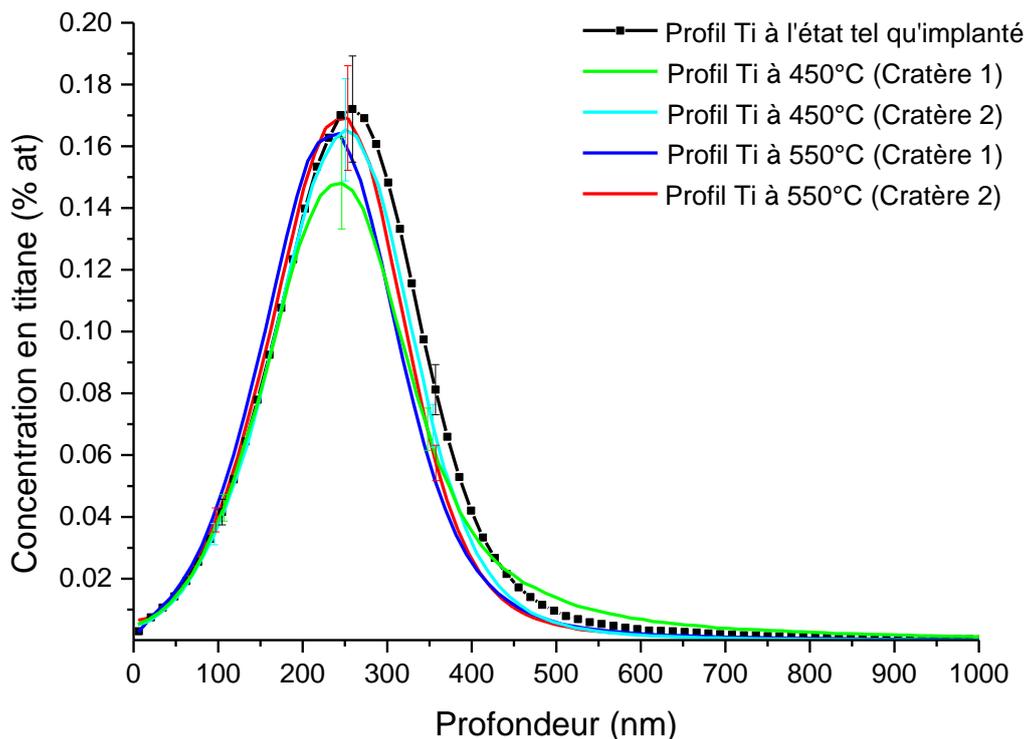


Figure 63 : Profils de concentration de Titane dans un échantillon de fer implanté avec une fluence de  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> à 700keV à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550 °C

	Fluence mesurée ( $10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> )	Vitesse de pulvérisation (nm/min)	Profondeur maximum du pic (nm)
450°C (Cratère 1)	2.85 ± 0.3	65 ± 3	245 ± 12
450°C (Cratère 2)	3 ± 0.3	64 ± 3	253 ± 12
550°C (Cratère 1)	2.94 ± 0.3	61 ± 3	235 ± 12
550°C (Cratère 2)	2.96 ± 0.3	62 ± 3	247 ± 12

Tableau 35 : Informations relatives aux profils de titane mesurés sur les différents cratères à 450 °C et 550 °C

## Conclusion

Nous avons mesuré le profil de titane implanté à une énergie de 700 keV à la fluence de  $3.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> sur un échantillon GoodFellow . Cet échantillon possède une densité de grains élevée et une forte distribution de taille de grains différente ce qui signifie que la probabilité pour que les grains aient des orientations cristallines différentes est élevée.

Contrairement à l'yttrium, nous n'avons pas observé le phénomène de canalisation sur nos profils mesurés après implantation. Les profils mesurés à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550°C sont quasi superposés. Nous n'observons pas de phénomène de migration de titane dans nos échantillons jusqu'à la température de 550°C.

De la même manière que l'yttrium, des estimations du coefficient de diffusion du titane dans le fer ont été réalisées par Klugist et al, ils estiment le coefficient de diffusion à 1100 K à environ  $2.45.10^{-15}$ m<sup>2</sup>/s. Or nous effectuons nos recuits aux environs de 825 K. En prolongeant la droite d'Arrhenius déduite des points expérimentaux obtenus par Klugkist et al. <sup>[182]</sup>, on peut estimer que le coefficient de diffusion  $D_{Ti}$  à 825 K est de l'ordre de  $5.10^{-20}$ m<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>. Si on utilise la relation  $L = \sqrt{D_{Ti} * t}$  avec t : 3600 s et  $D_{Ti} : 5.10^{-20}$ m<sup>2</sup>. s<sup>-1</sup>, on peut estimer la distance que peut parcourir un atome de titane dans la matrice de fer qui est de l'ordre du nanomètre.

### III.3. Pollution de carbone dans le fer bcc

Nous avons également choisi de mesurer le profil de carbone dans les échantillons. Nous avons vu dans le chapitre I.6.3 que les interactions entre les défauts lacunaires et le carbone sont fortes, et que la présence de carbone peut influencer les stades de recuits des défauts lacunaires. De plus, le carbone est toujours présent dans les métaux en impureté aussi faible soit sa concentration. Il est également légitime de se poser la question d'une probable pollution en carbone lors des implantations (possiblement dû à la qualité du vide des accélérateurs).

Les profils de carbone ont été mesurés dans les grains dans lesquels le profil de l'oxygène a été extrait. La profondeur de grain ainsi que la vitesse de pulvérisation sont donc identiques à celle des profils oxygène, nous pouvons donc quantifier les profils en fonction de la profondeur. Nous ne pouvons pas quantifier en concentration le profil du carbone, car nous n'avons pas de référence implantée en carbone à notre disposition.

Les résultats SIMS ainsi que leur analyse sont reportés en annexe A0.

### III.4 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre les profils de concentration de solutés implantés O, Y et Ti mesurés par SIMS en fonction de la nature de l'implantation et de la température de recuit. Nous avons choisi de mesurer systématiquement le profil de carbone dans les échantillons, car nous savons que les interactions entre le carbone et les défauts lacunaires sont très fortes.

Il est important de garder à l'esprit que la méthode SIMS est très locale. Nous avons étudié des matériaux polycristallins, il serait nécessaire de faire des analyses sur une grande quantité de cratères afin d'avoir une meilleure statistique pour discuter de façon plus approfondie des résultats. Nous devons nous contenter d'observations de tendances qui restent néanmoins très intéressantes pour aider la compréhension des résultats de spectroscopie d'annihilation de positons qui seront détaillés dans le prochain chapitre.

Nous avons vu dans ce chapitre des différences systématiques entre les profils expérimentaux et les profils SRIM théoriques. Le programme SRIM ne tient pas compte de la structure cristalline ni de la microstructure du matériau et néglige donc les phénomènes de canalisation.

Grâce aux profils d'yttrium mesurés dans différents échantillons, nous avons pu confirmer les effets de l'orientation des grains sur l'allure de la répartition du soluté en fonction de la profondeur. Les pics d'yttrium présentent un maximum vers 200-250 nm et s'étendent sur de grandes profondeurs jusqu'à 700-800 nm dans certains grains.

Aucune évolution de la forme des profils et de la quantité de soluté n'a été détectée pour des recuits à 550°C quelle que soit l'implantation, qu'elle soit unique ou couplée avec une implantation d'oxygène. Les atomes d'yttrium ne migrent pas dans ces échantillons.

Pour le titane, les effets d'orientations des grains sur l'allure des profils d'implantation ne sont pas détectés et aucun phénomène de migration n'est observé.

Le comportement de l'oxygène est plus complexe. Il dépend de la microstructure de l'échantillon, de la nature des implantations et de la température de recuit. Tout d'abord il faut remarquer que l'oxygène est mobile à température ambiante et la quantité introduite pendant l'implantation est plus faible pour la fluence réalisée lorsque l'échantillon est implanté uniquement en oxygène. La perte en oxygène est favorisée par la plus forte densité de joints de grain dans l'échantillon GoodFellow. Celle-ci est accentuée lorsque la température augmente jusqu'à ce qu'un autre phénomène compense cette perte en oxygène.

Ainsi nous avons observé qu'une contamination en oxygène se produit lors des recuits sous vide à 550°C. L'intensité de cette contamination dépend de l'état de la microstructure de l'échantillon et est favorisée par la présence des solutés yttrium et titane. Il semble que ceux-ci piègent des atomes d'oxygène qui ont pu pénétrer dans l'échantillon lors du recuit. L'yttrium semble plus efficace pour capturer l'oxygène. L'influence de l'yttrium est aussi visible lorsque l'implantation d'oxygène est réalisée après celle de l'yttrium dans l'échantillon co-implanté. Ainsi différents types de pièges peuvent bloquer les atomes d'oxygène et les libérer lorsque la température de recuit augmente. Ces pièges peuvent être des solutés eux-mêmes, mais aussi les défauts induits pendant l'implantation d'ions lourds comme des clusters de lacunes ou des dislocations.

Enfin, nous avons observé une faible contamination en carbone uniquement au cours des recuits à 550°C.

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur les défauts détectés dans les échantillons implantés et sur leur évolution en fonction de la nature de l'ion implanté et de la température de recuit après implantation grâce à la spectroscopie d'annihilation des positons. Ces mesures ont été effectuées en utilisant un spectromètre d'élargissement Doppler couplé à l'accélérateur de positons lents disponible au CEMHTI. Pour quelques échantillons, des mesures de temps de vie ont pu être réalisées avec l'accélérateur de positons pulsés de FRMII (Garching, Allemagne).

Avant d'étudier les défauts induits par implantation, les effets de la préparation des échantillons sont tout d'abord examinés. Puis la nature des défauts lacunaires formés selon la nature de l'ion implanté a été identifiée. Une dernière partie est consacrée à l'étude des différents stades de recuit en fonction de chaque type d'implantation effectuée.

Ces expériences ont été réalisées avec pour objectif de mettre en évidence les effets de la présence de solutés sur l'évolution des défauts lacunaires. Différents lots d'échantillons ont été utilisés afin d'étudier l'influence des impuretés et de la microstructure sur le comportement des défauts en fonction de la température.

### IV.1 Préparation des échantillons pour l'implantation

Les échantillons sont découpés dans des feuilles minces de fer fournies par GoodFellow préparées par laminage à froid et les échantillons EFDA découpés dans des barreaux de fer purs. Les échantillons ont ensuite été polis afin d'obtenir une rugosité de surface la plus faible possible. Tous ces procédés de préparation induisent de nombreux défauts dans les échantillons. Les échantillons ont ensuite subi un traitement thermique visant à éliminer les défauts induits par la préparation. Les échantillons sont par la suite caractérisés par spectroscopie d'annihilation des positons.

#### IV.1.1 Caractérisation des échantillons non implantés

La Figure 64 représente les caractéristiques d'annihilation obtenues sur des échantillons de fer à l'état laminé pour l'échantillon GoodFellow et après traitement thermique à 750 °C pendant une heure sous vide pour les échantillons EFDA et GoodFellow. Ainsi la fraction

d'annihilation de paires  $e^+/e^-$  de faible moment  $S$  ainsi que celles de fort moment  $W$  ont été mesurées en fonction de l'énergie  $E$  des positons incidents.

Dans la Figure 64, seules les courbes  $S(E)$  et  $S(W)$  sont représentées. En effet, l'allure de la courbe  $W(E)$  n'apporte pas d'informations supplémentaires.  $W$  varie de façon inverse à  $S$  en fonction de l'énergie  $E$ . Sur la Figure 64 (b) ont été reportées les caractéristiques d'annihilation du réseau de fer sans défaut  $S_L(Fe)$  et  $W_L(Fe)$  ainsi que les droites caractéristiques de la détection de clusters de lacunes  $D_{Vn}^1(Fe)$  et des monolacunes  $D_V(Fe)$  déterminées dans l'étude de C.He [5].

Pour l'échantillon laminé,  $S$  décroît rapidement entre 0.5 keV et 4 keV, puis plus lentement lorsque l'énergie devient supérieure à 5 keV pour atteindre des valeurs plateaux vers 21 keV. La valeur de  $S$  obtenue à forte énergie est de  $0.385 \pm 0.001$ , cette valeur est supérieure à celle des caractéristiques d'annihilation du positon dans le fer vierge sans défaut qui est  $S_L(Fe) = 0.357 \pm 0.001$  [5]. Sur la Figure 64 (b), la valeur de  $W$  à forte énergie est  $0.09 \pm 0.001$  et est inférieure à la caractéristique d'annihilation dans le fer vierge sans défaut  $W_L(Fe) = 0.11 \pm 0.001$  [5].

Cela indique que des défauts sont présents dans l'échantillon certainement liés à la préparation. Les points  $S(W)$  mesurés sur le plateau sont proches de la droite  $D_V$ . Cela suggère qu'une large fraction des positons s'annihilent dans des monolacunes de fer. Pour les énergies plus faibles, ces points s'écartent de cette droite indiquant que les défauts présents près de la surface sont différents de la monolacune.

Pour les deux types de matériaux EFDA et GoodFellow après polissage et recuit à 750 °C pendant une heure sous vide,  $S$  décroît de façon continue lorsque l'énergie des positons augmente sur toute la gamme explorée.

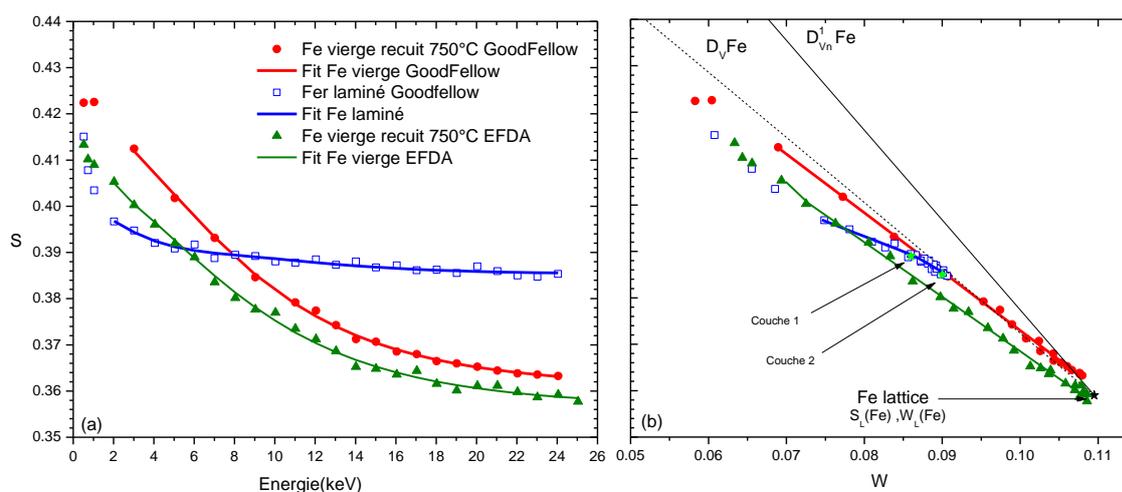


Figure 64 : Caractéristiques d'annihilation d'échantillons de fer mesurées à l'état laminé et après recuit à 750 °C : (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons ; (b)  $S(W)$

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

---

Afin d'obtenir les caractéristiques d'annihilation des positons  $S$ ,  $W$  en fonction de la profondeur les données expérimentales  $S(E)$ ,  $W(E)$  et  $S(W)$  sont analysées avec le logiciel VEPFIT décrit dans le chapitre II.3.4. Le Tableau 36 présente l'ensemble des données extraites par cet ajustement VEPFIT.

L'échantillon de fer laminé a été modélisé avec une structure à deux couches homogènes. Les résultats montrent que la première couche s'étend de la surface jusqu'à 300 nm et montre une longueur de diffusion effective des positons assez courte de 30 nm. La deuxième couche possède des caractéristiques d'annihilation comparables à celles de la première couche avec également une longueur de diffusion courte de 50 nm. L'échantillon de fer laminé contient donc une concentration de défauts non négligeable qui piègent les positons sur toute son épaisseur.

L'échantillon de fer GoodFellow recuit à 750°C pendant une heure a pu être modélisé par une seule couche homogène. Cela signifie que l'état du matériau est homogène sur toute la profondeur sondée par les positons. La valeur de la longueur de diffusion effective des positons obtenue dans cet échantillon est de 156 nm. Cette valeur est proche de la valeur de la longueur de diffusion intrinsèque des positons dans le fer en l'absence de piège à positons. Dans la littérature, la valeur de la longueur de diffusion intrinsèque dans le fer « vierge » sans défaut (fer réseau) est de  $160 \pm 2$  nm<sup>[5]</sup>. La longueur de diffusion des positons dans les métaux est de l'ordre de 100-200 nm<sup>[180]</sup>. Les caractéristiques d'annihilation du volume ( $S_{vol}$  : 0.359,  $W_{vol}$  : 0.1095) des échantillons recuits à 750°C pendant une heure sont très proches des caractéristiques de l'état d'annihilation dans le réseau du fer. Les échantillons de fer recuit à 750°C pendant une heure peuvent donc être considérés comme vierges de défauts aux limites de détection près de la spectroscopie d'annihilation des positons. Les mêmes conclusions peuvent être tirées des mesures et de leurs analyses pour l'échantillon EFDA recuit dans les mêmes conditions (750°C, 1h, sous vide). Les caractéristiques d'annihilation  $S$  et  $W$  et la longueur de diffusion sont très proches pour les deux types de matériaux.

Échantillon			Couche 1				Couche 2		
	$S_{\text{surface}}$	$W_{\text{surface}}$	S	W	$L^+$ (nm)	Épaisseur de couche (nm)	$S_{\text{bulk}}$	$W_{\text{bulk}}$	$L^+$ (nm)
<b>Fer laminé</b>	0.4	0.069	$0.389 \pm 0.002$	$0.086 \pm 0.001$	30	$302 \pm 13$	$0.385 \pm 0.002$	$0.090 \pm 0.001$	$50 \pm 0.7$
<b>Fer recuit 750 °C (GoodFellow)</b>	0.42	0.062					$0.359 \pm 0.001$	$0.1095 \pm 0.001$	$156 \pm 0.7$
<b>Fer recuit 750 °C (EFDA)</b>	0.418	0.065					$0.356 \pm 0.002$	$0.1106 \pm 0.002$	$161 \pm 1$

**Tableau 36 : Caractéristiques d'annihilation dans l'échantillon de fer laminé, fer vierge GoodFellow après recuit à 750 °C et un échantillon de fer vierge EFDA après recuit à 750 °C pendant une heure sous vide déterminées par l'ajustement de données expérimentales S(E) et W(E) grâce au logiciel VEPFIT**

#### IV.1.2 Mise en évidence de la droite d'annihilation caractéristique de la dislocation dans le fer

Les échantillons de fer fournis par GoodFellow sont à l'état laminé. Nous avons vu précédemment qu'ils contiennent une concentration élevée de défauts dont certains sont des lacunes. Il est probable que le laminage introduise également des dislocations. Dans la suite, nous avons étudié l'évolution des caractéristiques d'annihilation des positons en fonction de la température de recuit pour distinguer le comportement des défauts étendus et éventuellement leurs caractéristiques d'annihilation.

Des échantillons de fer laminés ont été recuits entre 100 °C et 550 °C dans un four sous vide pendant une heure. Nous avons observé l'évolution des caractéristiques d'annihilation dans cette gamme de température. Les recuits sont réalisés avec un pas de 50 °C à partir de 100 °C, entre chaque recuit les caractéristiques d'annihilation sont mesurées. Pour des questions de lisibilité, seules les mesures obtenues à quelques températures sont représentées sur la Figure 65. Toutes les mesures sont reportées en Annexe A01.

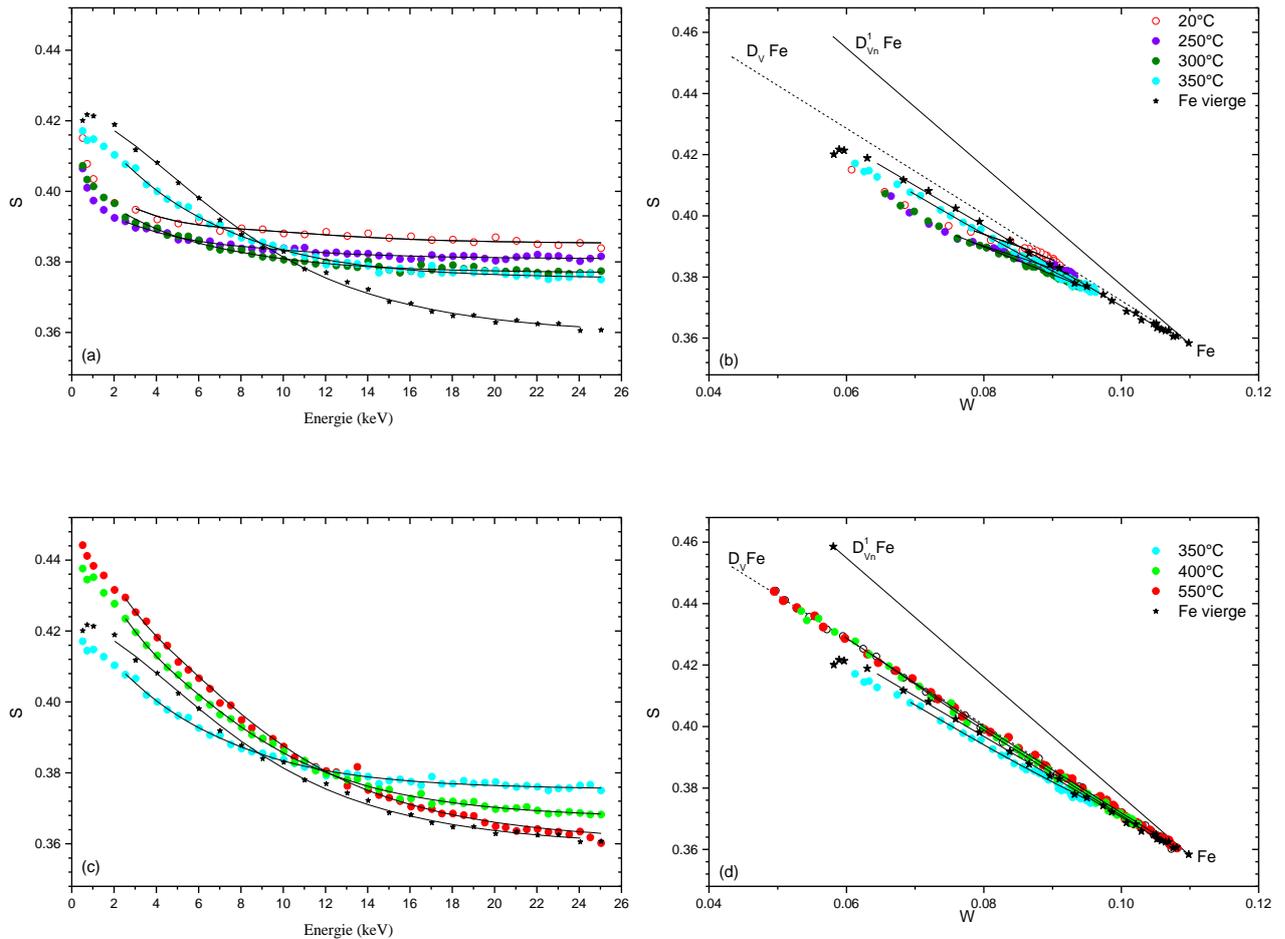


Figure 65 : Caractéristiques d'annihilation des positons d'un échantillon laminé recuit entre la mesure à température ambiante et 550 °C : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons 20 °C-350 °C ; (b) S(W) entre 20 °C-350 °C ; (c) S en fonction de l'énergie incidente des positons 350 °C-550 °C ; (d) S(W) entre 350°C-550°C

Nous pouvons remarquer que les courbes expérimentales  $S(E)$  et  $S(W)$  ne changent pas après recuit à 100 °C. À partir de 100 °C et jusqu'à 300 °C, l'allure des courbes  $S(E)$  et  $S(W)$  reste similaire et nous observons une légère diminution de  $S$  et une augmentation de  $W$  lorsque la température de recuit augmente. À partir de 350 °C, l'allure générale des courbes  $S(E)$  et  $S(W)$  est totalement modifiée par rapport à celles obtenues pour les températures précédentes.

Sur le graphe  $S(W)$ , entre RT et 150 °C les points sont alignés sur la droite  $D_V(Fe)$  ce qui signifie que le piège prépondérant détecté est la monolacune de fer. À partir de 200 °C, les points s'écartent de la droite  $D_V(Fe)$ .

Le changement de pente des points  $S(W)$  observé entre 250 °C et 300 °C révèle un changement de la nature des défauts présents dans l'échantillon. Au-delà de 300 °C, les caractéristiques  $S(W)$  suivent la même droite qui passe par les caractéristiques d'annihilation du réseau du fer  $S_L(Fe)$  et  $W_L(Fe)$ , puis se dirigent vers ces mêmes valeurs du réseau à 550°C.

Les données expérimentales ont été ajustées avec le logiciel VEPFIT afin d'obtenir les caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur. Deux couches sont nécessaires pour obtenir des ajustements corrects jusqu'à la température de 150°C. Lorsque la température devient supérieure ou égale à 200 °C, l'échantillon peut être modélisé comme constitué d'une seule couche homogène. Les caractéristiques d'annihilation extraites de ces ajustements sont reportées dans l'Annexe A1.

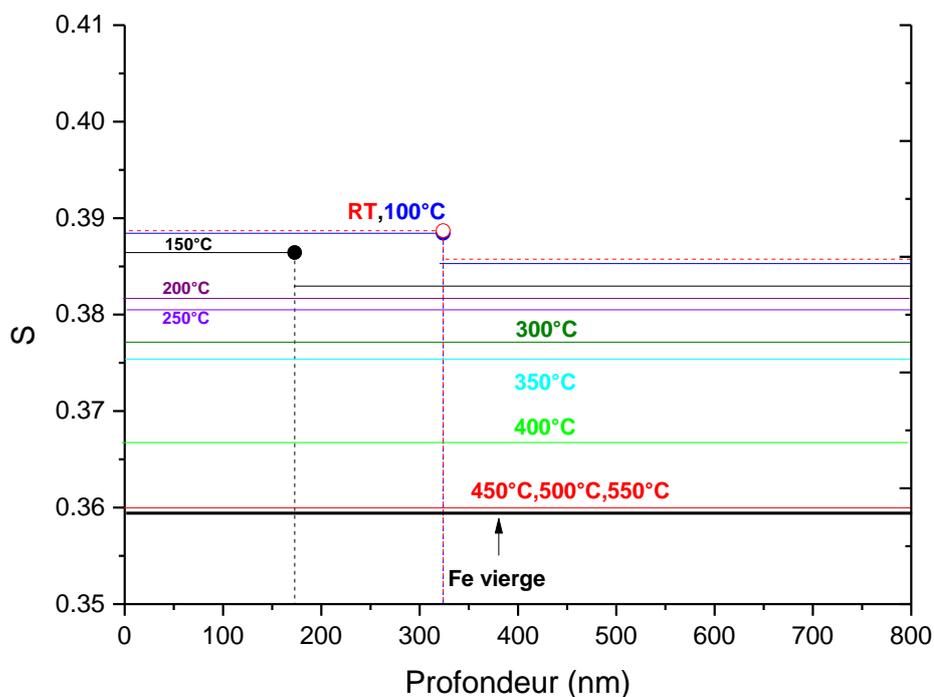


Figure 66 : Caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur pour chaque recuit déterminées par VEPFIT de l'échantillon de fer laminé

La variation de  $S$  en fonction de la profondeur est reportée sur la Figure 66 pour tous les recuits. Nous pouvons constater que l'épaisseur de la première couche est de 300 nm avant recuit, et diminue quand la température de recuit augmente. À partir de 200°C, cette première couche n'est plus distinguable et l'échantillon est homogène en profondeur. Les valeurs de  $S$  et  $W$  montrent la présence de défauts sur toute l'épaisseur sondée. Nous avons choisi de représenter les caractéristiques d'annihilation pour une profondeur de 400 nm en fonction de la température de recuit et les points  $S, W$  pour toutes ces températures sur la Figure 67 (b).

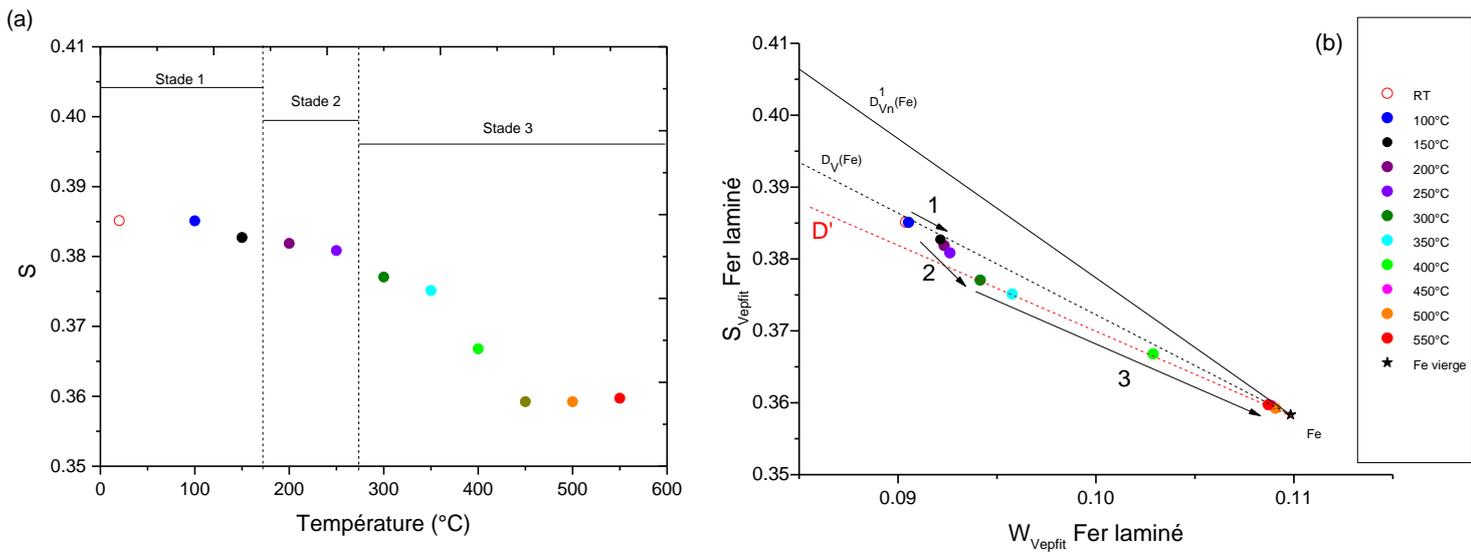


Figure 67 : Caractéristiques d'annihilation obtenues par VEPFIT à une profondeur de 400 nm pour l'échantillon de fer laminé recuit jusqu'à 550°C (a)  $S$  en fonction de la température, (b)  $S(W)$ .

Nous pouvons distinguer trois stades de recuits :

- **Stade 1** : Entre la température ambiante (RT) et 150 °C, les points  $S(W)$  sont alignés et restent sur la droite  $D_V(\text{Fe})$ , la nature du défaut prépondérant détecté semble être la monolacune de fer.
- **Stade 2** : Dans le domaine de température compris entre 150°C et 250°C,  $S$  décroît et les points  $S(W)$  sont alignés et semblent se diriger vers une droite  $D'$ .
- **Stade 3** : À partir de 300 °C et jusqu'à 550 °C, les points  $S(W)$  sont alignés et suivent une même droite  $D'$  rejoignant les caractéristiques d'annihilation du réseau. Ceci indique qu'une même nature de défauts est détectée. La pente de cette droite est inférieure à celle de la monolacune de fer ce qui suggère que le volume libre du défaut est plus faible que celui de la monolacune de fer ou que l'environnement chimique du défaut est différent de celui du fer.

En complément des mesures de spectroscopie d'élargissement Doppler effectuées au CEMHTI, des mesures de temps de vie des positons ont été réalisées sur un échantillon laminé recuit à 300 °C sur la ligne PLEPS (Pulsed Low Energy Positron beam System) de l'institut FRM II à Garching. Ce dispositif délivre un faisceau de positons lents pulsés avec une résolution temporelle de 240 ps. Les positons modérés et regroupés par paquet sont envoyés sur la cible à une fréquence de 50 MHz (20 ns) [169].

Nous avons choisi de faire la mesure entre 16 et 18 keV, car nous avons voulu éviter les effets de surface. De plus, les mesures S(E) reportées sur la Figure 65 (c) indiquent que les caractéristiques d'annihilation ne varient pas dans ce domaine d'énergie. Les spectres de temps de vie sont analysés grâce au logiciel POSFIT qui ajuste le spectre expérimental à l'aide d'un spectre théorique. Cet ajustement va permettre d'obtenir les composantes de temps de vie  $\tau_i$  extraites des spectres de temps de vie et qui correspondent à l'échantillon ainsi que leur intensité respective  $I_i$ .

Le Tableau 37 récapitule les composantes extraites des spectres de temps de vie. Nous pouvons tout d'abord remarquer que les résultats sont proches pour les deux spectres mesurés aux énergies de 16 et 18 keV.

Énergie	$\tau_{\text{moyen}}$ (ps)	$\tau_1$ (ps)	$I_1$ (%)	$\tau_2$ (ps)	$I_2$ (%)	$\tau_3$ (ps)	$I_3$ (%)
18	<b>152</b>	53 ± 2.9	18 ± 0.8	161 ± 0.9	79 ± 0.7	540 ± 8.4	2.8 ± 0.1
16	<b>156</b>	78 ± 3.8	23 ± 1.9	166 ± 1.7	74 ± 1.8	530 ± 8.5	2.9 ± 0.1

Tableau 37: Décomposition de temps vie mesuré sur l'échantillon laminé recuit à 300 °C

Trois composantes de temps de vie sont extraites de ces spectres. Le temps de vie moyen  $\tau_{\text{moyen}}$  défini par  $\tau_{\text{moyen}} = \sum I_i \tau_i$  est de 152 ps et de 156 ps pour les deux spectres mesurés aux deux énergies. Ces temps de vie moyens sont supérieurs au temps de vie du positon dans le réseau du fer vierge ( $\tau_L(\text{Fe}) = 107 \text{ ps}$  [173]). Nous pouvons donc affirmer que des défauts sont présents à 300°C. La composante longue  $\tau_3$  est de 530-540 ps et son intensité est d'environ 3 %. Cette composante peut être attribuée à un défaut particulier. Il est possible que des clusters de lacunes se forment pendant les recuits comme cela a été montré par Vehanen et al. [101] entre 200 K et 500 K dans un échantillon de fer pur déformé à la température de l'azote liquide. Cependant le temps de vie maximum obtenu dans cette étude est de 420 ps à 500 K. H. Schaffer et al ont aussi mis en évidence la présence de cavités dans des échantillons de fer compressés avec des temps de vie plus long de l'ordre de 1-4 ns [170].

La composante  $\tau_2$  montre un temps de vie compris entre 161 ps et 166 ps avec une intensité supérieure à 70 %, ces temps de vie sont très proches du temps de vie caractéristique de boucles de dislocations reporté dans la littérature qui est de 165 ps [171], mais également du temps de vie théorique de boucle de dislocation liée à une monolacune de fer (168 ps) [172]. De plus, nous pouvons noter que la composante  $\tau_1$  est très courte avec une constante de temps de vie d'environ 53 ± 3 ps à 16 keV et 78 ± 4 ps pour 18 keV. Ces valeurs sont inférieures à celle du temps de vie du réseau du fer  $\tau_L(\text{Fe})$  indiquant qu'une fraction des positons s'annihilent dans le réseau. Trois états d'annihilation coexistent dans l'échantillon : le réseau, les dislocations et les cavités et la fraction de positons qui s'annihilent dans les cavités est très faible. Les caractéristiques d'annihilation S et W mesurées dans l'échantillon GoodFellow laminé et recuit à 300 °C sont sur la droite D'. Nous pouvons en conclure que les points S,W appartenant à cette droite correspondent essentiellement à un mélange d'annihilation dans

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

---

le réseau et des boucles de dislocations. La droite D' est donc caractéristique des boucles de dislocations liée ou non liée à une monolacune de fer.

Les caractéristiques d'annihilation  $S_{dis}$  et  $W_{dis}$  dans les boucles de dislocations peuvent être évaluées en considérant que deux états d'annihilation sont détectés. Nous pouvons alors écrire que

$$\tau_{300^{\circ}C} = f_l \tau_l + f_{dis} \tau_{dis}$$

et

$$S_{300^{\circ}C} = f_L S_L + f_{dis} S_{dis} \text{ et } W_{300^{\circ}C} = f_L W_L + f_{dis} W_{dis}$$

Avec  $f_L$  et  $f_{dis}$  les fractions d'annihilation des positons dans l'état du réseau et piégés dans les dislocations respectivement.

$f_L$  et  $f_{dis}$  peuvent être exprimées en fonction de l'intensité des composantes de temps de vie :

$$f_L = \frac{1}{1+I_2/I_1} \text{ et } f_{dis} = 1 - \frac{1}{1+I_2/I_1}$$

Nous pouvons ainsi évaluer les valeurs de  $S_{dis}$  et de  $W_{dis}$  :

$$S_{dis} = \frac{S_{300^{\circ}C} - f_L S_L}{1 - f_L} \text{ et } W_{dis} = \frac{W_{300^{\circ}C} - f_L W_L}{1 - f_L}$$

Les caractéristiques d'annihilation  $S_{dis}$ ,  $W_{dis}$  de la dislocation sont donc égales à :

<b><math>S_{dis}=0.382 \pm 0.005</math> et <math>W_{dis}=0.090 \pm 0.005</math></b>
---

### Conclusion

Dans cette partie, nous avons vu que les échantillons laminés présentent deux types de défauts. Des monolacunes restent détectées après recuit jusqu'à 150°C. À partir de 300°C, les positons s'annihilent dans des dislocations dont les caractéristiques d'annihilation ont pu être déterminées. Ces données n'existent pas dans la littérature. Nous verrons que la connaissance de ces caractéristiques se révélera très utile pour analyser les résultats sur les défauts induits par implantation et leur évolution en fonction de la température.

IV.1.3 Caractérisation d'un oxyde de fer  $Fe_xO_y$ 

Nous avons tenté d'identifier les caractéristiques d'annihilation d'un oxyde de fer afin d'aider à la compréhension des résultats de spectroscopie d'annihilation des positons qui seront présentés dans la suite de ce chapitre. La Figure 68 présente les caractéristiques d'annihilation obtenues dans un oxyde de fer  $Fe_xO_y$  comparé à celui d'un échantillon de fer vierge. Les données expérimentales  $S(E)$  et  $S(W)$  ont été ajustées avec une seule couche homogène, les résultats sont récapitulés dans le Tableau 38

Les caractéristiques d'annihilation représentatives de l'oxyde de fer sont  $S(Fe_xO_y) = 0.376 \pm 0.001$  et  $W(Fe_xO_y) = 0.0825 \pm 0.001$ .

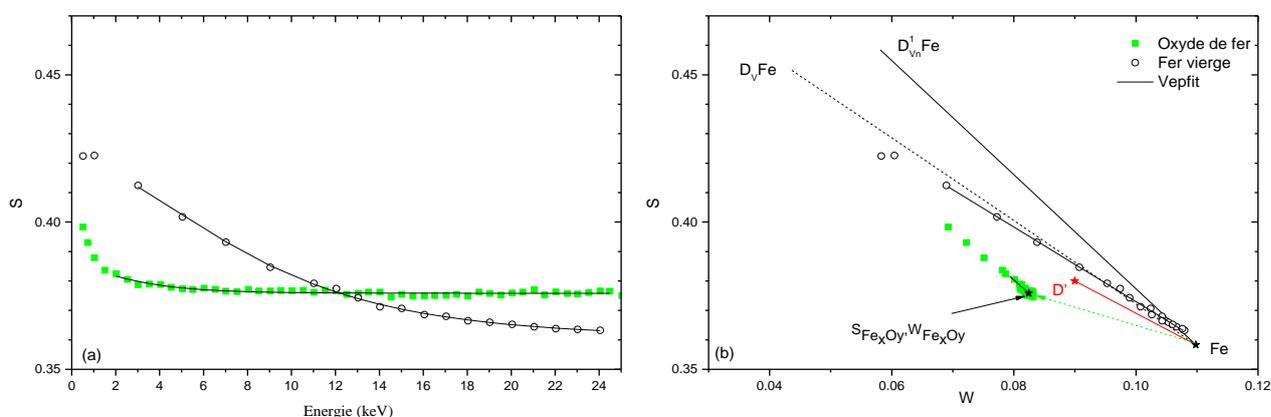


Figure 68 : Caractéristiques d'annihilation des positons mesurées sur un échantillon d'oxyde de fer  $Fe_xO_y$ , (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons ; (b)  $S(W)$

Échantillon	$S_{surface}$	$W_{surface}$	$S_{bulk}$	$W_{bulk}$	$L^+ (nm)$
$Fe_xO_y$	$0.385 \pm 0.001$	$0.078 \pm 0.001$	$0.376 \pm 0.001$	$0.0825 \pm 0.001$	$30 \pm 1.5$

Tableau 38 : Caractéristiques d'annihilation dans un oxyde de fer  $Fe_xO_y$  déterminées par l'ajustement de données expérimentales  $S(E)$  et  $S(W)$  grâce au logiciel VEPFIT

Notons que la longueur de diffusion effective des positons dans cet échantillon oxydé est courte indiquant la présence de pièges à positons. Les caractéristiques mesurées ne sont donc pas celles d'un oxyde de fer parfait, mais la comparaison des caractéristiques d'annihilation mesurées dans les échantillons étudiés à ces valeurs nous permettra de mettre en évidence la présence de phases d'oxydes de fer.

## IV.2 Caractérisation des défauts lacunaires induits par implantation ionique

La deuxième partie de cette étude traite de la nature des défauts induits par implantation ionique pour les différentes natures de solutés étudiées (O, Y, Ti). Les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie d'élargissement Doppler à l'aide d'un accélérateur de positons lents pour sonder les zones endommagées qui s'étendent sur quelques centaines de nanomètres (voir II.1.4 et II.2.4).

L'état initial des échantillons post-implantation y est présenté, ainsi que l'effet de la nature de l'ion sur la distribution de défauts associée. Rappelons que deux types de matériaux ont été étudiés : le fer pur GoodFellow et le fer ultra pur EFDA. Les conditions d'implantations sont récapitulées dans le Tableau 39.

	Type d'ion	Énergie (keV)	Fluence (at.cm <sup>-2</sup> )	Domage max (dpa)	Rp (nm)
EFDA	Y	1200	2x10 <sup>15</sup>	4.85	262
GoodFellow					
EFDA	O	650	2.2x10 <sup>15</sup>	0.52	510
GoodFellow					
GoodFellow	Ti	700	3x10 <sup>15</sup>	3.42	262
GoodFellow	Y & O	1200 & 285	2x10 <sup>15</sup>	5.35	262
			1.8x10 <sup>15</sup>		
			2.10 <sup>15</sup>	5.6	262
			2.7x10 <sup>15</sup>		

Tableau 39 : Conditions d'implantations des échantillons de fer étudiés

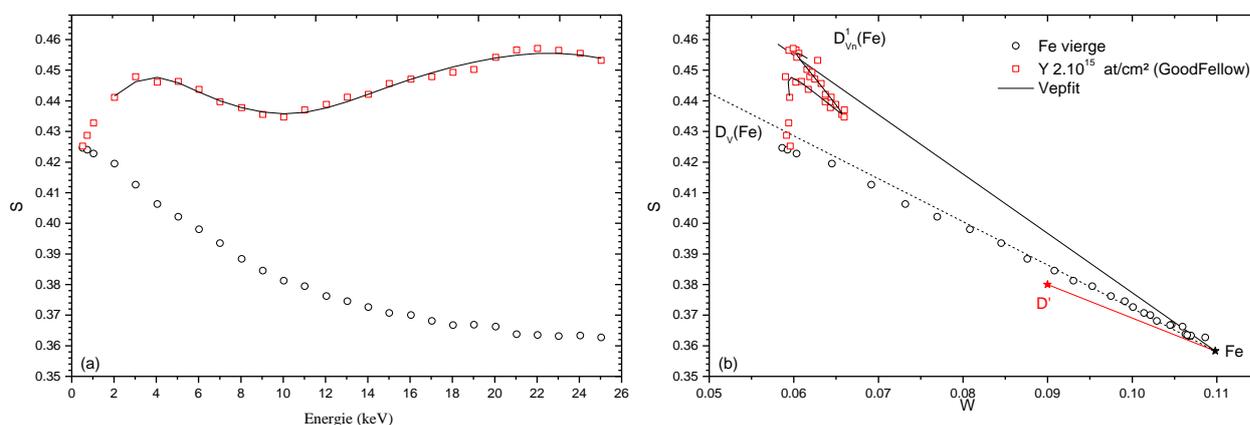
Il faut noter que la concentration de soluté obtenue pour toutes ces implantations est très proche. Le parcours des ions Rp estimé par SRIM est d'environ 260 nm pour les solutés Y, Ti et Y & O. Pour les études sur le soluté oxygène, Rp est deux fois plus profond (environ 500nm).

## IV.2.1 Implantation d'yttrium à 1.2 MeV

Tout d'abord sont présentés les résultats de spectroscopie d'élargissement Doppler pour les échantillons implantés yttrium.

## IV.2.1.1 Echantillon GoodFellow

Nous commencerons par détailler les résultats des mesures de spectroscopie d'annihilation de positons à l'état tel qu'implanté sur un échantillon GoodFellow implanté yttrium avec une énergie de 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Les caractéristiques d'annihilation  $S(E)$  et  $S(W)$  sont représentées sur la Figure 69. La méthodologie adoptée pour traiter les données expérimentales obtenues pour toutes les mesures sera détaillée sur cet échantillon dans cette partie.



**Figure 69 : Caractéristiques d'annihilation des positons mesurées sur un échantillon GoodFellow implantés Y 1.2 MeV avec une fluence de  $2.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons; (b)  $S(W)$**

Sur la Figure 69 (a), nous pouvons tout d'abord observer que les caractéristiques d'annihilation de l'échantillon implanté yttrium possèdent une allure différente de celle typique d'un échantillon de fer vierge. L'implantation d'yttrium a généré des défauts dans l'échantillon avec une distribution en profondeur bien particulière.

Pour un domaine d'énergie compris entre 0 et 4 keV, nous observons une augmentation rapide du paramètre  $S$ , puis une diminution jusqu'à 10 keV puis une nouvelle augmentation jusqu'à 22 keV. Enfin une diminution de  $S$  est observée jusqu'à 25 keV.

Afin d'obtenir la distribution des défauts en fonction de la profondeur, les courbes expérimentales  $S(E)$ ,  $W(E)$  et  $S(W)$  ont été ajustées avec le logiciel VEPFIT. Un modèle à au moins quatre couches homogènes est nécessaire pour représenter les évolutions des caractéristiques  $S$  et  $W$ . Il s'est avéré suffisant pour obtenir des ajustements corrects. La dernière couche correspond au volume non endommagé des échantillons et présente les

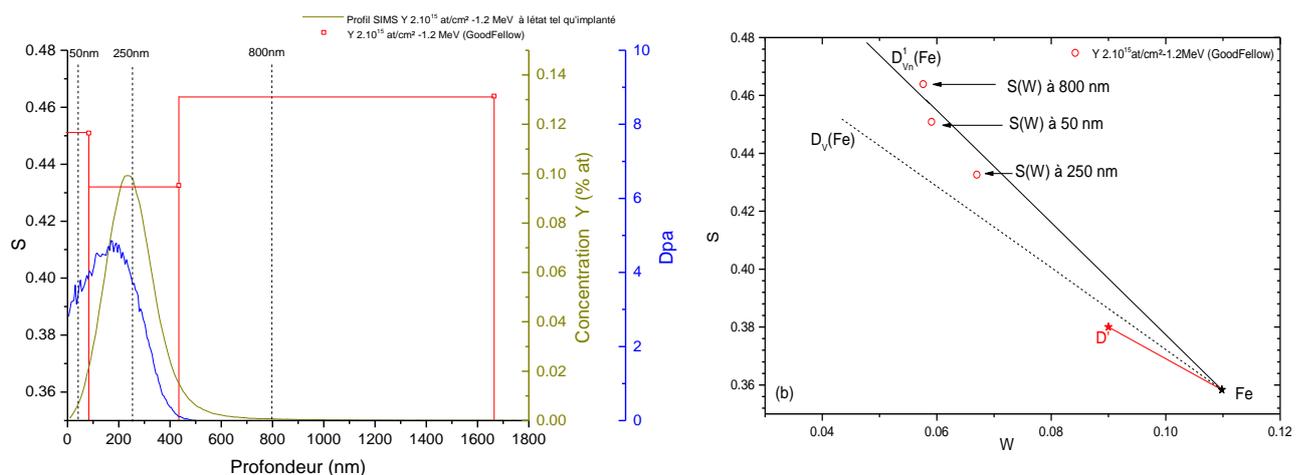
## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

caractéristiques d'annihilation du réseau ( $S_L$  (Fe) :  $0.357 \pm 0.001$ ,  $W_L$  (Fe) :  $0.11 \pm 0.001$  et  $L^+$ (Fe) =  $160 \pm 1$  nm). Le Tableau 40 regroupe l'ensemble des données issues de l'ajustement VEPFIT. Les résultats des ajustements c'est-à-dire les valeurs de S en fonction de la profondeur ainsi que les points S(W) pour différentes profondeurs sont représentés dans la Figure 70 et superposés aux profils de concentration et de dpa de l'yttrium calculés par SRIM pour ces conditions d'implantations.

Les résultats des ajustements sur la Figure 70 (a) montrent une première couche allant de la surface à environ 80 nm possédant un S (W) élevé (resp. bas). La seconde couche commence au-delà de 80 nm et s'étend jusqu'à environ 435 nm. Elle correspond au domaine du pic d'implantation de l'yttrium. La dernière couche s'étend de 435 nm jusqu'à 1665 nm. Des défauts sont détectés par spectroscopie d'annihilation de positons jusqu'à une profondeur de 1665nm beaucoup plus profondément que ce qui était attendu par le profil d'endommagement calculé par SRIM.

Les caractéristiques d'annihilation S(W) sur la Figure 70 (b) sont tracées pour trois profondeurs choisies pour représenter les trois couches détectées : 50, 250 et 800 nm afin d'étudier l'influence de la présence en yttrium sur la nature des défauts après implantation. Ces profondeurs sont choisies de manière arbitraire. Les longueurs de diffusion effectives restent courtes dans les trois couches et varient de 5 à 12 nm indiquant un taux de piégeage très élevé dans les trois couches et donc une densité de pièges proche de la saturation.

Les caractéristiques S(W) à 50nm et 800 nm pour les deux échantillons sont proches de la droite  $D_{Vn}^1$ (Fe) qui correspond à l'annihilation des positons piégés dans des clusters de lacunes dans le fer [5]. Le point S(W) à 250 nm est situé en dessous de la droite  $D_{Vn}^1$ (Fe) indiquant que les défauts détectés possèdent en moyenne un volume libre plus petit qu'à 50 nm et 800 nm ou un environnement chimique différent.



**Figure 70 : (a) Modèle VEPFIT à quatre couches superposé au profil de concentration de l'yttrium implanté à une fluence de  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> et une énergie de 1.2 MeV, ainsi qu'au profil de dpa calculé par SRIM pour ces conditions d'implantations, (b) S (W) en fonction de trois profondeurs :50 nm, 250 nm et 800 nm**

Échantillon	Surface		Couche 1				Couche 2			
	$S_{\text{Surface}}$	$W_{\text{Surface}}$	S	W	$L^+(\text{nm})$	LB (nm)	S	W	$L^+(\text{nm})$	LB (nm)
GoodFellow	0.421	0.06	0.4509 $\pm 0.0003$	0.0591 $\pm 0.0002$	9	84 $\pm 2$	0.4326 $\pm 0.0002$	0.067 $\pm 0.0002$	12	434 $\pm 5$
Échantillon			Couche 3							
			S	W	$L^+(\text{nm})$	LB (nm)				
GoodFellow			0.4639 $\pm 0.0003$	0.05765 $\pm 0.0001$	5	1665 $\pm 20$				

Tableau 40 : Caractéristiques d'annihilation de l'échantillon GoodFellow implanté Y  $2.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> à 1.2MeV à l'état tel qu'implanté. Valeurs issues de l'ajustement VEPFIT

### IV.2.1.2 Échantillon EFDA

La comparaison des résultats des mesures de spectroscopie d'annihilation des positons à l'état tel qu'implanté sur deux échantillons EFDA et GoodFellow implantés yttrium 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> est présentée dans cette partie. Les caractéristiques d'annihilation  $S(E)$  et  $S(W)$  sont représentées sur la Figure 71. Il est important de noter que les deux échantillons ont été implantés en même temps et sur le même porte-échantillon à Jannus Saclay.

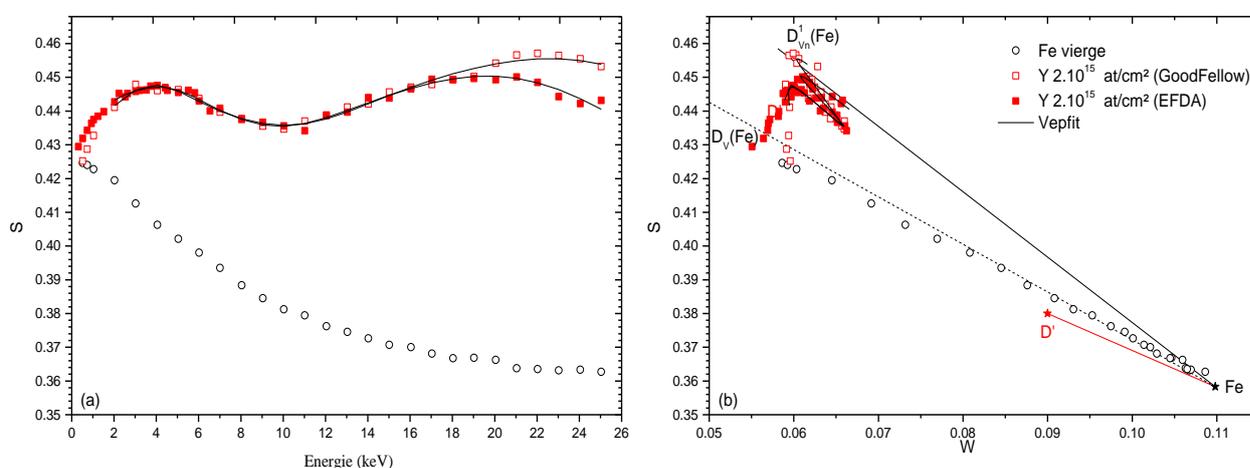


Figure 71: Caractéristiques d'annihilation des positons mesurées sur deux échantillons EFDA et GoodFellow implantés Y 1.2 MeV avec une fluence de  $2.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons ; (b)  $S(W)$

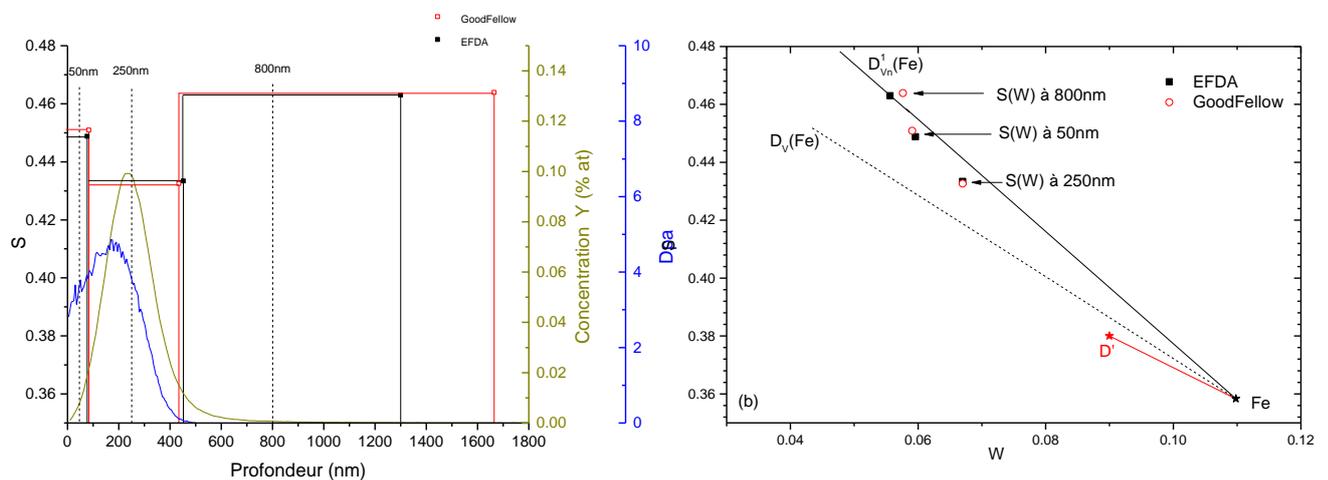
Sur la Figure 71 (a), nous pouvons observer un comportement similaire pour les deux échantillons entre 0.5 keV et 17 keV. Au-delà de 18 keV, nous observons un écart entre les deux mesures alors que les échantillons ont été implantés en même temps et sur le même porte-échantillon. Il est important de rappeler que l'échantillon GoodFellow est un carré de côté égal à 7 mm tandis que l'échantillon EFDA est plus petit. Il s'agit d'un quart-de-cercle de

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

côtés de 4 mm découpé à partir d'un disque de 10 mm de diamètre. Le positionnement de l'échantillon EFDA sur le porte-échantillon dans l'accélérateur de positons lents du CEMHTI est plus difficile. Il est tout à fait possible que le faisceau de positons lents puisse mesurer à la fois le porte-échantillon servant à maintenir l'échantillon et l'échantillon lui-même. La comparaison des mesures PAS du porte-échantillon avec celles obtenues sur les échantillons EFDA et GoodFellow implantés yttrium sont reportées dans l'Annexe A2. Elles constituent un mélange d'annihilation dans l'échantillon EFDA et dans le porte-échantillon à partir de l'énergie 18 keV. Cela confirme que les valeurs de  $S$  à hautes énergies ne sont plus représentatives de l'échantillon uniquement. Les points à hautes énergies sont donc difficiles à prendre en compte. Nous avons choisi d'exclure les points au-delà de 18 keV pour éviter une mauvaise interprétation des résultats.

De la même manière que pour l'échantillon GoodFellow implanté yttrium à 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>, un modèle à quatre couches a été nécessaire afin d'ajuster correctement les données expérimentales  $S(E)$  et  $S(W)$ . Le tableau 41 récapitule les valeurs obtenues par l'ajustement VEPFIT.

Sur la Figure 72 (a), nous pouvons observer des valeurs quasi similaires pour les deux premières couches pour les deux types d'échantillons. La différence notable se remarque sur la troisième couche qui est beaucoup plus courte pour l'échantillon EFDA que pour l'échantillon GoodFellow. Cette troisième couche correspond aux valeurs à haute énergie que nous avons choisi d'exclure et que nous ne discuterons pas par la suite. Sur la Figure 72 (b), nous observons des caractéristiques d'annihilation  $S(W)$  très proches à 50 nm et 250 nm.



**Figure 72 : (a) Modèle VEPFIT à quatre couches superposé au profil de concentration de l'yttrium implanté à une fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et une énergie de 1.2 MeV, ainsi qu'au profil de dpa calculé par SRIM pour ces conditions d'implantations sur l'échantillon EFDA & GoodFellow, (b)  $S(W)$  en fonction de trois profondeurs : 50 nm, 250 nm et 800 nm**

## IV.2 Caractérisation des défauts lacunaires induits par implantation ionique

Échantillon	Surface		Couche 1				Couche 2			
	S <sub>Surface</sub>	W <sub>Surface</sub>	S	W	L <sup>+</sup> (nm)	LB (nm)	S	W	L <sup>+</sup> (nm)	LB (nm)
EFDA	0.426	0.054	0.4488 ±0.0003	0.0596 ±0.0002	8	77 ±3	0.4334 ±0.0003	0.0670 ±0.0002	15	452 ±7
GoodFellow	0.421	0.06	0.4509 ±0.0003	0.0591 ±0.0002	9	84 ±2	0.4326 ±0.0002	0.0670 ±0.0002	12	434 ±5
Échantillon			Couche 3							
			S	W	L <sup>+</sup> (nm)	LB (nm)				
EFDA			0.4630 ±0.0003	0.0556 ±0.0003	4	1300 ±18				
GoodFellow			0.4639 ±0.0003	0.05765 ±0.0001	5	1665 ±20				

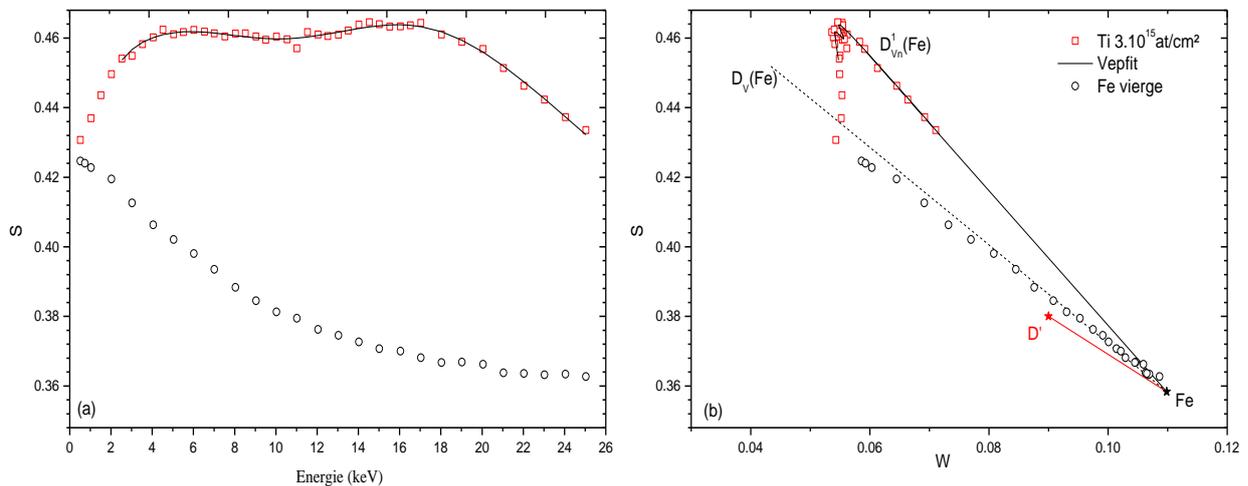
**Tableau 41 : Comparaison des caractéristiques d'annihilation des échantillons EFDA/GoodFellow implantés Y 2.10<sup>15</sup> at/cm<sup>2</sup> à 1.2 MeV à l'état tel qu'implanté. Valeurs issues de l'ajustement VEPFIT**

### Conclusion

Une distribution de défauts équivalente a été détectée dans l'échantillon ultra pur EFDA et dans l'échantillon de fer pur GoodFellow. Des clusters de lacunes sont détectés sur une profondeur de 1665 nm bien au-delà de la zone endommagée prévue par les calculs SRIM. Dans une couche localisée autour du pic d'implantation de l'yttrium des défauts de nature différente sont détectés.

## IV.2.2 Implantation de titane à 700 keV

La Figure 73 représente les caractéristiques d'annihilation  $S(E)$  et  $S(W)$  mesurées dans un échantillon GoodFellow implanté avec des ions titane de 700 keV à la fluence de  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>.



**Figure 73 : Caractéristiques d'annihilation des positons mesurées sur un échantillon GoodFellow implanté titane 700 keV avec une fluence de  $3.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons ; (b)  $S(W)$**

De manière analogue aux cas précédents, l'implantation de titane a généré des défauts dans l'échantillon. Le profil  $S(E)$  sur la Figure 73 indique la présence de défauts lacunaires avec une distribution en profondeur non homogène.

Le profil  $S(E)$  présente une augmentation rapide du paramètre  $S$  entre 0.5 et 4 keV. Contrairement au profil  $S(E)$  de l'yttrium qui était très marqué entre 4 et 16 keV, un plateau est observé avec un léger « creux » entre 10 et 12 keV pour l'implantation de titane. Finalement  $S$  décroît de façon monotone entre 18 et 25 keV.

Comme dans le cas de l'implantation d'yttrium, un modèle à quatre couches a été nécessaire pour ajuster les données expérimentales et obtenir la distribution des défauts en fonction de la profondeur. La dernière couche considérée correspond aux caractéristiques d'annihilation du réseau. Le Tableau 42 regroupe l'ensemble des données issues de l'ajustement VEPFIT. Les résultats des ajustements superposés aux profils de concentration et de dpa du titane pour ces conditions d'implantations sont représentés sur la Figure 74.

Nous pouvons constater sur la Figure 74 (b) que comme dans le cas des échantillons implantés yttrium, des clusters de lacunes sont détectés sur une profondeur supérieure à la zone endommagée calculée par SRIM. Une couche localisée autour du pic d'implantation du titane présente une distribution de défauts légèrement différente de celle mesurée à 50 nm et

800nm. Les caractéristiques  $S(W)$  obtenues dans cette couche sont différentes de celle obtenues pour l'implantation d'yttrium.

Les caractéristiques d'annihilation à 600 nm sont situées légèrement au-dessus de  $D_{Vn}^1(Fe)$ . La valeur de  $S$  mesurée dans cet échantillon est la plus élevée obtenue dans le fer. De même que la valeur de  $W$  est la plus faible. Nous appellerons ces valeurs  $S_{max}$  et  $W_{min}$ .

$$S_{max} = 0.4723 \pm 0.0001 \text{ et } W_{min} = 0.052 \pm 0.0001$$

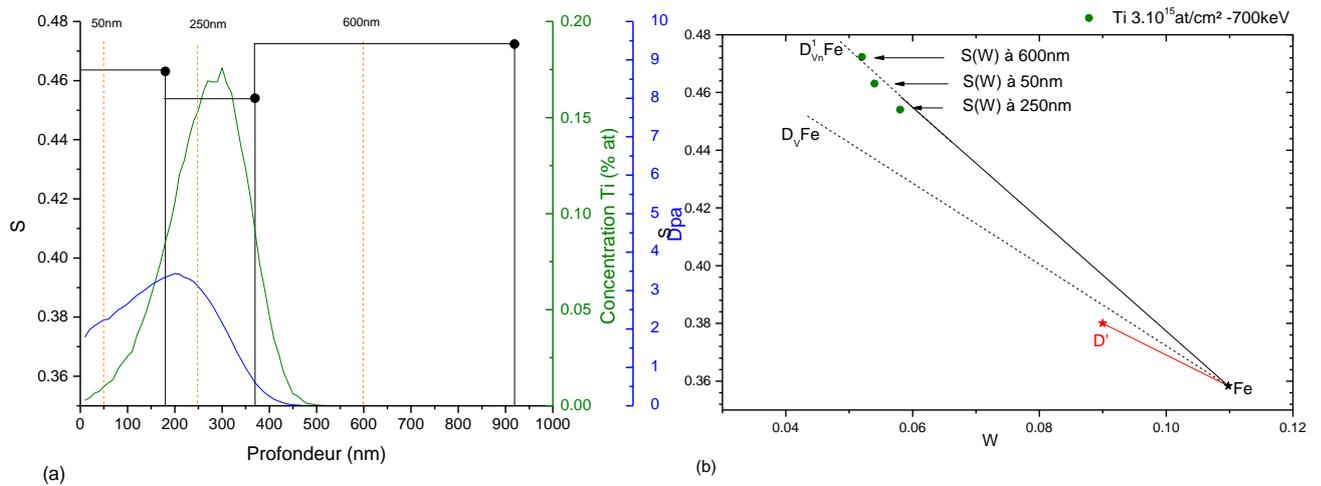


Figure 74 : (a) Modèle VEPFIT à quatre couches superposé au profil de concentration du titane implanté à une fluence de  $3.10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  à une énergie de 700 keV, ainsi qu'au profil de dpa calculé par SRIM pour ces conditions d'implantations, (b)  $S(W)$  en fonction de trois profondeurs : 50nm, 250nm et 600nm

Nous pouvons noter que les points  $S(W)$  pour les trois couches sont très proches de la droite  $D_{Vn}^1(Fe)$  suggérant que les défauts détectés de façon prépondérante sont des clusters de lacunes. Il est possible les défauts détectés dans la couche contenant du titane présentent un volume libre plus faible ou un environnement chimique différent de celui des clusters.

Échantillon	Surface		Couche 1				Couche 2			
	$S_{Surface}$	$W_{Surface}$	S	W	$L^+(nm)$	LB (nm)	S	W	$L^+(nm)$	LB (nm)
Ti $3.10^{15}$ at/cm <sup>2</sup>	0.422	0.056	0.46308 $\pm 0.0003$	0.054 $\pm 0.0001$	10	180 $\pm 4$	0.45404 $\pm 0.0004$	0.05805 $\pm 0.0002$	14	370 $\pm 8$
Échantillon			Couche 3							
			S	W	$L^+(nm)$	LB (nm)				
Ti $3.10^{15}$ at/cm <sup>2</sup>			0.4723 $\pm 0.0004$	0.0520 $\pm 0.0002$	8	919 $\pm 12$				

Tableau 42:Caractéristiques d'annihilation de l'échantillon implanté titane  $3.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> à 700 keV. Valeurs issues de VEPFIT

## Conclusion

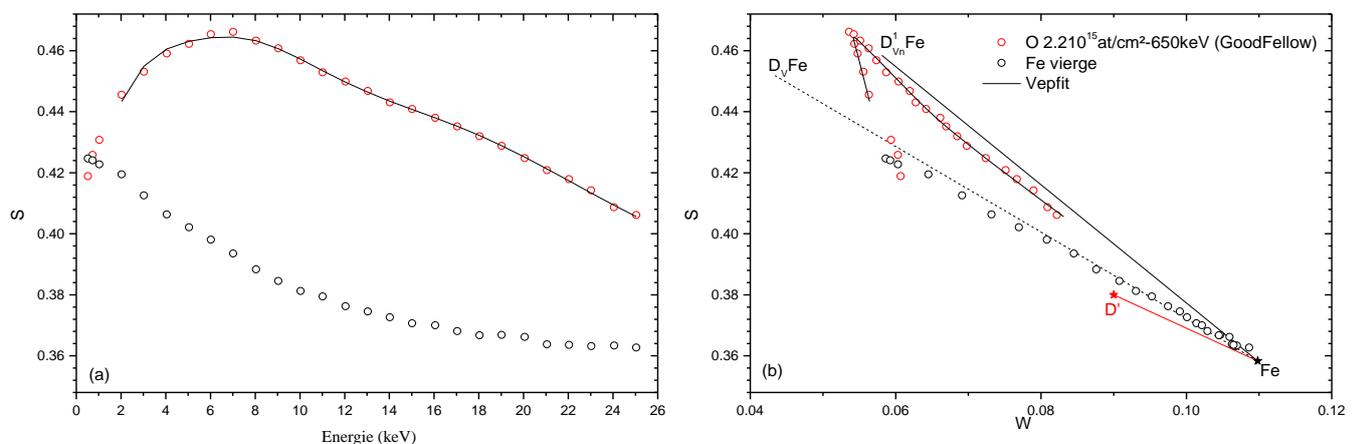
L'implantation d'ions titane à 700 keV à la fluence de  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> donne lieu à la formation d'une zone endommagée qui s'étend jusqu'à 920 nm. Des clusters de lacunes sont détectés de façon prépondérante sur toute la profondeur sondée par les positons.

### IV.2.3 Implantation de l'oxygène à 650keV

#### IV.2.3.1 Echantillon GoodFellow

Afin de limiter la possible diffusion de l'oxygène à température ambiante, l'échantillon GoodFellow implanté avec des ions oxygène à 650 keV à Jannus Saclay a été conservé dans l'azote liquide après implantation et jusqu'à son montage dans l'accélérateur de positons lents. Il faut noter que le parcours des ions oxygène de 650 keV est plus long que celui de l'yttrium implanté à 1.2 MeV.

La Figure 75 représente les caractéristiques d'annihilation S(E) et S(W) d'un échantillon GoodFellow implanté avec des ions oxygène à une énergie de 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> mesurées après implantation. Cet échantillon a été mesuré après stockage dans l'azote liquide et 1heure après son retrait de l'azote liquide.



**Figure 75 : Caractéristiques d'annihilation des positons mesurées sur un échantillon GoodFellow implanté O à 650 keV avec une fluence de  $2.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>, (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons; (b) S(W)**

De manière analogue aux précédents cas, l'implantation d'oxygène a généré des défauts dans l'échantillon avec une certaine distribution. Cette distribution est différente de celle obtenue pour l'implantation d'yttrium et de titane. Le profil S(E) des échantillons implantés présente une augmentation rapide du paramètre S entre 0.5 et 6 keV, puis plus lente entre 6 et 8 keV et enfin une décroissance jusqu'à 25 keV avec un léger épaulement vers 16 keV.

Les données expérimentales ont été ajustées avec le logiciel VEPFIT afin d'obtenir la distribution des défauts en fonction de la profondeur, les résultats sont présentés dans le Tableau 43.

Contrairement aux implantations d'yttrium et de titane, l'échantillon implanté en oxygène a été ajusté avec une structure à trois couches, la troisième couche considérée correspondant aux caractéristiques d'annihilation du réseau. Les résultats des ajustements superposés au profil de concentration et de dpa de l'oxygène pour ces conditions d'implantations sont représentés dans la Figure 76.

La première couche a une épaisseur de 250 nm et présente un niveau de S (respectivement W) élevée (resp. bas) et une longueur de diffusion effective courte de l'ordre de 12 à 20 nm ce qui traduit une concentration élevée en défauts dans cette couche. Une seconde couche s'étend jusqu'à une profondeur de 950 nm qui est plus élevée que la limite maximale du profil d'implantation des ions oxygènes mesurés par SIMS situé entre 100 nm et 700 nm.

La longueur de diffusion effective est supérieure dans la deuxième couche par rapport à la première ce qui traduit une concentration en pièges plus faible que dans la couche précédente. Les valeurs de S et W extraites des fits à 50 nm et 500 nm sont représentées sur la Figure 76 (b).

Les caractéristiques S(W) à 50 nm sont sur la droite  $D_{Vn}^1$  indiquant que des clusters de lacunes sont majoritairement détectés. Les caractéristiques S(W) à 500 nm dans la deuxième couche sont plus basses pour S et plus élevée pour W et situés au-dessous de la droite  $D_{Vn}$  (Fe). Ceci indique que le volume libre des défauts sondés est plus faible qu'à 50 nm ou que leur environnement chimique a changé.

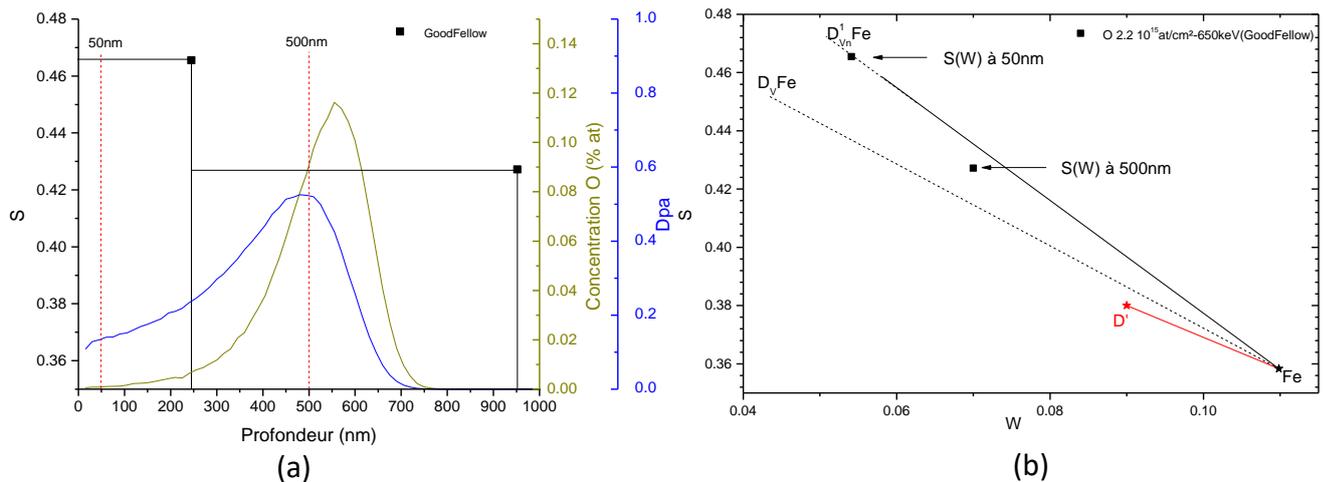


Figure 76 : (a) Modèle VEPFIT à trois couches pour l'échantillon GoodFellow implanté O 650 keV superposé au profil de concentration de l'oxygène à une fluence de  $2.210^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>, ainsi qu'au profil de dpa calculé par SRIM pour ces conditions d'implantations ; (b) S (W) en fonction de deux profondeurs : 50 nm et 500 nm.

Échantillon	Surface		Couche 1				Couche 2			
	$S_{\text{Surface}}$	$W_{\text{Surface}}$	S	W	$L^+$ (nm)	LB (nm)	S	W	$L^+$ (nm)	LB (nm)
GoodFellow	0.41	0.06	0.4655 $\pm 0.0002$	0.0541 $\pm 0.0001$	12	245 $\pm 4$	0.4272 $\pm 0.0005$	0.07 $\pm 0.0003$	50	952 $\pm 5$

Tableau 43 : Caractéristiques d'annihilation de l'échantillon GoodFellow implanté  $O$   $2.2 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$  à 650 keV à l'état tel qu'implanté. Valeurs issues de l'ajustement VEPFIT

#### IV.2.3.2 Échantillon EFDA

La comparaison des résultats des mesures de spectroscopie d'annihilation de positons à l'état tel qu'implanté pour deux échantillons EFDA et GoodFellow implantés avec des ions oxygène de 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  est présentée dans cette partie. De la même manière que pour l'échantillon GoodFellow, l'échantillon EFDA a été conservé dans l'azote liquide jusqu'à la caractérisation par spectroscopie d'annihilation de positons. Les caractéristiques d'annihilation  $S(E)$  et  $S(W)$  sont représentées sur la Figure 77. Il est important de noter que les deux échantillons ont été implantés en même temps et sur le même porte-échantillon à Jannus Saclay.

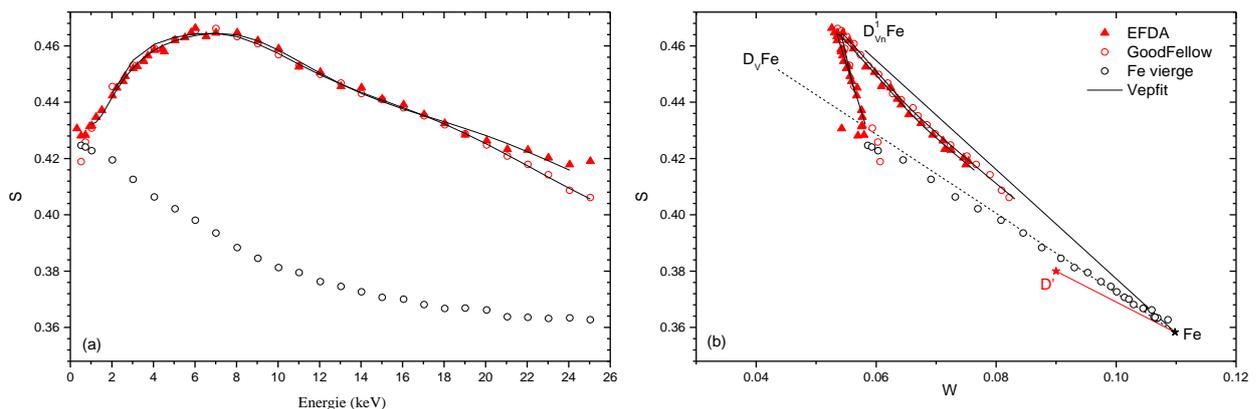


Figure 77 : Caractéristiques d'annihilation des positons mesurées sur deux échantillons EFDA et GoodFellow implantés  $O$  à 650 keV avec une fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$ , (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons ; (b)  $S (W)$

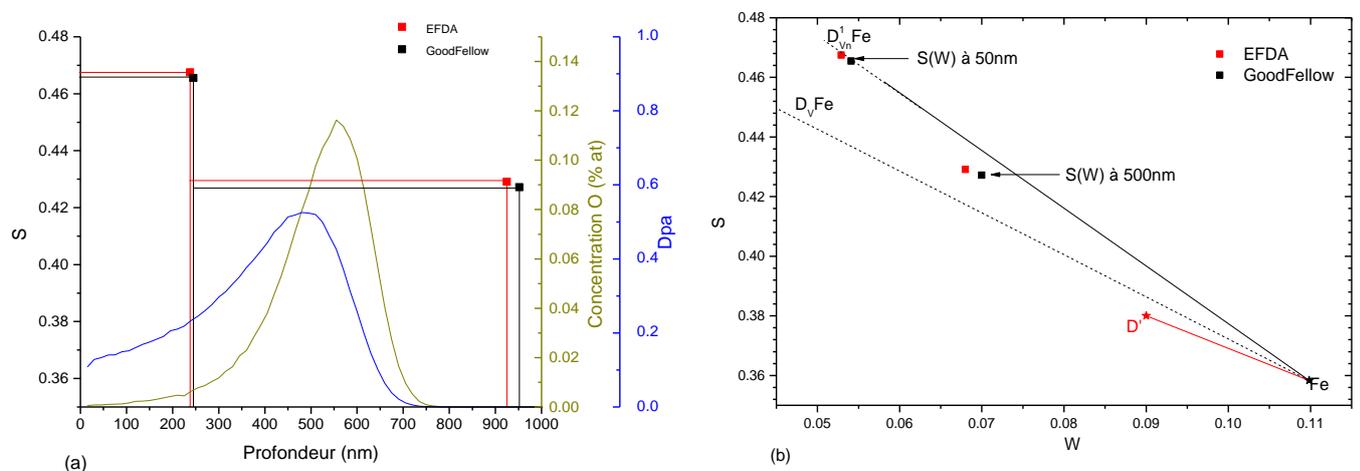
Sur la Figure 77 (a), nous pouvons observer un comportement similaire pour les deux échantillons entre 0.5 keV et 18 keV. Au-delà de 18 keV, nous observons un écart entre les

deux mesures tout comme dans le cas de l'échantillon EFDA implanté yttrium (voir section IV.3.1.2).

Cette différence est attribuée à un problème de mesure à haute énergie notamment dû aux dimensions spécifiques de cet échantillon. Ce problème de mesure peut perturber l'ajustement des données expérimentales en impactant directement les caractéristiques d'annihilation  $S(W)$ , ainsi que l'épaisseur des couches. Les deux derniers points à 24 et 25 keV n'ont pas été pris en compte lors de l'ajustement afin de limiter l'impact de la déviation en  $S$  sur les caractéristiques d'annihilation  $S(W)$  extraites par VEPFIT.

De la même manière que pour l'échantillon GoodFellow implanté oxygène vu précédemment, un modèle à trois couches a été nécessaire pour ajuster correctement les données expérimentales  $S(E)$  et  $S(W)$  avec le logiciel VEPFIT.

La Figure 78 représente le paramètre  $S$  en fonction de la profondeur obtenu à partir des ajustements VEPFIT pour les échantillons EFDA et GoodFellow superposé au profil de concentration et de dpa de l'oxygène pour ces conditions d'implantations. Le Tableau 44 regroupe l'ensemble des données issues de l'ajustement VEPFIT. Nous pouvons remarquer que les deux échantillons ont des structures très proches sur la Figure 78 (a). De légères différences sont observées sur les points  $S(W)$ .



**Figure 78: (a) Modèle VEPFIT à trois couches superposé au profil de concentration de l'oxygène implanté à une fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  et une énergie de 650 keV, ainsi qu'au profil de dpa calculé par SRIM pour ces conditions d'implantations pour les échantillons EFDA & GoodFellow ; (b)  $S(W)$  en fonction de deux profondeurs : 50 nm et 500 nm.**

Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

Échantillon	Surface		Couche 1				Couche 2			
	S <sub>Surface</sub>	W <sub>surface</sub>	S	W	L <sup>+</sup> (nm)	LB (nm)	S	W	L <sup>+</sup> (nm)	LB (nm)
EFDA	0.42	0.06	0.4675 ±0.0002	0.0529 ±0.0001	19	238 ±5	0.4291 ±0.0003	0.0680 ±0.0001	50	925 ±7
GoodFellow	0.41	0.06	0.4655 ±0.0002	0.0541 ±0.0001	12	245 ±4	0.4272 ±0.0005	0.0700 ±0.0003	50	952 ±5

Tableau 44: Caractéristiques d'annihilation des échantillons EFDA/GoodFellow implantés O 2.2 10<sup>15</sup>at/cm<sup>2</sup> à 650 keV à l'état tel qu'implanté. Valeurs issues de l'ajustement VEPFIT

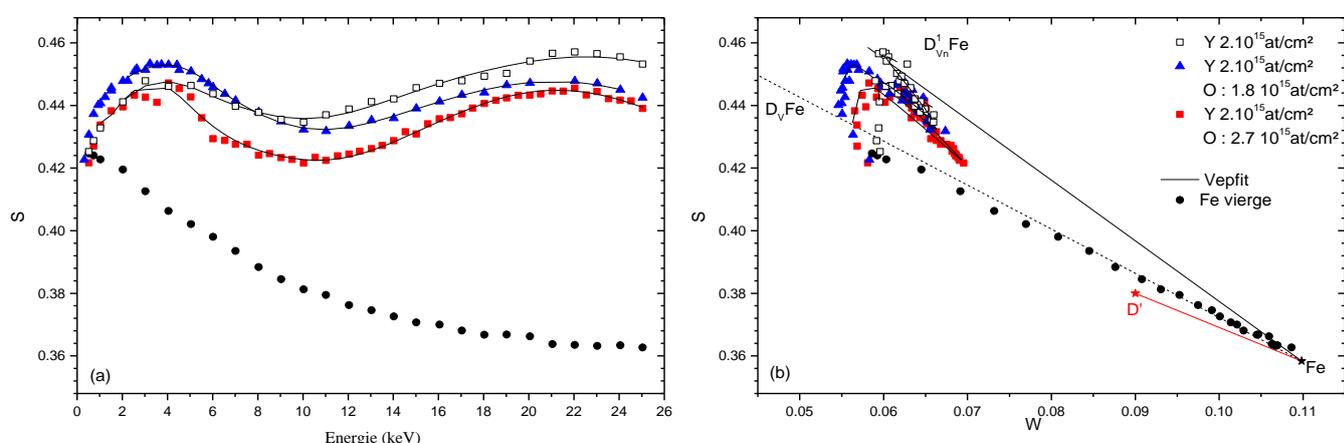
### Conclusion

L'implantation d'ions oxygène de 650 keV à la fluence de 2.2 10<sup>15</sup>at.cm<sup>-2</sup> conduit à la formation d'une zone endommagée qui s'étend sur environ 950 nm. Des clusters de lacunes sont détectés dans cette zone. Dans la région qui contient l'oxygène, les caractéristiques d'annihilation S(W) suggère que le volume libre des défauts sondés est plus faible que dans la zone proche de la surface ou que leur environnement chimique est différent.

## IV.2.4 Co-implantation Yttrium et Oxygène

Cette partie est dédiée à la caractérisation de deux échantillons GoodFellow co-implantés avec une fluence d'yttrium identique et deux fluences différentes en oxygène. L'échantillon a été implanté en yttrium 1.2 MeV- $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> en premier puis l'implantation en oxygène à 285keV- $2.7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> a suivi. Deux fluences d'oxygène ont été introduites  $1.8 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $2.7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>.

La Figure 79 représente les caractéristiques d'annihilation S(E) et S(W) à l'état tel qu'implanté des deux échantillons co-implantés. Ces mesures sont comparées à celles mesurées dans l'échantillon implanté uniquement yttrium à la même fluence de  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>.



**Figure 79 : Caractéristiques d'annihilation des positons mesurées sur deux échantillons GoodFellow co-implantés : yttrium 1.2 MeV-  $2.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> & oxygène 285 keV- $2.7 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>. Et yttrium 1.2 MeV-  $2.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> & oxygène 285keV- $1.8 \cdot 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, comparé à l'échantillon implanté uniquement yttrium 1.2 MeV-  $2.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup> (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons ; (b) S(W)**

L'allure des courbes S(E) obtenues sur les échantillons co-implantés est proche et présente deux maximums, le premier vers 4 keV et le deuxième vers 22 keV et un minimum vers 10 keV. Il est important de noter que l'amplitude des pics et du creux dépend de la fluence d'oxygène (voir Figure 79 (a)). En comparant les deux échantillons co-implantés, nous observons un niveau « moyen » de S plus élevé pour l'échantillon implanté à la plus faible fluence en oxygène.

Lorsque l'on compare les échantillons co-implantés yttrium et oxygène à l'échantillon uniquement implanté yttrium, on note que l'amplitude du premier pic augmente d'abord après l'implantation oxygène à la plus faible fluence puis décroît lorsque la fluence augmente. Le comportement est différent pour le creux et le deuxième pic. Leur amplitude décroît lorsque l'échantillon est implanté en oxygène et quand la fluence augmente.

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

Tout comme dans le cas de l'implantation unique d'yttrium vu précédemment, un modèle à quatre couches a été nécessaire pour ajuster les données expérimentales. La dernière couche considérée correspond aux caractéristiques d'annihilation du volume non endommagé. Les résultats des ajustements sont résumés dans le Tableau 45 et illustrés sur la Figure 80.

Comme pour l'implantation d'yttrium seule, la zone endommagée est plus large que le profil de dpa calculé par SRIM. L'épaisseur décroît lorsque la fluence en oxygène augmente et varie de 1650 nm pour une implantation d'yttrium à 1400 nm pour l'échantillon co-implanté avec la plus forte fluence en oxygène. Trois couches composent cette zone endommagée. L'épaisseur de la première couche ne varie que très peu en fonction des conditions d'implantations. La deuxième couche est située autour du pic d'implantation des solutés. Son épaisseur augmente de 450 nm à 490 nm avec la fluence en oxygène. Les longueurs de diffusion effectives dans les différentes couches restent courtes et varient de 2 à 12 nm avec une tendance à diminuer pour la co-implantation à la plus forte fluence d'oxygène suggérant un taux de piégeage plus important pour ces conditions.

De manière analogue à l'implantation d'yttrium, les caractéristiques d'annihilation S et W pour les échantillons co-implantés Y & O sont extraites à trois profondeurs afin d'étudier l'effet de la présence de solutés sur les défauts. Les points S(W) montrent la présence de clusters de lacunes dans la troisième couche. Dans la seconde couche, les variations de S et W peuvent suggérer que soit la distribution en taille des défauts change, soit leur environnement chimique évolue. L'évolution est plus marquée pour la plus forte fluence en oxygène.

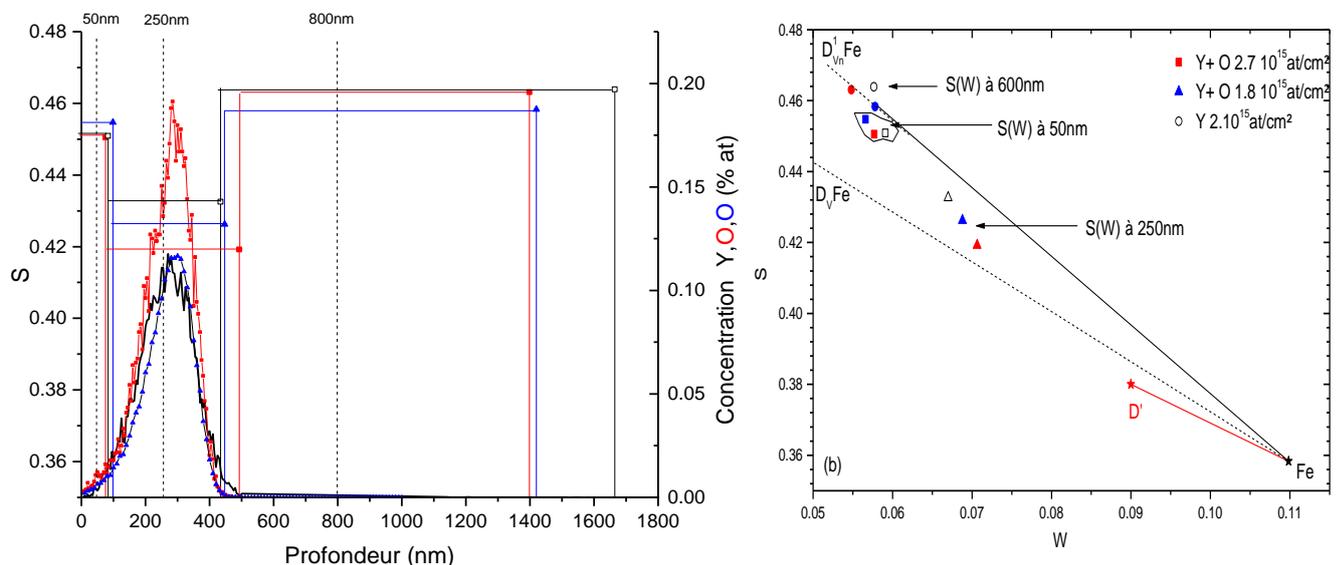


Figure 80 : (a) Modèle VEPFIT à quatre couches superposé au profil de concentration de l'yttrium implanté à une fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et une énergie de 1.2 MeV (courbe noire), ainsi qu'au profil d'oxygène implanté à 285 keV à la fluence de  $1.8 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> (triangle bleu) et profil d'oxygène à la fluence de  $2.7 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> (carré rouge) calculé par SRIM pour ces conditions d'implantations ; (b) S(W) en fonction de trois profondeurs : 50 nm, 250 nm et 600 nm.

## IV.2 Caractérisation des défauts lacunaires induits par implantation ionique

Échantillon (at/cm <sup>2</sup> )	Surface		Couche 1				Couche 2			
	S <sub>surface</sub>	W <sub>surface</sub>	S	W	L <sup>+</sup> (nm)	LB (nm)	S	W	L <sup>+</sup> (nm)	LB (nm)
Y 2.10 <sup>15</sup>	0.421	0.06	0.4509 ±0.0003	0.0591 ±0.0002	9	84 ±2	0.4326 ±0.0002	0.067 ±0.0002	12	434 ±5
Y+ O :1.8 10 <sup>15</sup>	0.418	0.055	0.4547 ±0.0003	0.0566 ±0.0001	9	98 ±3	0.4262 ±0.0003	0.0688 ±0.0002	10	447 ±4
Y+O: 2.7 10 <sup>15</sup>	0.42	0.055	0.4505 ±0.0003	0.0577 ±0.0002	8	75 ±3	0.4192 ±0.0002	0.0706 ±0.0001	4	493 ±2
Échantillon (at/cm <sup>2</sup> )	Couche 3									
	S	W	L <sup>+</sup> (nm)	LB (nm)						
Y 2.10 <sup>15</sup>	0.4639 ±0.0003	0.05765 ±0.0001	5	1665 ±20						
Y+ O :1.8 10 <sup>15</sup>	0.4583 ±0.0004	0.0578 ±0.0002	8	1420 ±16						
Y+O: 2.7 10 <sup>15</sup>	0.46309 ±0.0002	0.05482 ±0.0001	2	1398 ±7						

**Tableau 45 : Caractéristiques d'annihilation des échantillons co-implantés yttrium et oxygène comparés à l'échantillon implanté uniquement yttrium à l'état tel qu'implanté. Valeurs issues de l'ajustement VEPFIT**

### Conclusion

La co-implantation d'ions yttrium et oxygène conduit à la formation d'une zone endommagée qui s'étend au maximum jusqu'à environ 1420 nm pour la plus faible fluence d'oxygène. Cette épaisseur endommagée diminue lorsque la fluence en oxygène augmente et reste plus faible que pour l'échantillon uniquement implanté yttrium. Des clusters de lacunes sont détectés sur toute la zone sondée par les positons. Dans les régions proches de la surface, les défauts détectés présentent soit un volume libre plus faible, soit un environnement chimique différent de la matrice. L'effet est plus marqué pour l'échantillon co-implanté avec la plus forte fluence d'oxygène.

#### IV.2.5 Défauts détectés dans les échantillons à l'état tel qu'implanté

Dans cette partie, nous allons discuter les résultats obtenus par PAS dans les échantillons tels qu'implantés. La discussion portera sur la comparaison des résultats obtenus en fonction des conditions d'implantations. Nous examinerons l'effet des déplacements atomiques induits par l'implantation (dpa), de la distribution des « primary knock on atoms » (PKA) et de la nature des ions pour identifier les défauts détectés par PAS. La discussion traitera également des résultats concernant les deux qualités d'échantillons EFDA et GoodFellow pour les implantations d'yttrium et d'oxygène. Cette analyse permet de mettre en évidence l'effet de la pureté de l'échantillon sur le comportement des défauts d'implantations.

##### IV.2.5.1 Taille et origine des clusters de lacunes

Nous avons vu que des clusters de lacunes étaient détectés dans tous les échantillons implantés quelles que soient les conditions d'implantation et la zone sondée. La distribution des défauts dépend de la profondeur pour toutes les implantations. Les clusters de lacunes sont détectés au-delà de la zone endommagée (environ 500 nm au maximum) prévue par SRIM en particulier pour les implantations d'yttrium et de titane dans une région que nous appellerons *la région endommagée profonde (EP)*.

La profondeur jusqu'à laquelle s'étend cette région EP est reportée sur la Figure 81 en fonction de la dose d'endommagement au maximum calculée par SRIM (dpa max).

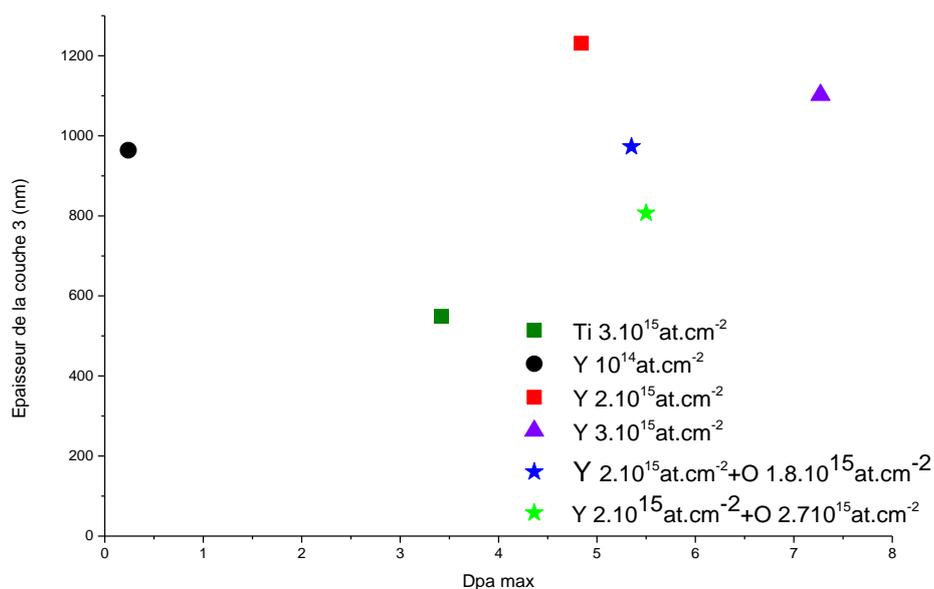


Figure 81: Représentation de l'épaisseur de couche en fonction du taux de dommage maximum généré par chaque implantation

De plus, les valeurs de  $S$  dans cette région  $S_{800nm}$  sont les plus élevées et celles de  $W_{800nm}$  les plus faibles comparées aux régions proches de la surface. Les valeurs de  $S_{800nm}$  sont représentées en fonction de la dose d'endommagement calculé par SRIM au maximum de dpa et en fonction de  $W_{800nm}$  sur la Figure 82 (a) et (b). Ces valeurs sont comparées à celles obtenues dans l'étude de C.He [5] en particulier sur un échantillon implanté avec des ions yttrium de 1.2 MeV à la faible fluence de  $10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>. Nous pouvons constater que les points  $S, W$  sont situés autour de la droite  $D_{Vn}^1(Fe)$  et que le point le plus éloigné des caractéristiques d'annihilation du réseau ( $S_L(Fe)$ ,  $W_L(Fe)$ ) est celui mesuré dans la région EP induite par l'implantation de titane.

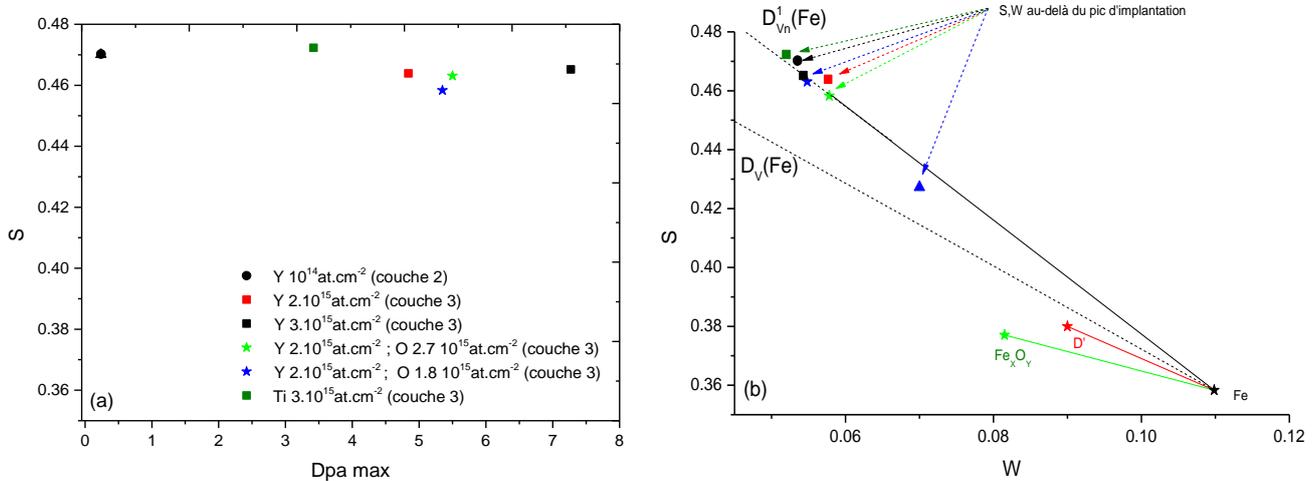


Figure 82: (a) Représentation du paramètre  $S$  en fonction du taux de dommage maximum généré par différentes implantations, (b)  $S(W)$  pour la dernière couche de chaque type d'implantation

#### IV.2.5.2. Défauts dans les échantillons implantés Y 1.2MeV

##### a) Cas de l'implantation à faible fluence

Le temps de vie des positons a été mesuré dans l'échantillon GoodFellow implanté à  $10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup> grâce au faisceau pulsé PLEPLS (FRM II, Garching). Les spectres de temps de vie ont été mesurés aux deux énergies de 10 et 12 keV. Les résultats de l'analyse des spectres sont reportés dans le Tableau 46.

Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

Énergie	$\tau_{\text{moyen}}$ (ps)	$\tau_1$ (ps)	$I_1$ (%)	$\tau_2$ (ps)	$I_2$ (%)	$\tau_3$ (ps)	$I_3$ (%)
10	<b>325</b>	$170 \pm 2.7$	$30.7 \pm 0.8$	$389 \pm 0.9$	$69.2 \pm 0.7$	$1638 \pm 8.4$	$0.2 \pm 0.1$
12	<b>322</b>	$170 \pm 2.7$	$32.1 \pm 1.9$	$389 \pm 1.7$	$67.8 \pm 1.8$	$1556 \pm 8.5$	$0.2 \pm 0.1$

Tableau 46 : Décomposition de temps vie mesuré sur l'échantillon GoodFellow implanté Y 1.2 MeV,  $10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>

En négligeant la troisième composante obtenue pour ces spectres dont l'intensité est très faible, ces résultats suggèrent que tous les positons s'annihilent à l'état piégé dans deux types de défauts avec des temps de vie d'environ 170 ps et 390 ps. Le temps de vie du premier piège  $D_1$  est proche de celui de la dislocation ( $\tau_{\text{dislocation}} = 161\text{-}166$  ps). Le temps de vie du second piège  $D_2$  à 390 ps est très proche du temps de vie calculé pour un cluster de lacunes  $V_n$  contenant 15 lacunes à 386 ps <sup>[179]</sup>.

Le temps de vie moyen  $\tau_{\text{moyen}}$  peut s'écrire  $\tau_{\text{moyen}} = I_1\tau_1 + I_2\tau_2$ . En utilisant un modèle de piégeage à trois états d'annihilation dont le réseau et deux pièges  $D_1$  et  $D_2$ , il peut aussi s'écrire :

$$\tau_{\text{moyen}} = f_L\tau_L + f_1\tau_1 + f_2\tau_2$$

Où  $f_L$ ,  $f_1$ ,  $f_2$  sont les fractions d'annihilation dans le réseau et dans les pièges  $D_1$  et  $D_2$  respectivement. Dans le cas de l'échantillon étudié ici, tous les positons sont piégés avant annihilation donc  $f_L=0$  et  $f_1=I_1$  et  $f_2=I_2$ .

En utilisant les expressions suivantes :

$$S = I_1S_{\text{dis}} + I_2S_{V_n} \quad \text{et} \quad W = I_1W_{\text{dis}} + I_2W_{V_n}$$

Nous pouvons évaluer les caractéristiques d'annihilation  $S_{V_n}$  et  $W_{V_n}$  des clusters de lacunes.

$S_{V_n}=0.515 \pm 0.005$  et  $W_{V_n}=0.035 \pm 0.005$

Lorsque tous les positons s'annihilent à l'état piégé, la somme des taux de piégeage dans chaque type de défauts  $K_1$  (relatif aux dislocations) et  $K_2$  (pour les clusters de lacunes  $V_n$ ) est largement supérieure au taux d'annihilation dans le réseau  $\lambda_L$  ( $1/\tau_L = 9.1 \cdot 10^{-9} \text{s}^{-1}$ ). Il est alors possible de démontrer que le rapport  $K_1/K_2$  est égal à  $I_1/I_2$ . Si on suppose que  $K_1+K_2$  est 100 fois supérieur à  $\lambda_L$ , nous pouvons alors écrire que  $K_1+K_2 = 9.1 \cdot 10^{-11} \text{s}^{-1}$  et le rapport  $K_1/K_2 = 31/69=0.45$ . La valeur de  $K_2$  peut alors être estimée à  $6.3 \cdot 10^{11} \text{s}^{-1}$  et celle de la concentration de clusters de lacunes  $V_n$  à environ  $3 \cdot 10^{24}$  à  $10^{25} \text{m}^{-3}$  si le coefficient de piégeage spécifique de ces défauts est fixé entre  $5 \cdot 10^{15}$  à  $1.5 \cdot 10^{16} \text{s}^{-1}$  comme cela peut être estimé sur la figure 9 page 512 dans la référence <sup>[174]</sup>. De la même façon, la concentration de dislocations peut être estimée à environ  $2 \cdot 10^{25} \text{m}^{-3}$  si la valeur du coefficient de piégeage de ces défauts est fixée à celle de la monolacune soit  $1.1 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$  pour le fer comme il a été démontré pour le nickel par G Dlubek et al. <sup>[175]</sup> ou approximé par Y.Park et al <sup>[171]</sup> pour le fer. Cette densité de dislocations

est tout à fait comparable à celle obtenue de  $4.10^{25} \text{ m}^{-3}$  par D. Brimbal et al. [124] par microscopie électronique en transmission dans des lames minces de fer pur irradiées avec des ions de fer de 1 MeV à une dose d'endommagement équivalente à celle utilisée dans notre étude (0.24 dpa).

Il faut noter que ces deux types de défauts dislocations ( $D_1$ ) et gros clusters lacunaires  $V_n$  ( $D_2$ ) sont détectés pour des énergies de 10 à 12 keV, soit dans les 300 premiers nanomètres sous la surface (voir II.2.4).

Quelle est l'origine de ces défauts détectés dans cette région ?

Tout le long de leur parcours dans le fer, les ions Y de 1.2 MeV transmettent une partie de leur énergie cinétique par collisions élastiques avec les noyaux de fer qui peuvent être déplacés et générer de nouvelles collisions avec d'autres atomes. La distribution en énergie des noyaux de reculs, PKA (Primary Knock on Atoms) peut être calculée en utilisant le logiciel SRIM avec le mode « Full damage cascade » avec une énergie de déplacement  $E_d$  d'un atome de fer fixée à 40 eV [134]. Cette distribution est représentée sur la Figure 83 pour les implantations O 650keV, Ti 700 keV et Y 1.2 MeV.

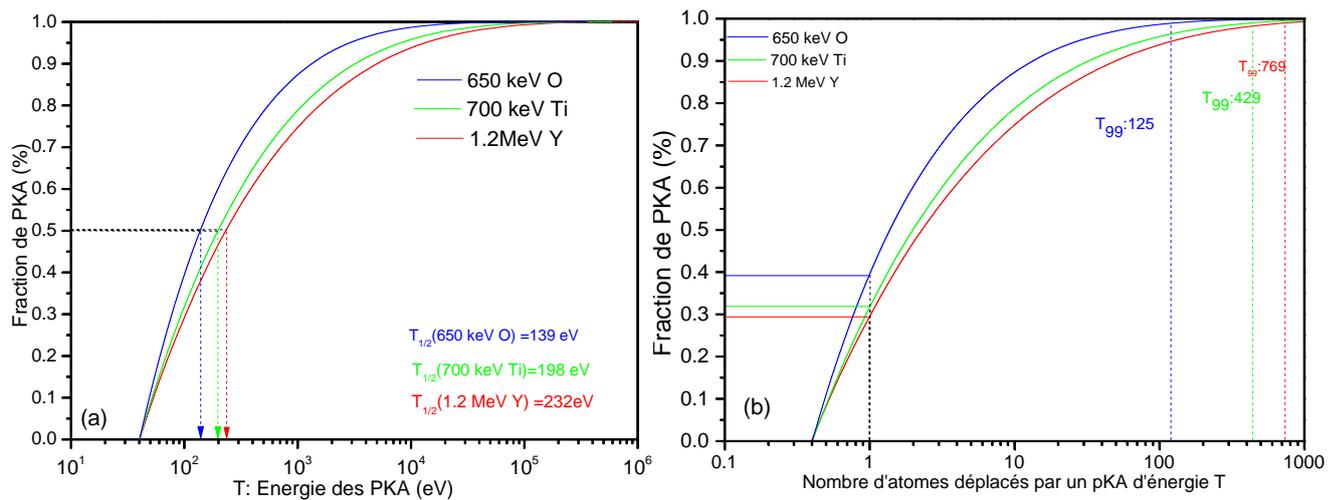


Figure 83: (a) Spectre en énergie des PKA générés par l'implantation de titane à 700 keV, d'yttrium à 1.2 MeV et d'oxygène à 650 keV dans le fer calculé par SRIM, (b) Nombre d'atomes déplacés par fraction de PKA

	T <sub>1/2</sub> (eV)	T <sub>99</sub> (keV)
O 650 keV	139	13
Ti 700 keV	198	43
Y 1.2 MeV	232	77

Tableau 47 : Energie des PKA pour T<sub>1/2</sub> et T<sub>99</sub> pour les conditions d'implantations étudiées

Le paramètre T<sub>1/2</sub> représente l'énergie médiane des PKA : la moitié des PKA a une énergie inférieure ou égale à T<sub>1/2</sub>. On définit T<sub>99</sub> comme l'énergie pour laquelle 99 % des PKA ont une énergie inférieure ou égale à T<sub>99</sub>. Les valeurs de T<sub>1/2</sub> et T<sub>99</sub> sont reportées dans le tableau 47 pour les différentes conditions d'implantations.

Pour l'implantation d'yttrium la valeur de T<sub>1/2</sub> est égal à 232 eV. De plus, 1 % des PKA a une énergie supérieure à 77 keV (voir tableau 47).

Sur la Figure 83 (b), le modèle NRT<sup>[129]</sup> est appliqué pour estimer le nombre d'atomes déplacés en fonction de l'énergie du PKA en suivant la formule suivante  $N = \frac{0.8 T}{2Ed}$ .

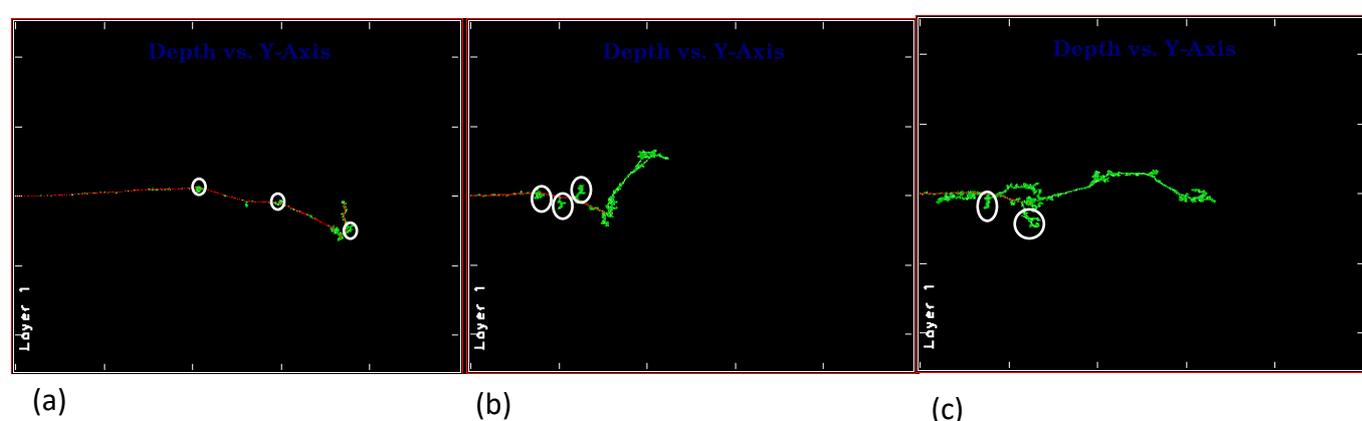
Nous pouvons constater que 30 % des PKA créés par l'implantation d'yttrium déplacent un seul atome de fer conduisant à la formation de paires de Frenkel. Alors que 10 % des PKA vont conduire à des cascades de collisions de plus de 50 atomes déplacés ce qui correspond à une énergie de PKA d'environ 5 keV. Enfin moins de 1 % des PKA peuvent générer des cascades dans lesquelles 770 atomes pourront être déplacés pour l'implantation d'yttrium à 1.2 MeV.

Bjorkas et al.<sup>[176]</sup> ont montré par des calculs en dynamique moléculaire (DM) que le nombre de paires de Frenkel générées dans une cascade dépend de l'énergie de l'atome de recul. Entre 500 eV et 20 keV, il augmente d'un facteur 10. Stoller<sup>[177]</sup> montre que ce facteur augmente jusqu'à 150 pour 50 keV. Par contre la fraction des lacunes générées qui ont formées des clusters de lacunes pendant la cascade est de 35 %. Stoller et al montre que jusqu'à 50 % des lacunes peuvent formées des clusters si l'on considère que les amas de lacunes en 4<sup>e</sup> voisin peuvent s'agglomérer très rapidement. Cette fraction ne varie pas en fonction de l'énergie de l'atome de recul<sup>[176,177]</sup> à cause de la formation de sous cascades à partir d'environ 20 keV<sup>[177]</sup>. Pour les interstitiels, la fraction de clusters dépend de l'énergie des PKA et varie de 20 % à 60 % entre 500 eV et 20 keV. La taille des clusters de lacunes et des clusters d'interstitiels formés directement dans les cascades augmente avec l'énergie des atomes de recul. Des clusters contenant plus de 11 défauts ont été identifiés à 20 keV et 50 keV pour les interstitiels et seulement à 50 keV pour les lacunes<sup>[177]</sup>. La proportion des gros clusters (>11 défauts) est inférieure ou égale à 2 % pour les lacunes alors que la fraction des monolacunes est d'environ 50 % et celle des petits clusters V<sub>n</sub> avec n compris entre 2 et 4 est d'environ 40 %<sup>[177]</sup>. Pour les

interstitiels les fractions sont de 45 % pour les interstitiels isolés, 43 % pour les petits clusters  $I_n$  avec  $n$  compris entre 2 et 4 et inférieure à 2 % pour les plus gros clusters  $I_n$  ( $n > 11$ ) [177].

A.Sand et al. ont montré par DM que la superposition de sous cascades conduisent à la formation de plus gros clusters contenant jusqu'à plus de 25 lacunes, mais leur nombre total décroît [178].

Afin d'estimer la probabilité de recouvrement des cascades, nous avons calculé à l'aide de SRIM la trajectoire d'un ion yttrium, titane et oxygène en prenant en compte leur énergie d'implantation dans le fer. Nous avons estimé la taille moyenne des cascades de collisions que pourrait induire ces implantations.



**Figure 84 : Simulation SRIM du parcours des ions pour chaque implantation réalisée dans le fer ( $E_d = 40\text{eV}$ ) entre la surface et 500 nm: (a) O 650 keV , (b) Ti 700 keV , (c) Y 1.2 MeV. Les cercles blancs représentent des cascades de collision générées par le premier atome de recul (PKA)**

Le Tableau 48 récapitule une estimation de la taille moyenne des cascades pour chaque implantation. Pour l'implantation d'yttrium d'énergie 1.2 MeV, la taille moyenne des cascades de déplacements est d'environ 25 nm de diamètre. Le nombre d'ions qui peut être introduit dans un carré de surface d'un  $\text{cm}^2$  sans que le recouvrement des cascades ait lieu est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{11}$ . Ainsi, lorsque la fluence d'yttrium est supérieure à  $2 \cdot 10^{11} \text{at.cm}^{-2}$ , les cascades de collisions pourraient se chevaucher et de ce fait la probabilité de recouvrement des cascades pourrait augmenter. Ce taux de recouvrement est d'autant plus important lorsque l'énergie des PKA est élevée quand la probabilité de former des sous-cascades augmente. L'énergie seuil de formation des sous-cascades est d'environ 20 keV dans le fer [177,178]. D'après les calculs SRIM, 4% des PKA ont une énergie supérieure à 20 keV pour l'implantation d'yttrium à 1.2 MeV.

Ainsi, la distribution de défauts générés sera différente selon la fluence considérée et le taux de recouvrement des cascades ayant eu lieu. En considérant nos fluences d'implantations utilisées, nous devrions avoir le recouvrement d'une partie des cascades générées pendant

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

les différentes implantations avec un taux de recouvrement maximum pour l'implantation d'yttrium.

Implantation	O (550 keV)	Ti (700 keV)	Y (1.2 MeV)
Taille moyenne cascade (nm)	8	15	25
Nombre d'ions pour 1 cm <sup>2</sup>	2.10 <sup>12</sup>	5.7 10 <sup>11</sup>	2.10 <sup>11</sup>

Tableau 48 : Taille moyenne des cascades calculée par SRIM

Les calculs indiquent que des gros clusters de lacunes sont créés dans les cascades. Ces cascades sont générées le long du parcours des ions avec une densité maximale en fin de parcours lorsque l'énergie des ions est plus faible. Ces défauts sont détectés par PAS dans l'échantillon implanté Y à 1.2 MeV comme nous l'avons vu précédemment avec une proportion d'environ 15 à 30 % de clusters lacunaires par rapport aux clusters d'interstitiels qui se présentent sous forme de dislocations. Il faut noter que les mesures de temps de vie donnent une composante de temps de vie longue à 386 ps qui peut être associée à la détection des clusters de lacunes de plus de 15 lacunes si on se réfère aux calculs théoriques <sup>[179]</sup>. Cela ne veut pas dire que les positons ne détectent qu'un seul type de clusters lacunaires, mais plus probablement une distribution de clusters dont la taille peut varier autour de 15 et dépasser 15 lacunes puisque le temps de vie augmente d'abord avec le nombre de lacunes dans le cluster puis devient constant pour une valeur proche de 15 lacunes <sup>[179]</sup>.

Cependant il n'apparaît pas de 3<sup>e</sup> composante entre la plus courte de 170 ps et la plus longue de 386 ps ce qui suggère que le nombre de petits clusters lacunaires détectés après implantation est faible. Or nous avons vu dans les calculs DM que les monolacunes et les petits clusters représentent la majorité des défauts lacunaires. Il est probable que ces petits clusters y compris les monolacunes aient migré pendant l'implantation et se soient agglomérés pour former essentiellement des gros clusters. Ceci explique le faible pourcentage de clusters de lacunes par rapport à celui qui est attendu par les calculs DM. En effet les énergies de migration de ces petits défauts (monolacunes et petits clusters) sont inférieures à 0.7 eV qui est une énergie suffisamment faible pour permettre leur diffusion à température ambiante pendant l'implantation. Ainsi il est possible que des clusters de lacunes soient observés à des profondeurs plus importantes que l'arrêt des ions.

b) Effet de la fluence des ions Y

Comparons maintenant la formation de ces défauts dans les échantillons implantés Y à différentes fluences de  $1.10^{14}$  à  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Nous avons vu que pour les fluences les plus importantes  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>, la distribution des défauts détectés par les positons n'était pas homogène en profondeur. Trois zones d'endommagement peuvent être distinguées dont une entre 100 nm et 400 nm dans laquelle la concentration d'yttrium est maximale et une troisième couche qui s'étend de 400 nm à environ 1600 nm (voir la Figure 85 (a)).

Nous pouvons remarquer que les caractéristiques S et W obtenues pour les fluences les plus fortes sont proches de la droite  $D_{V_n\text{-dis}}$  qui lie les caractéristiques d'annihilation des clusters de lacunes  $V_n$  à celle des dislocations. Cela suggère que les positons détectent deux types de défauts les gros clusters lacunaires  $V_n$  et des dislocations dans la troisième région **EP** quelle que soit la fluence. Le rapport  $K_1/K_2$  ne varie que très peu (de 0.45 à 0.6) quand la fluence augmente. Cela indique que les proportions des deux types de défauts restent relativement constantes, nous observons une légère augmentation de la proportion des dislocations d'environ 4 % quand la fluence augmente.

Dans la première couche à une profondeur d'environ 50 nm (voir Figure 85) les caractéristiques d'annihilation S, W sont situées clairement en dessous de la droite  $D_{V_n\text{-dis}}$  pour une plus forte fluence. Cette déviation à la droite  $D_{V_n\text{-dis}}$  est encore plus marquée pour les caractéristiques extraites dans la région 2 (250 nm) autour du maximum du pic d'implantation d'yttrium. Cela indique que dans ces régions d'autres types de défauts sont détectés. Leur détection est associée à une présence non négligeable d'atomes d'yttrium. Les défauts sont plus nombreux dans la région où la concentration d'yttrium est la plus élevée puisqu'un nombre de cascades plus élevé se sont produites.

La nature de ces défauts ne peut pas être identifiée de façon indiscutable grâce à la mesure d'élargissement Doppler. Cependant les énergies de liaisons entre la lacune et l'atome d'yttrium calculée à 1.45 eV<sup>[113]</sup> suggèrent que des complexes lacunes-yttrium peuvent se former dans cette région riche en yttrium ( $[Y] = 8.3.10^{19}$  at.cm<sup>-3</sup> au maximum du pic d'yttrium pour une fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>). Ces complexes pourraient limiter la formation de gros clusters en limitant la migration des lacunes (voire des petits clusters). Cela conduirait à former des clusters de lacunes de plus faible taille pour lesquels il est attendu que leurs caractéristiques d'annihilation S, W soient situées en dessous de la droite  $D_{V_n}$  comme cela est observé sur la Figure 85 (b).

Lorsque la fluence augmente, le nombre d'atomes d'yttrium augmente et la proportion des plus petits clusters lacunaires devrait croître en même temps. Cela peut expliquer que les points S,W à 250 nm s'éloignent de plus en plus de la droite  $D_{V_n}$  et se rapproche de la droite  $D_V$  caractéristique des monolacunes.

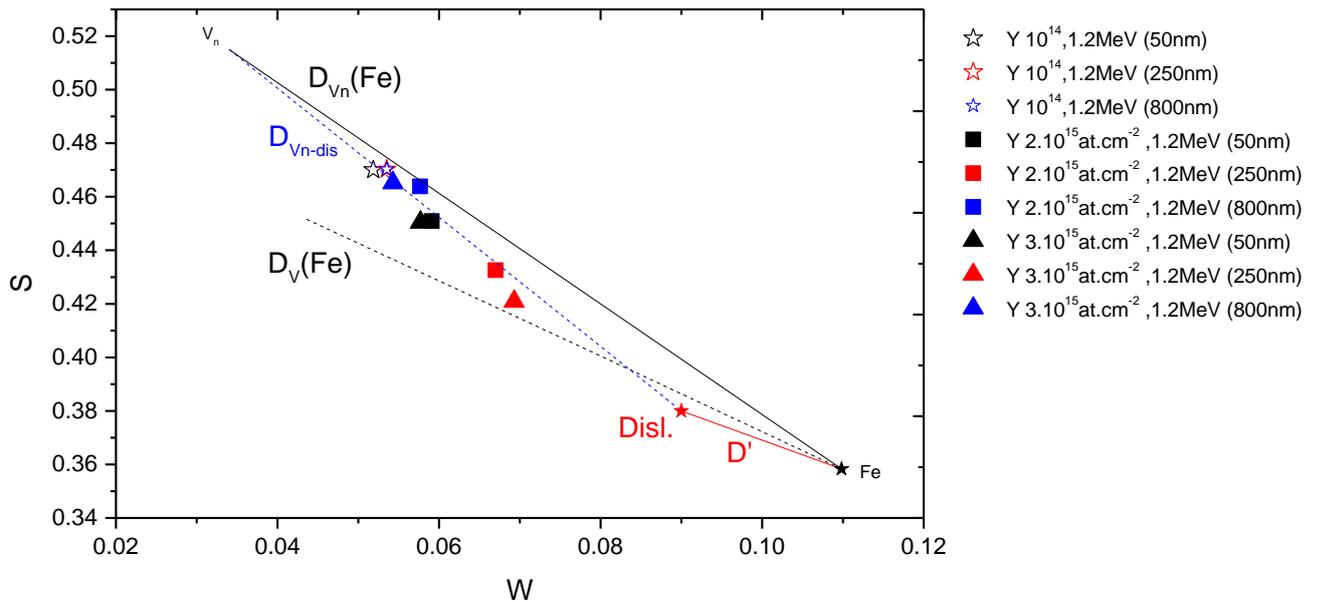


Figure 85 :  $S(W)$  en fonction de trois profondeurs : 50 nm, 250 nm et 800 nm pour chaque fluence d'yttrium étudiée :  $1.10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>,  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>

#### IV.2.5.3 Implantation titane 700 keV, $3.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>

Les caractéristiques d'annihilation mesurées dans l'échantillon implanté Ti 700 keV  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> extraites des courbes  $S(E)$  et  $S(W)$  aux différentes profondeurs de 50, 250 et 800 nm sont reportés sur la Figure 86. Elles sont comparées à celles obtenues pour l'implantation d'yttrium à la même fluence. Comme pour l'yttrium, le point  $S_{600nm}$ ,  $W_{600nm}$  extrait de la région **EP** est sur la droite  $D_{Vn-dis}$ . Cela indique que comme pour les implantations d'yttrium, des clusters de lacunes  $V_n$  et des dislocations sont détectés dans la région **EP**. Le rapport  $K_1/K_2$  est proche de 0.47 et correspond à une fraction de clusters de lacunes de 13 % pour un coefficient de piégeage  $\mu_{Vn}$  de  $1.10^{16}$  s<sup>-1</sup> et de 31 % si  $\mu_{Vn}$  est fixé à  $5.10^{15}$  s<sup>-1</sup>. Ainsi la fraction des gros clusters lacunaires est de 3 à 4 % plus élevée pour l'implantation de titane par rapport à celle de l'échantillon implanté Y. Cela peut être dû à la différence des distributions d'énergie des PKA pour les deux conditions d'implantation. Ainsi la fraction de PKA qui génère des sous-cascades est plus faible pour l'implantation de titane. De plus, les calculs DM prévoient que la fraction des clusters d'interstitiels devrait être plus faible pour le titane ce qui est en accord avec la détection d'une fraction plus faible de dislocations.

Comme pour les implantations d'yttrium, les points  $S_{50nm}$ ,  $W_{50nm}$  et  $S_{250nm}$ ,  $W_{250nm}$  sont situés en dessous de la droite  $D_{Vn-dis}$  suggérant la détection de petits clusters lacunaires comme déduit pour l'implantation de Y.

Cependant les valeurs de  $S$  sont systématiquement plus élevées et celles de  $W$  plus faibles pour l'échantillon implanté titane dans les régions autour de 50 nm et de 250 nm. La présence

de petits clusters semble bien moins importante pour l'implantation de titane en particulier dans la région située autour du maximum du pic de titane (environ 250nm). Cela suggère que l'affinité entre les atomes de titane et les lacunes est plus faible que celle des atomes d'yttrium.

Cette observation est également confirmée par l'énergie de liaison entre la lacune et l'atome de titane  $E_{\text{liaison Ti-V}} : 0.26 \text{ eV}^{[113]}$  qui est très inférieure à l'énergie de liaison de l'yttrium avec une lacune. De ce fait, la migration des clusters de lacunes  $V_n$  ne sera pas autant limitée en présence de titane qu'en présence d'yttrium. Ce qui explique que nous observons des clusters de lacunes en concentration plus importante dans l'implantation de titane. De ce fait comme les défauts lacunaires sont moins piégés par le titane que par l'yttrium, le flux de lacunes et petits clusters lacunaires disponible pour migrer et s'agglomérer est plus important dans le cas du titane que dans le cas de l'yttrium.

Nous pouvons remarquer que les caractéristiques S,W dans la région 3 à 800 nm sont très proches de celles de l'échantillon implanté yttrium à la plus faible fluence de  $1.10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$  pour la même profondeur (voir Figure 86). Ce qui confirme qu'il y a peu d'effet du PKA dans cette région. L'effet de canalisation dans le cas de l'yttrium peut expliquer que nous trouvons des clusters de lacunes au-delà du pic d'implantation, mais ne peut pas l'expliquer pour l'implantation de titane qui est moins sensible à cet effet de canalisation. L'hypothèse de la migration des défauts lacunaires générée suite aux cascades de déplacement générées autour du pic d'implantation, puis la migration et l'agglomération de ces défauts pour former des clusters de lacunes de plus grande taille en profondeur peut donc répondre à la présence de clusters de lacunes au-delà du pic d'implantation.

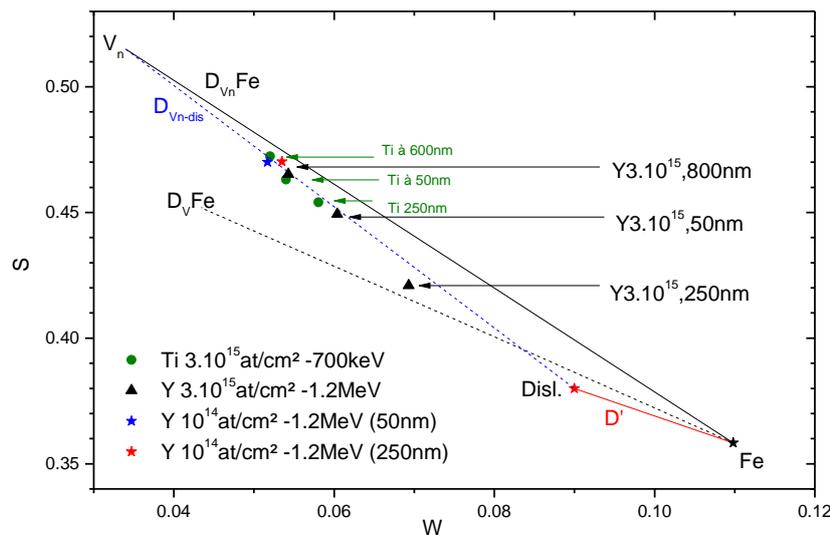


Figure 86: S(W) en fonction de trois profondeurs pour l'implantation Ti  $3.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  comparé aux caractéristiques d'annihilation de l'implanté Y  $10^{14} \text{ at.cm}^{-2}$  et Y  $3.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$

#### IV.2.5.4 Co-implantation Yttrium 1.2 MeV, $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> & Oxygène 285 keV, $2.7 \cdot 10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>

Les caractéristiques d'annihilation extraites des courbes S(E) et S(W) mesurées dans l'échantillon co-implanté Y 1.2 MeV- $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et O 285 keV à la fluence de 1.8. et  $2.7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> aux différentes profondeurs de 50,250 et 800 nm sont reportées sur la Figure 87. Elles sont comparées à celles obtenues dans l'échantillon implanté uniquement en yttrium à la même fluence. Les points  $S_{800\text{nm}}$ ,  $W_{800\text{nm}}$  extraits de la région **EP** sont proches pour les deux types d'implantations indiquant que la fraction des clusters de lacunes est très proche pour les deux conditions. La même observation peut être faite pour les points  $S_{50\text{nm}}$ ,  $W_{50\text{nm}}$ . Ils sont aussi très proches suggérant que la distribution de défauts est peu différente. En revanche les points  $S_{250\text{nm}}$ ,  $W_{250\text{nm}}$  sont plus éloignées de la droite  $D_{Vn\text{-dis}}$  pour les échantillons co-implantés et d'autant plus éloigné que la fluence en oxygène est élevée. Le point  $S_{250\text{nm}}$ ,  $W_{250\text{nm}}$  obtenu dans le co-implanté à la plus forte fluence de  $2.7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> est quasi superposé à celui obtenu pour l'implanté Y seul à la plus forte fluence de  $3 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Pourtant le taux de dommage est plus faible pour le co-implanté et la distribution en énergie des PKA peut être considérée comme équivalente puisque les deux échantillons sont implantés avec des ions Y de 1.2 MeV. La présence d'oxygène a donc un fort impact sur la distribution des défauts détectés dans la région où il est présent.

En effet, l'oxygène peut contribuer à limiter la taille des petits clusters lacunaires puisque comme pour l'yttrium les énergies de liaison des atomes d'oxygène favorisent la formation de complexes V-O ( $E_{\text{liaison V-O}}=1.45$  eV). L'énergie de liaison entre la lacune et l'oxygène est calculée par Fu et al. [48]. Il a été montré par Fu et al. que des amas oxygène-lacunes sont stables ( $V_2O$  et  $VO_2$ ), et également que l'énergie de migration de la paire oxygène-lacune est de 1.55 eV.

Les mesures EXAFS ont montré que dans ces échantillons co-implantés les atomes d'yttrium sont environnés d'atomes d'oxygène. Des complexes  $Y_n-O_m$  ou  $Y-O_m$  sont donc présents dans cette région.

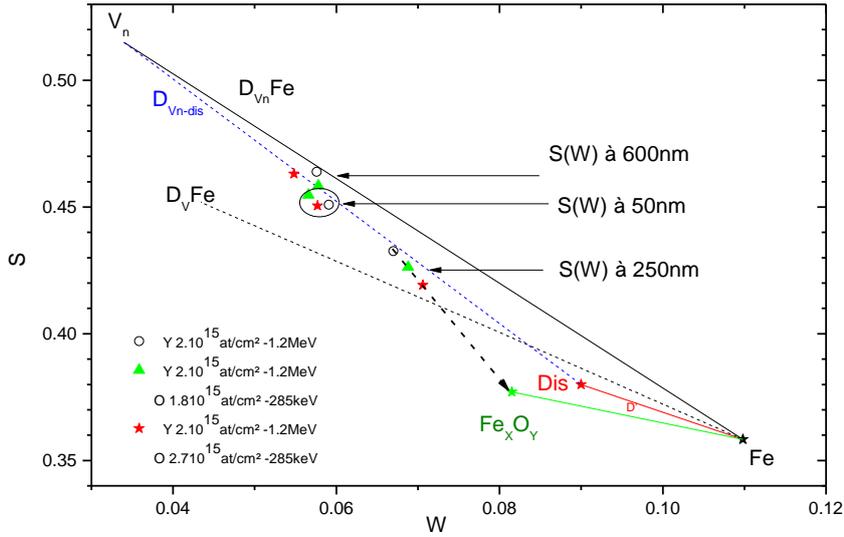


Figure 87:  $S(W)$  en fonction de trois profondeurs :50 nm, 250 nm et 600 nm pour un échantillon implanté Y à une fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> et une énergie de 1.2 MeV (points noirs), et les échantillons co-implantés Y à la même fluence avec une fluence en oxygène différente implanté à 285 keV à la fluence de  $1.8 \cdot 10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> (points verts), et à la fluence de  $2.7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> (points rouges)

IV.2.5.5 Défauts induits dans l'échantillon implanté O 650 keV,  $2.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>

Les caractéristiques d'annihilation extraites des courbes  $S(E)$  et  $S(W)$  mesurées dans l'échantillon GoodFellow implanté O 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> sont représentées sur la Figure 88 pour les profondeurs de 50 et 500 nm.

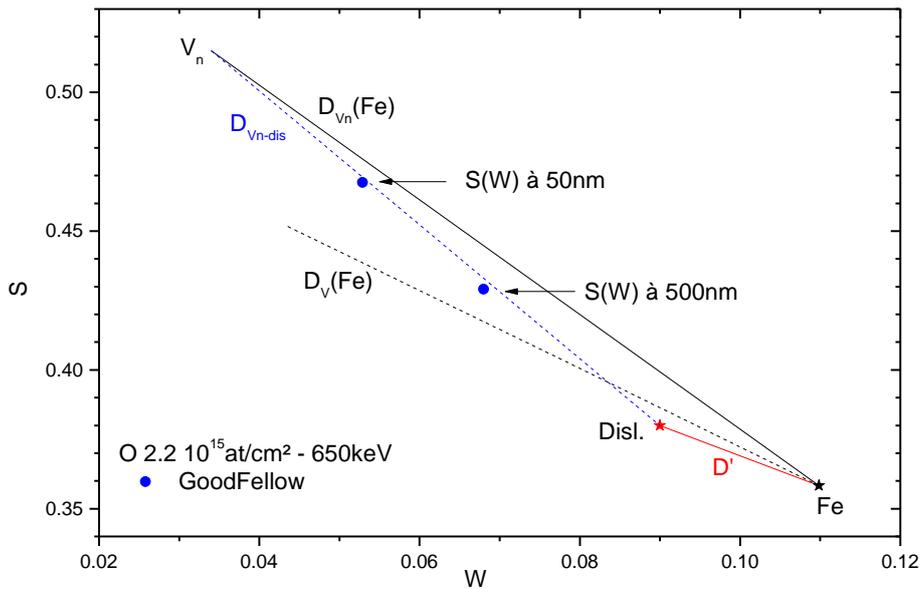


Figure 88:  $S(W)$  en fonction de deux profondeurs pour l'implantation O  $2.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> à 650 keV pour l'échantillon GoodFellow

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

Les caractéristiques d'annihilation extraites pour ces deux régions sont proches de la droite  $D_{Vn-dis}$  qui lie les caractéristiques des clusters lacunaires et des dislocations. Nous pouvons en conclure que ces deux types de défauts sont détectés dans les deux régions. Or nous venons de voir dans le précédent sous chapitre consacré aux résultats des échantillons co-implantés (Y+O) que l'oxygène a un effet sur la distribution des défauts. Il peut contribuer à réduire la taille des clusters lacunaires en formant des complexes lacunes-oxygène. Notons que les caractéristiques  $S_{50nm}$ ,  $W_{50nm}$  extraites à 50 nm représentent la moyenne de S et W dans un région homogène qui s'étend de la surface à environ 250 nm. Dans cette région la concentration en oxygène est très faible et représente moins de 5 % de la quantité totale mesurée en SIMS (voir Figure 47).

Dans la deuxième région, la situation est plus complexe. En effet les caractéristiques  $S_{500nm}$  et  $W_{500nm}$  correspondent aux valeurs de S et W dans la région qui couvre une zone de 250 nm à 950nm de profondeur. Dans cette zone la concentration en oxygène varie de zéro pour les derniers nanomètres à 0.07%at au maximum du pic d'implantation situé à environ 450 nm de profondeur (selon les mesures SIMS voir chapitre III).

Afin d'évaluer l'effet de l'oxygène sur la nature des défauts, des ajustements des courbes S(E) et S(W) ont été réalisés avec un modèle à quatre couches qui impose la séparation de la deuxième couche en deux zones. La première zone correspond aux premiers 450 nm qui contiennent l'oxygène et la deuxième au 200 nm dans laquelle la concentration en oxygène est nulle selon les profils SIMS. Les valeurs S, W extraites de ces nouveaux ajustements sont reportées sur la Figure 89 en symbole ouvert.

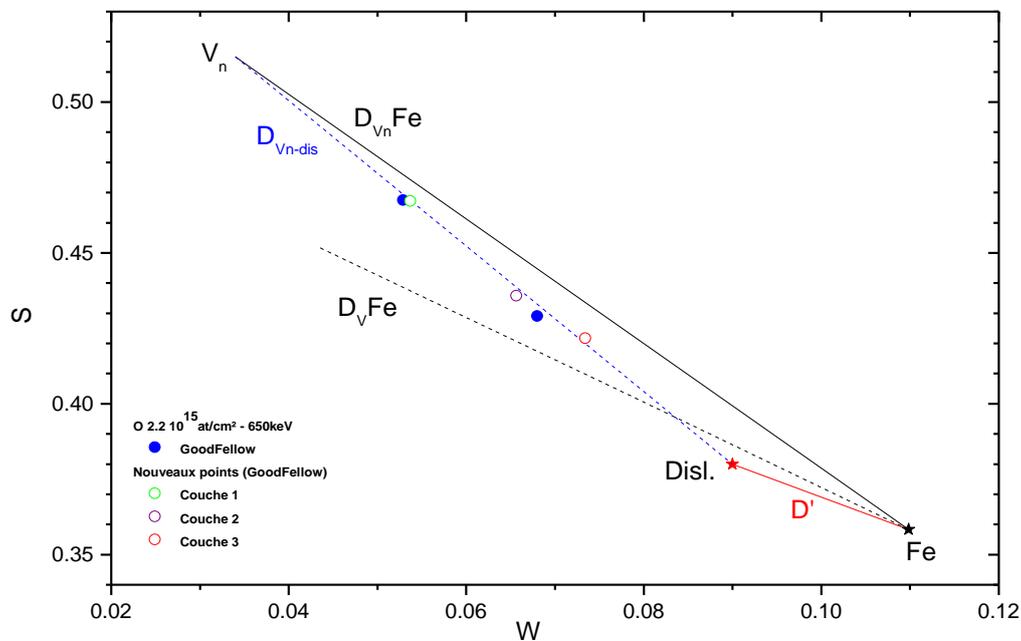


Figure 89 : S (W) pour l'implantation  $O\ 2.2.10^{15}at.cm^{-2}$  à 650 keV pour l'échantillon GoodFellow en modèle trois couches comparés à un modèle quatre couches

Les valeurs de  $S$ ,  $W$  dans la première couche sont proches de celles extraites avec le premier modèle à trois couches homogènes. Le point  $S$ ,  $W$  de la nouvelle deuxième couche et celui de la dernière couche sont respectivement situés au-dessus et en dessous de la droite  $D_{Vn-dis}$ . Il est difficile de confirmer le rôle de l'oxygène sur les défauts à partir de ces résultats. L'énergie d'implantation choisie ne permet pas de distinguer la distribution des défauts dans la zone qui contient de l'oxygène.

Cependant ces conditions permettent de mieux déterminer les défauts induits dans la première couche sous la surface située entre la surface et le pic d'implantation de l'oxygène. De la position du point  $S$ ,  $W$  relative à cette couche sur la droite  $D_{Vn-dis}$  qui lie les caractéristiques d'annihilation des clusters de lacunes à celles des dislocations, nous pouvons en déduire que les deux types de défauts ont été générés dans cette couche. Le rapport des taux de piégeage dans ces deux types de défauts  $K_{dis}/K_{Vn}$  en utilisant le modèle de piégeage établi pour l'échantillon implanté Y à la faible fluence de  $10^{14}$  at.cm<sup>-2</sup>. Il est d'environ 0.54 et correspond à une fraction de clusters de lacunes qui varie entre 11 % et 28 % selon les valeurs de coefficients de piégeage fixée à  $1.10^{16}$  s<sup>-1</sup> ou à  $5.10^{15}$  s<sup>-1</sup> respectivement.

Enfin à partir de la position du point  $S$ ,  $W$  de la dernière couche nous pouvons évaluer le rapport  $K_{dis}/K_{Vn}$ . Il s'élève à 2.8 et correspond à un piégeage dominant dans les dislocations avec une fraction de 93 à 97 %. Ces résultats sont très différents de ceux obtenues pour toutes les autres implantations étudiées dans ce travail. La faible fraction de clusters lacunaires pourrait s'expliquer par une faible migration de défauts lacunaires dans la région au-delà du pic d'implantation alors que la diffusion des défauts interstitiels est importante. Il est probable que l'oxygène en créant des complexes lacunes-oxygène puisse limiter cette migration pendant l'implantation. En effet comme nous l'avons vu au sous-chapitre précédent, les énergies de liaison de l'oxygène avec les plus petits clusters lacunaires sont favorables à la formation de ces complexes. En dehors du complexe O-V<sub>3</sub> qui est mobile à température ambiante, les autres ont une énergie de migration plus élevée qui limite leur migration pendant l'implantation.

### Conclusion

L'implantation d'ions O de 650 keV dans le fer GoodFellow conduit à la formation de clusters lacunaires et de dislocations sur toute la profondeur endommagée. La proportion des clusters varie fortement entre la région proche de la surface et celle créée derrière le pic d'implantation. La proportion de ces clusters est très faible dans cette région profonde. Cela pourrait être dû à la formation de complexes lacunes-oxygène qui peuvent limiter la migration des petits clusters lacunaires purs vers le volume de l'échantillon. Cependant ces défauts ne sont pas visibles sur les caractéristiques d'annihilation de positons extraits. Cet exemple illustre une des limites de la spectroscopie d'annihilation des positons, en particulier la résolution en profondeur qui se dégrade quand la profondeur augmente. Il devient plus difficile de déterminer les caractéristiques d'une couche profondément enterrée.

#### IV.2.5.6 Effet de la pureté du matériau sur la distribution des défauts lacunaires

Deux qualités d'échantillons ont été implantées avec des ions O de 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> d'une part et d'autre part avec des ions Y de 1.2 MeV à la fluence de  $2 \cdot 10^{15}$  at cm<sup>-2</sup>. Ils diffèrent par leur pureté, et par leur microstructure. La pureté est de 99.99 % pour les échantillons GoodFellow et atteint 99,999 % pour les échantillons EFDA. Leur composition chimique est détaillée au chapitre II.1-1. En particulier la concentration en carbone varie d'un facteur 7 et celle en oxygène d'un facteur 30.

➤ Les résultats de l'implantation d'yttrium

Nous avons vu dans les échantillons EFDA et GoodFellow implantés yttrium  $2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> que les profils S(E) des deux échantillons sont quasi superposés entre 0.5 et 17 keV, mais une déviation est observée au-delà de 17keV, celle-ci a été attribuée à des problèmes de mesures liés à la taille des échantillons EFDA. Quatre couches ont été nécessaires pour ajuster les données expérimentales des deux échantillons. Les caractéristiques S(W) des deux premières couches extraites par VEPFIT pour les deux échantillons sont quasiment superposées.

La troisième couche ne peut pas être déterminée correctement pour l'échantillon EFDA. Ces caractéristiques dépendent fortement des points S et W mesurés à haute énergie.

➤ Les résultats de l'implantation d'oxygène

De la même manière que pour l'implantation d'yttrium, nous avons comparé les résultats obtenus à l'état tel qu'implanté pour l'implantation d'oxygène. Les données expérimentales ont été ajustées avec un même nombre de couches. Les paramètres extraits de VEPFIT sont quasi identiques (épaisseur de couche, longueur de diffusion des positons). Les points SW sont très proches, ils sont situés sur des pentes communes indiquant la détection d'un même type d'amas lacunaires.

Les résultats de spectroscopie d'annihilation de positons permettent d'affirmer qu'il n'y a pas de différence sur les défauts détectés après implantation. En fait cela n'est pas surprenant étant donné les doses d'endommagement induites dans les échantillons dans les conditions d'implantations étudiées. La concentration de défauts est élevée. Elle atteint des valeurs de l'ordre de quelques  $10^{25}$  m<sup>-3</sup> qui sont très largement supérieures aux concentrations d'impuretés contenues dans les échantillons.

Cependant il est possible que la pureté ait un impact sur l'évolution des défauts après recuit, en particulier dans la zone endommagée profonde **EP** qui contient peu de solutés implantés.

### IV.2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons analysé des échantillons de fer de différentes qualités et implantés dans différentes conditions avec des ions Y 1.2 MeV à différentes fluences, des ions O de 650 keV et des ions Ti de 700 keV et enfin des ions (Y 1.2 MeV+O 285 keV).

Nous avons présenté les résultats des mesures d'élargissement Doppler réalisées sur les différents échantillons implantés en fonction de l'énergie des positons. Nous avons aussi détaillé la méthodologie d'analyse des courbes obtenues pour extraire des données qui nous ont permis de déterminer la nature des défauts détectés après implantation. Nous avons vu que des clusters lacunaires et des dislocations piègent les positons dans tous les échantillons jusqu'à des profondeurs supérieures au pic d'implantation comme le prédisent les calculs des cascades en dynamique moléculaire. Cependant, la distribution en nature et en profondeur de ces défauts dépend des conditions d'implantation.

Nous avons combiné les mesures Doppler S et W obtenues dans l'échantillon implanté Y 1.2MeV à la plus faible fluence avec les temps de vie mesurés avec des positons pulsés dans le même échantillon. Nous avons pu ainsi déterminer les valeurs  $S_{Vn}$  et  $W_{Vn}$  caractéristiques de l'annihilation dans les gros clusters de lacunes contenant environ 15 lacunes ou plus. La connaissance de ce point nous a permis d'évaluer les concentrations des clusters lacunaires et des dislocations présentes dans les échantillons implantés. Et nous avons pu comparer les proportions de ces différents défauts dans les échantillons en fonction de la profondeur et des conditions d'implantation.

Pour les implantations proches de la surface, à des fluences suffisantes ces analyses ont aussi permis de mettre en évidence la présence d'une région spécifique située autour du pic d'implantation des solutés (Y, Ti, Y+O). Dans cette région, la nature des défauts est différente et les caractéristiques d'annihilation S, W suggèrent la présence de plus petits clusters lacunaires. La détection de ces petits clusters est d'autant plus importante que la fluence augmente pour l'implantation d'yttrium seul, que la fluence en oxygène augmente pour les échantillons co-implantés (Y+O). L'effet des solutés est lié à l'affinité de générer des complexes lacunes-solutés. Elle croît avec l'énergie de liaison des solutés avec les lacunes. Ainsi pour le titane, cette énergie est faible et la détection des petits clusters lacunaires est peu visible. Nous proposons que des petits clusters soient des complexes lacunes-soluté.

Nous avons vu que les conditions d'implantation choisies pour l'oxygène (O 650 keV) ne sont pas favorables à la détection des interactions lacune-oxygène directement dans la zone implantée à cause de la dégradation de la résolution en profondeur de la technique quand la zone étudiée est enterrée trop profondément.

Enfin nous n'avons pas détecté de différence pour les deux qualités de fer étudiées.

### IV.3 Effet de la température de recuit sur le comportement des défauts

Afin d'étudier le comportement des défauts en fonction de la température pour chaque nature d'implantation, les échantillons implantés O 650keV, Ti 700keV, Y 1.2 MeV et co-implantés O 285keV+ Y1.2 MeV ont subi des recuits à différentes températures puis ils ont été mesurés en spectroscopie d'annihilation de positons. Les évolutions des caractéristiques d'annihilation pour les différentes natures d'implantation seront présentées avec pour objectif de comprendre les interactions entre les défauts et les différents solutés implantés, et de déterminer l'influence de la présence de solutés sur l'évolution de ces défauts. Deux qualités de fer pur GoodFellow et ultra pur EFDA sont étudiées pour les implantations d'yttrium et d'oxygène. Tous les échantillons ont été recuits dans le four à bombardement électronique décrit dans la section II.1.3, excepté l'échantillon implanté titane  $3.10^{15}\text{at.cm}^{-2}$  qui a été recuit sur un porte-échantillon chauffant dans l'accélérateur de positons lents. Les échantillons ont subi successivement le recuit à chaque palier de température de 100 °C à 550 °C par pas de 50 °C. La durée de chaque recuit est d'une heure de maintien à la température souhaitée. Les échantillons sont mesurés en spectroscopie d'annihilation de positons après chaque recuit.

Les conditions de recuits sont résumées dans le Tableau 49.

- Les mesures SIMS effectuées sur un échantillon équivalent sont repérées par le symbole « + »

- le symbole « ✓ » signifie que le recuit a été effectué

Température (°C), 1 heure	O 650 keV- $2.2 \cdot 10^{15}\text{at.cm}^{-2}$		Y 1.2MeV- $2 \cdot 10^{15}\text{at.cm}^{-2}$		Ti 700keV $3.10^{15}\text{at.cm}^{-2}$	Y1.2MeV- $2 \cdot 10^{15}\text{at.cm}^{-2}$ O 285 keV- $2.7 \cdot 10^{15}\text{at.cm}^{-2}$
	EFDA	GoodFellow	EFDA	GoodFellow	GoodFellow	GoodFellow
RT	✓ +	✓ +	✓ +	✓ +	✓ +	✓ +
100	✓	✓	✓	✓	✓	✓
150	✓	✓	✓	✓	✓	✓
200	✓ +	✓	✓	✓	✓	✓ +
250	✓	✓	✓	✓	✓	✓
300	✓ +	✓	✓	✓	✓	✓
350	✓	✓	✓	✓	✓	✓ +
400	✓	✓	✓	✓	✓	✓
450	✓	✓	✓	✓	✓ +	✓ +
500	✓	✓	✓	✓	✓	✓
550	✓ +	✓ +	✓ +	✓ +	✓ +	✓ +

Tableau 49 : Rappel des conditions de recuit et des mesures SIMS effectuées sur les différents échantillons implantés

IV.3.1 Implantation Yttrium à 1.2 MeV

Dans le cadre de cette étude, les deux types d'échantillons (EFDA & GoodFellow) implantés avec des ions yttrium de 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> ont été recuits jusqu'à 550 °C. Dans un premier temps, les résultats concernant l'échantillon GoodFellow seront présentés puis dans un second temps nous verrons les résultats obtenus sur l'échantillon EFDA.

IV.3.1.1 Echantillon GoodFellow

IV.3.1.1.1 Résultats expérimentaux

La Figure 90 représente les données expérimentales obtenues par spectroscopie d'annihilation de positons pour chaque palier de température compris entre la mesure à température ambiante et 550 °C pour l'échantillon GoodFellow.

Trois zones choisies de manière arbitraire sont sélectionnées afin de faciliter la description des courbes expérimentales, elles sont représentées par les caractères I, II et III sur la Figure 90. Nous pouvons observer un premier pic avec un maximum autour de 4 keV dans la région I, puis un creux avec un minimum à environ 10 keV dans la région II et enfin un nouveau maximum est observé dans la région III à une énergie qui diminue lorsque la température augmente.

De manière générale lorsque la température de recuit augmente, nous constatons une diminution de S et une augmentation de W, ce qui montre un changement dans la distribution des défauts dans l'échantillon.

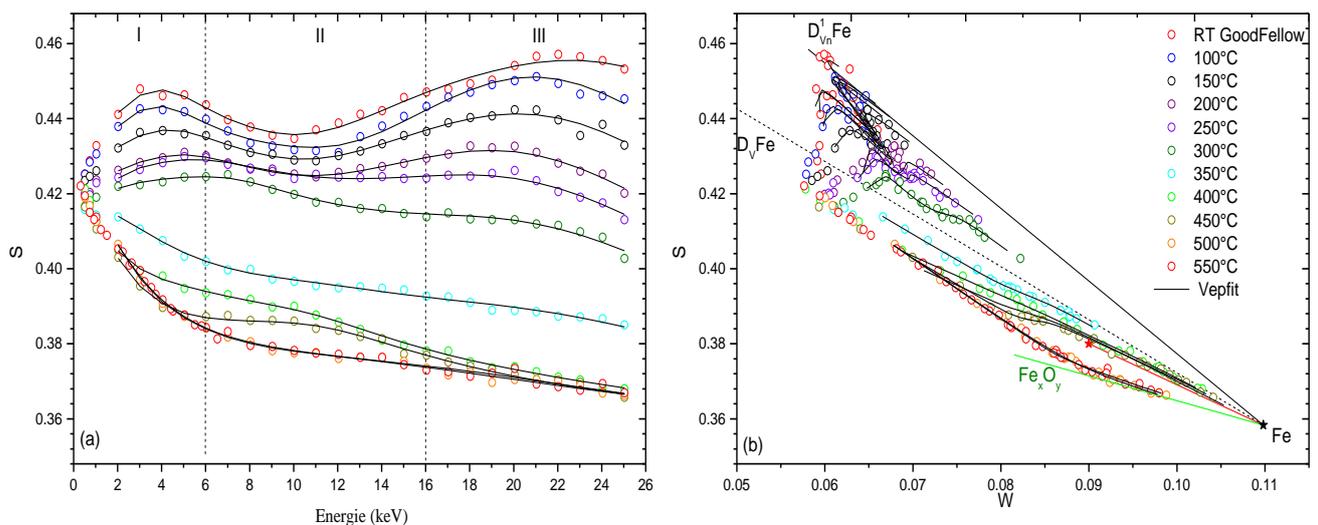


Figure 90: Evolution des caractéristiques d'annihilation de l'échantillon GoodFellow implanté yttrium à 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> recuit jusque 550 °C pendant une heure sous vide: (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons, (b) S (W)

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

---

Entre la mesure à l'état tel qu'implanté et 150 °C, les profils S(E) présentent globalement la même allure. Entre 200 °C et 250 °C, nous observons une modification de l'allure des profils S(E). La décroissance du paramètre S dans la partie III est importante comparé à celle des zones I et II. On remarque également que les valeurs de S entre 0 et 4 keV deviennent plus faibles dans ce domaine de température.

À partir de 300 °C, les valeurs de S pour la région III sont en dessous de celles de la région II. Il n'est plus possible de distinguer les régions II et III à 350 °C, les valeurs de S sont sur un plateau et la pente entre 0 et 4 keV est devenu négative.

Entre 450 °C et 550 °C, les profils S(E) ont une allure décroissante entre 0.5 et 6 keV, et atteignent différents plateaux entre 6 et 25 keV avec une valeur de S moyenne qui diminue lorsque la température de recuit augmente. Nous pouvons constater que pour l'échantillon GoodFellow, les points S,W entre 500 et 550 °C sont situées sur la droite  $Fe_xO_y$ .

Un modèle à quatre couches a permis d'ajuster les courbes S(E), W(E) et S(W) expérimentales entre RT et 300 °C, puis un modèle à trois couches a été utilisé entre 350 °C et 550 °C. La dernière couche correspond aux caractéristiques d'annihilation du réseau du fer. Les résultats des ajustements sont reportés sur la Figure 90 et récapitulés dans un tableau en Annexe A3.

Les évolutions de S en fonction de la profondeur sont représentées sur la Figure 91. Pour une meilleure lisibilité, seules quelques températures sont reportées.

Afin de mettre en évidence l'effet de l'yttrium sur l'évolution des défauts en fonction de la température, nous choisirons trois profondeurs caractéristiques des trois zones mises en évidence, la région d'arrêt des ions à environ 250 nm, la région endommagée **EP** au-delà de  $R_p$  à 800 nm et la région située entre la surface et le pic d'implantation des ions à 50 nm.

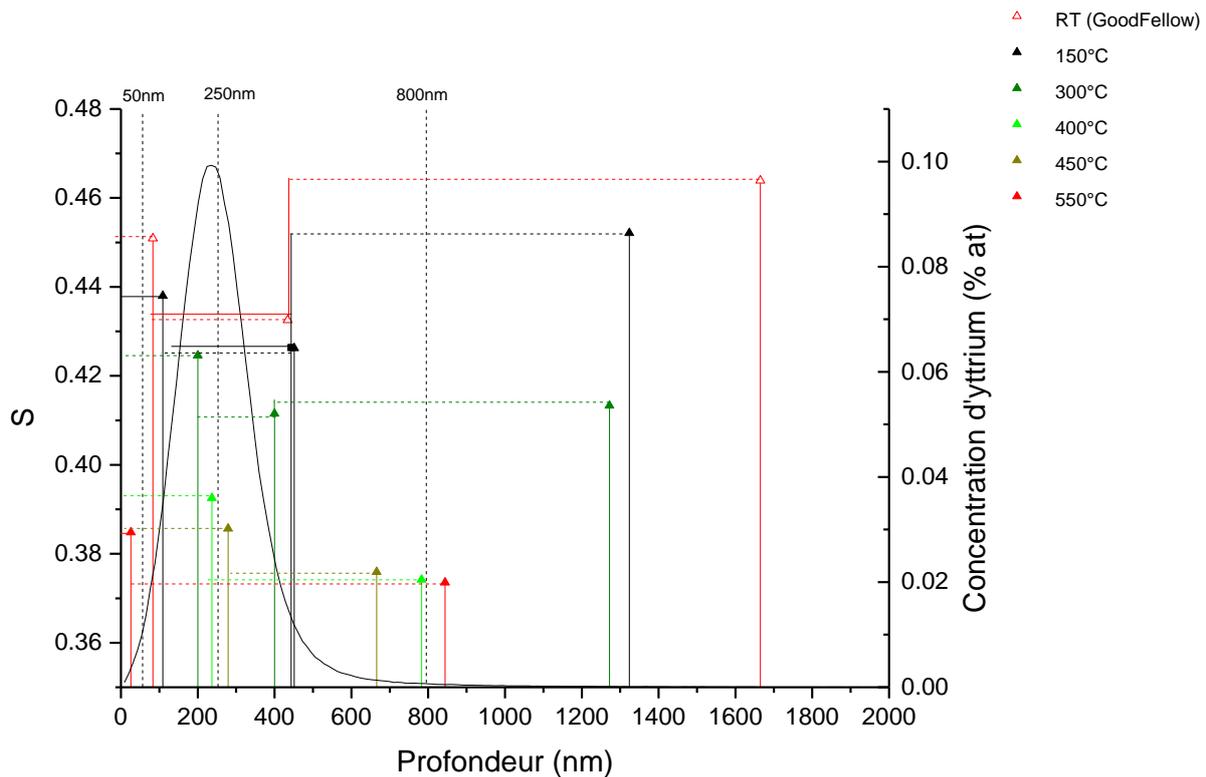


Figure 91: Caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur déterminées par VEPFIT pour l'échantillon GoodFellow implanté yttrium à 1.2 MeV à la fluence de  $2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> entre RT-550°C, superposées au profil SIMS de l'yttrium à l'état tel qu'implanté

#### IV.3.1.1.2 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 800 nm

La Figure 92 représente l'évolution des caractéristiques d'annihilation  $S$  en fonction de la température  $S(T)$  et en fonction de  $W$   $S(W)$  à la profondeur de 800 nm. À cette profondeur, les positons sondent au-delà du pic d'implantation de l'yttrium selon les profils SIMS mesurés à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550 °C (voir section III.3.2.2).

Trois stades de recuits différents peuvent être identifiés sur la Figure 92 :

-Dans le premier stade (*stade 1*) compris entre la mesure à température ambiante (RT) et 100 °C, nous n'observons pas de différence significative sur les caractéristiques d'annihilation  $S$  ( $W$ ).

-Pour le second stade (*stade 2*) entre 150°C et 350°C : le paramètre  $S$  diminue lorsque la température de recuit augmente. De plus, les points ( $S$ , $W$ ) suivent le même segment de droite  $D_{800}^1$  quelle que soit la température et tendent vers  $D_{\gamma Fe}$  pour l'atteindre à 350°C.

-Au-delà de 400°C, les caractéristiques d'annihilation à 800 nm correspondent à celles du réseau du fer indiquant que les positons ne détectent plus de défauts.

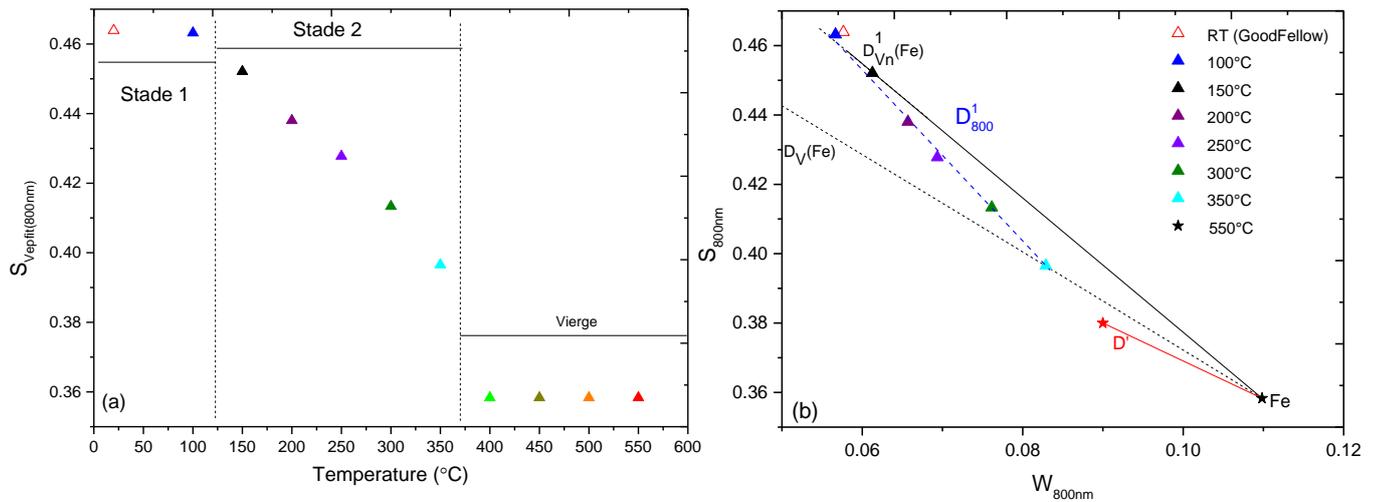


Figure 92: Caractéristiques d'annihilation de l'échantillon GoodFellow implanté  $Y 2.10^{15}at.cm^{-2}-1.2MeV$  obtenues par VEPFIT à une profondeur de 800 nm entre la mesure à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550°C (a)  $S$  en fonction de la température (b)  $S$  ( $W$ )

#### IV.3.1.1.3 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 50 nm

La Figure 93 représente l'évolution des caractéristiques d'annihilation  $S(T)$  et  $S(W)$  à la profondeur de 50 nm. À cette profondeur, les positons sondent le début du pic d'implantation de l'yttrium selon les analyses SIMS obtenues à l'état tel qu'implanté ou après recuit à 550°C.

Nous pouvons observer trois stades de recuit sur la Figure 93 :

- *Stade 1* (RT-300°C) :  $S$  diminue quand la température augmente et les points ( $S,W$ ) sont alignés sur un même segment de droite  $D_{50}^1$  et tendent vers  $D_{VFe}$ .
- *Stade 2* (300°C- 400°C) :  $S$  diminue à nouveau et les points ( $S,W$ ) décrochent du segment de droite  $D_{50}^1$  et passent en dessous de la droite  $D_{VFe}$  indiquant qu'une nouvelle nature de défaut est détectée.
- *Stade 3* (450 °C-550 °C) : une nouvelle diminution de  $S$  s'accompagne d'une diminution du ratio  $S/W$  pour atteindre celui du segment  $Fe_xO_y$ . Cela suggère que les positons se piègent dans un environnement chimique particulier.

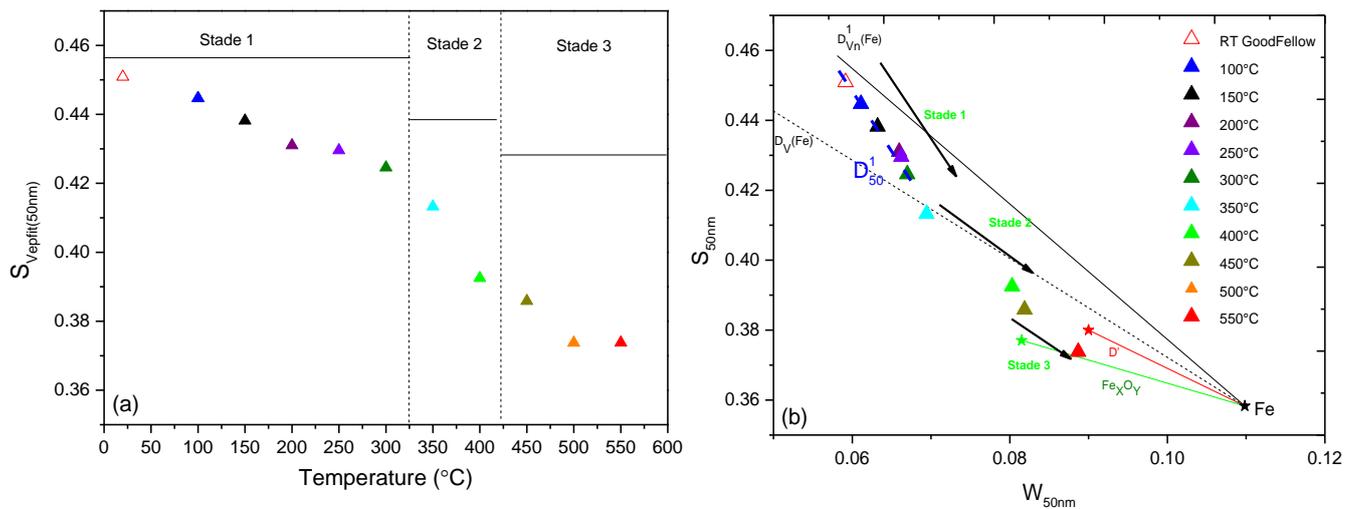


Figure 93 : Caractéristiques d'annihilation obtenues par VEPFIT à une profondeur de 50 nm pour (a) S en fonction de la température ,(b) S (W) dans l'échantillon GoodFellow implanté  $Y 2.10^{15}at.cm^{-2}-1.2 MeV$

Le domaine de température du premier stade est similaire à celui observé à 800 nm. Les pentes des segments  $D_{50}^1$  et  $D_{800}^1$  ne sont pas équivalentes, la pente des points à 50 nm est plus raide que celle des caractéristiques déterminées à 800 nm.

#### IV.3.1.1.4 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 250 nm

L'évolution des caractéristiques d'annihilation S (W) et S(T) à la profondeur de 250 nm est représentée sur la Figure 94. À cette profondeur, les positons sondent la région du maximum du pic d'implantation de l'yttrium selon les analyses SIMS à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550 °C.

Nous pouvons observer trois stades de recuit sur la Figure 94(a) :

- *Stade 1* (RT-300°C): S diminue quand la température augmente et les points (S,W) sont alignés sur un même segment de droite  $D_{250}^1$  et se dirige vers  $D_VFe$ .
- *Stade 2* (350° C-400°C): S diminue à nouveau et les points (S,W) décrochent du segment de droite  $D_{250}^1$  et passent en dessous de la droite  $D_VFe$  indiquant la détection d'une nouvelle nature de piège.
- *Stade 3* (450°C-550°C): une nouvelle diminution de S s'accompagne d'une diminution du ratio S/W pour atteindre celui caractéristique du segment  $Fe_xO_y$ . Cela suggère que les positons se piègent dans un environnement chimique particulier comme à la profondeur de 50 nm.

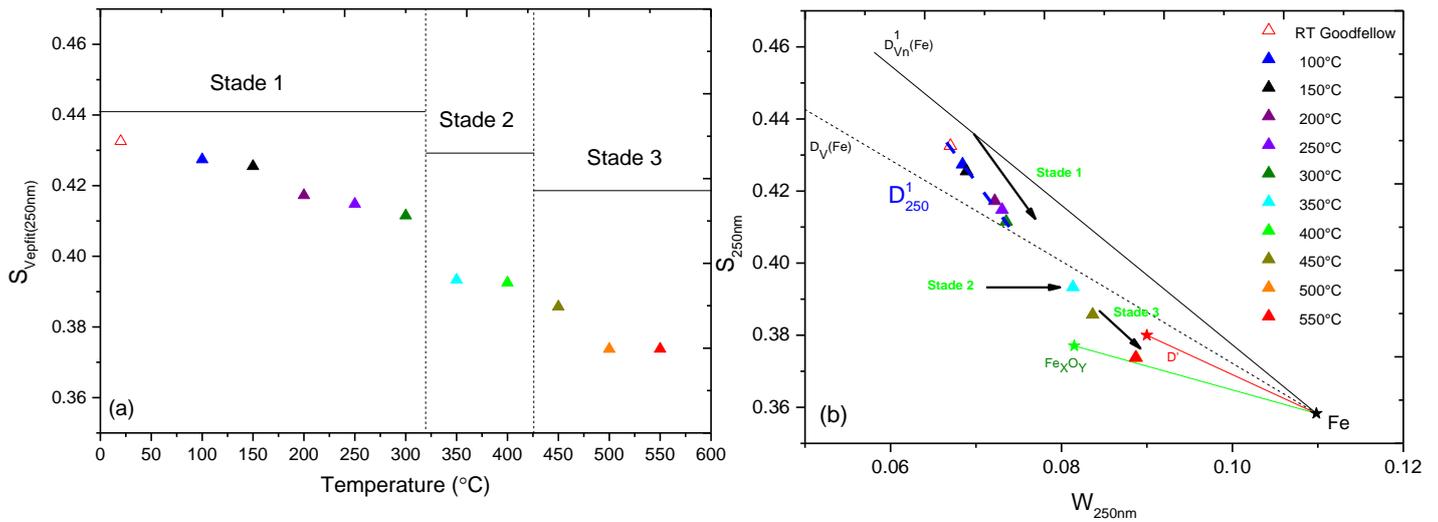
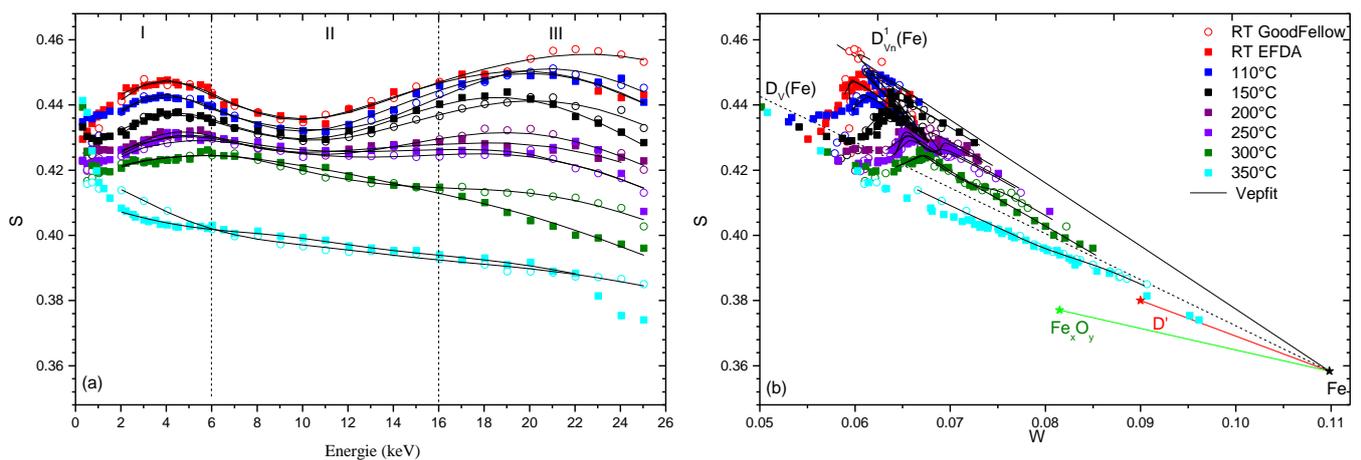


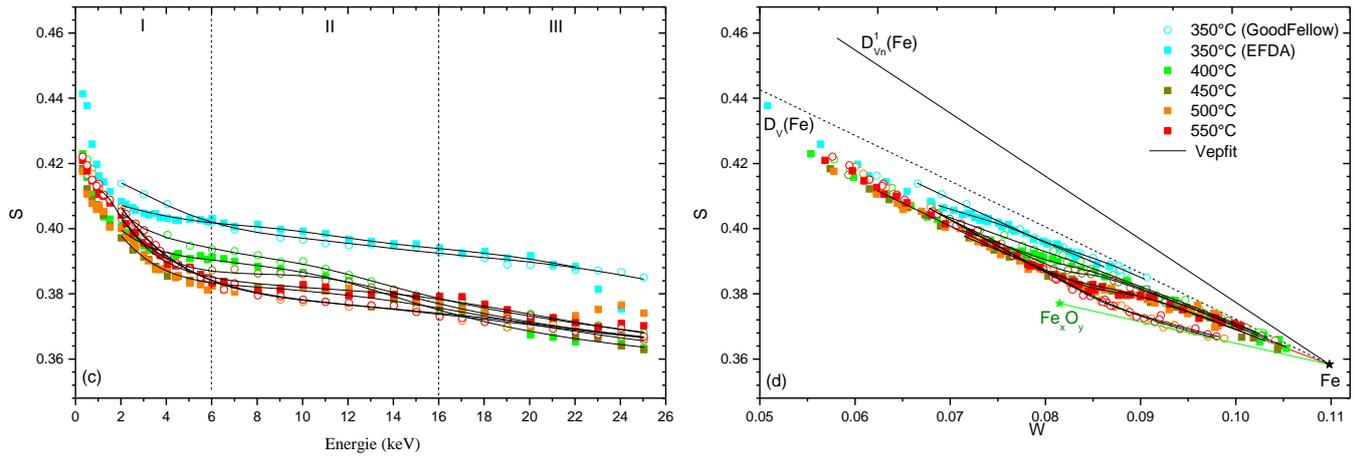
Figure 94 : Caractéristiques d'annihilation obtenues par VEPFIT à une profondeur de 250 nm pour (a)  $S$  en fonction de la température, (b)  $S(W)$  dans l'échantillon GoodFellow implanté  $\text{Y } 2.10^{15}\text{at.cm}^{-2}\text{-}1.2\text{ MeV}$

### IV.3.1.2 Échantillon EFDA

#### IV.3.1.2.1 Résultats expérimentaux

La Figure 95 présente la comparaison des mesures de spectroscopie d'annihilation de positons pour chaque palier de température comprise entre la température ambiante et 550  $^{\circ}\text{C}$  pour les échantillons EFDA et GoodFellow implantés yttrium  $2.10^{15}\text{at.cm}^{-2}$  à 1.2 MeV.





**Figure 95: Évolution des caractéristiques d'annihilation des échantillons EFDA & GoodFellow implantés yttrium à  $1.2 \text{ MeV}$  à la fluence de  $2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  recuit jusqu'à  $550 \text{ °C}$  pendant une heure sous vide : (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons entre  $RT-350 \text{ °C}$ , (b)  $S (W)$  entre  $RT-350 \text{ °C}$ , (c)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons entre  $350 \text{ °C}$  et  $550 \text{ °C}$ , (d)  $S (W)$  entre  $350 \text{ °C}$  et  $550 \text{ °C}$**

Les profils  $S(E)$  de l'échantillon EFDA sont très proches de ceux de l'échantillon GoodFellow entre la mesure à température ambiante et celle réalisée après recuit à  $400 \text{ °C}$  si l'on ne tient pas compte des écarts à haute énergie. Nous avons observé le même phénomène à l'état tel qu'implanté dans la section IV.3.1.2. Cet écart est attribué à un mauvais positionnement de l'échantillon sur le porte-échantillon dû à ces faibles dimensions. On remarque que les valeurs à haute énergie ( $>17 \text{ keV}$ ) divergent de l'échantillon pour certaines températures ( $150 \text{ °C}$ ,  $300 \text{ °C}$ ,  $350 \text{ °C}$ ,  $500 \text{ °C}$  et  $550 \text{ °C}$ ), ce phénomène n'est pas systématique.

Au-delà de  $450 \text{ °C}$ , nous observons de réelles différences entre les deux qualités d'échantillons observables sur le graphe  $S (W)$  sur la Figure 95 (d). Les points  $(S,W)$  de l'échantillon GoodFellow sont situés sur la droite  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  tandis que ceux de l'échantillon EFDA sont sensiblement sous la droite  $D'$ .

Tout comme dans le cas de l'échantillon GoodFellow, un modèle à quatre couches a été nécessaire pour ajuster les données expérimentales entre  $RT$  et  $250 \text{ °C}$ . À partir de  $300 \text{ °C}$ , un modèle à trois couches suffit. La dernière couche correspond aux caractéristiques d'annihilation du réseau. Les résultats des ajustements sont reportés sur la Figure 95 et récapitulés dans un tableau en Annexe A4.

L'évolution de  $S$  en fonction de la profondeur obtenue par les ajustements VEPFIT est présentée sur la Figure 96 et comparée aux structures de l'échantillon GoodFellow. Pour une meilleure lisibilité, seules quelques températures sont présentées.

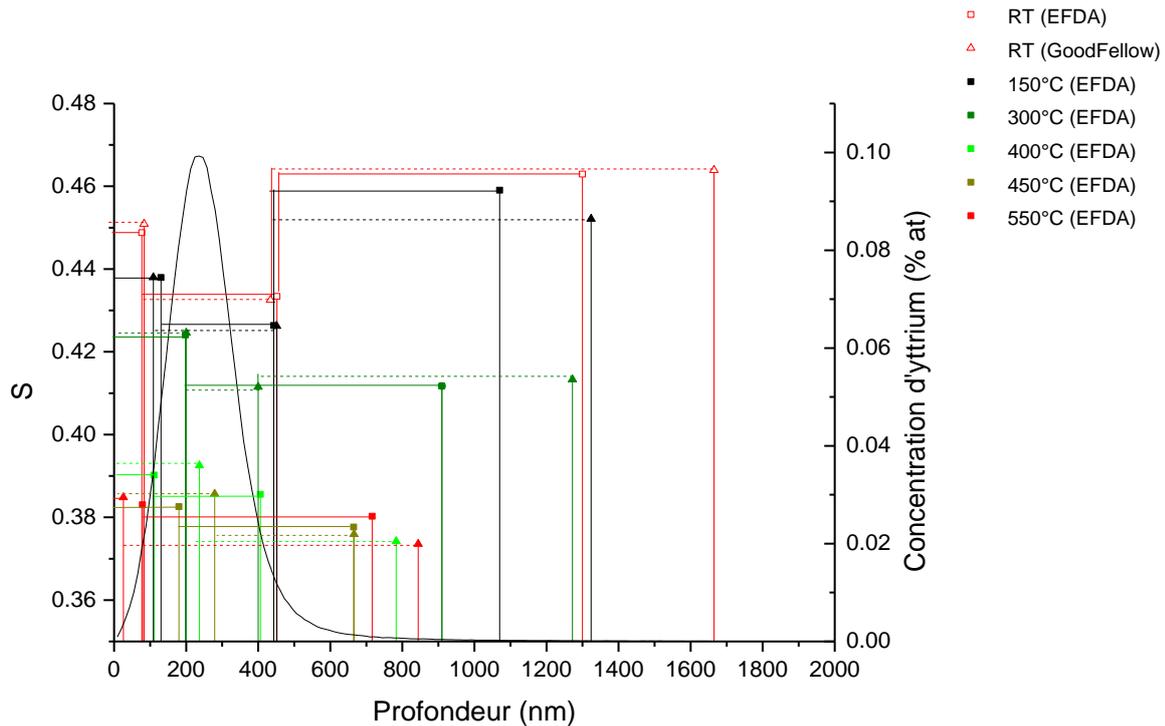


Figure 96:Caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur déterminées par VEPFIT pour les échantillons EFDA/GoodFellow implantés yttrium à 1.2 MeV à la fluence de  $2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> entre RT-550°C, superposées au profil SIMS de l'yttrium à l'état tel qu'implanté

Comme pour l'échantillon GoodFellow, nous avons choisi de nous focaliser sur l'évolution des caractéristiques d'annihilation à trois profondeurs différentes : 50, 250 et 800 nm.

#### IV.3.1.2.2 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 800 nm

La Figure 97 présente la comparaison des caractéristiques d'annihilation S (W) et S(T) à la profondeur de 800 nm entre la mesure après implantation et 550 °C pour les deux qualités d'échantillons EFDA et GoodFellow.

Le comportement des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température des deux échantillons est quasi similaire.

Les trois mêmes stades de recuits sont observés (voir Figure 97).

### IV.3 Effet de la température de recuit sur le comportement des défauts

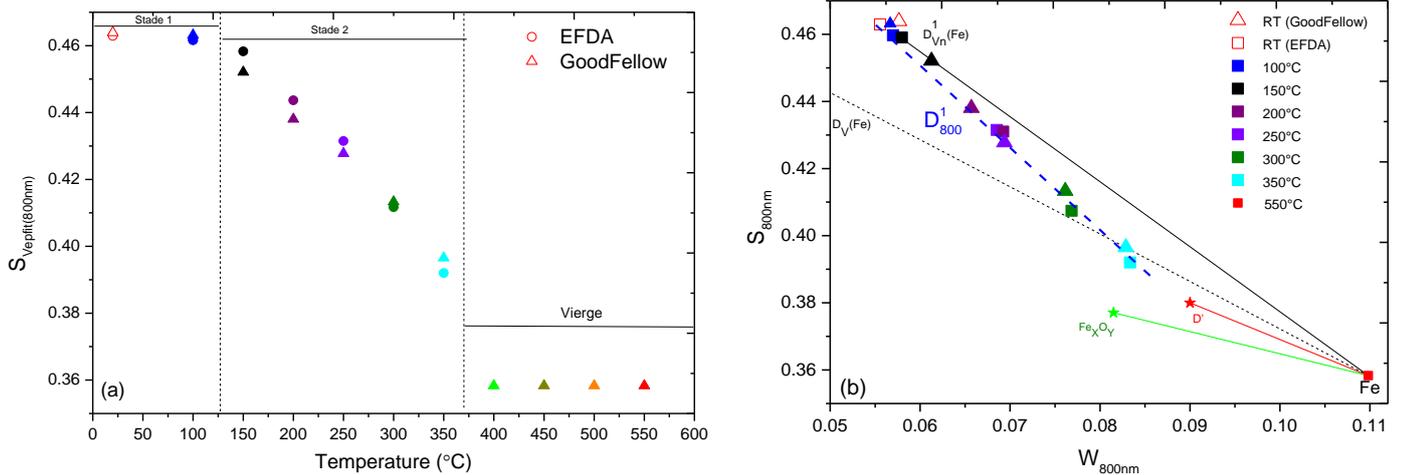


Figure 97: Caractéristiques d'annihilation obtenues par VEPFIT à une profondeur de 800 nm pour (a) S en fonction de la température, S (W) dans les échantillons EFDA et GoodFellow implanté Y 1.2MeV

Les points (S,W) de l'échantillon EFDA présentent des valeurs de S légèrement plus faibles, mais les points restent alignés sur le même segment de droite  $D_{800}^1$ .

#### IV.3.1.2.3 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 50 nm et 250 nm

La Figure 98 (a, b) présente la comparaison des caractéristiques d'annihilation S(T) et S (W) à la profondeur de 50 nm et 250 nm (Figure 98 (c, d)) pour les deux qualités d'échantillons EFDA et GoodFellow.

Un comportement semblable est observé pour les deux échantillons EFDA et GoodFellow (voir Figure 98 ).

Cependant les valeurs de S et W diffèrent pour les deux échantillons dans le *stade 2* et *3*.  $S_{\text{EFDA}}$  est inférieur à  $S_{\text{GoodFellow}}$  dans le *stade 2* puis devient supérieur dans le *stade 3*. Cela indique que la distribution des pièges détectés par les positons est différente pour les deux types de matériaux.

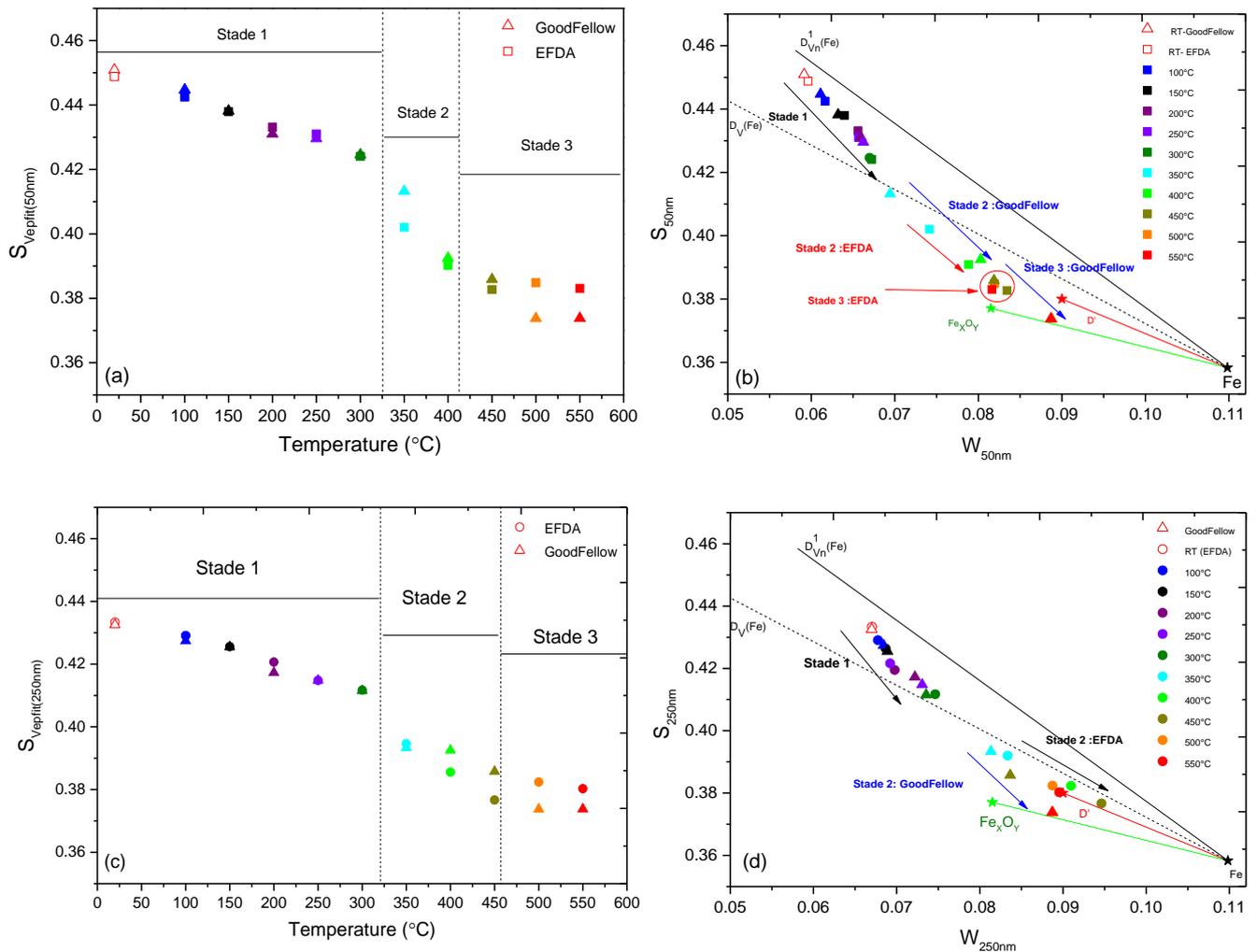


Figure 98 : Caractéristiques d'annihilation obtenues par VEPFIT dans les échantillons EFDA et GoodFellow implanté Y 1.2MeV : (a) S en fonction de la température à 50 nm, (b) S (W) à 50 nm, (c) S en fonction de la température à 250 nm, (d) S (W) à 250 nm

### Conclusion

Les caractéristiques d'annihilation S et W ont été mesurées dans les deux types d'échantillon EFDA et GoodFellow implanté Y 1.2MeV à la même fluence après recuit. La distribution des pièges détectés par les positons évolue avec la température et cette évolution dépend de la profondeur sondée. Trois stades de recuit ont été identifiés dans les trois régions (50, 250 et 800 nm). Les stades sont identiques pour les régions les plus proches de la surface et différent pour la région la plus profonde (800 nm). Dans cette région les défauts disparaissent après le recuit à 400 °C. L'évolution des caractéristiques S et W ne dépend pas de la qualité du matériau pour cette région alors que des différences sont observées pour les deux autres régions (50 et 250 nm) indiquant que la distribution des défauts dans ces régions dépend de la nature du matériau.

### IV.3.2 Implantation Titane 700 keV

#### IV.3.2.1 Résultats expérimentaux

La Figure 99 représente les données expérimentales obtenues par spectroscopie d'annihilation de positons pour chaque recuit entre la température ambiante et 550 °C pour l'implantation de titane 700keV à la fluence de  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>. Les résultats des ajustements des données expérimentales correspondants sont également représentés sur la Figure 99.

Comme dans l'échantillon implanté Y, trois zones d'évolutions des caractéristiques d'annihilation peuvent être identifiées et repérées par les caractères I, II et III sur la Figure 99.

Entre la mesure réalisée directement après implantation et celle effectuée après le recuit à 200°C, les courbes S(E) ont globalement la même allure avec une augmentation rapide du paramètre S entre 0.5 et 4 keV (zone I), suivi d'un léger creux entre 6 et 14 keV (zone II), et enfin un deuxième pic de faible amplitude au-delà de 14 keV suivi d'une décroissance jusque 25 keV (zone III). Lorsque la température de recuit augmente, les valeurs de S diminuent sur toute la gamme d'énergie et le deuxième pic se transforme en épaulement à 200°C. Dans ce domaine de température, les points (S,W) sont situés entre les droites  $D_V$  et  $D_{Vn}^1$ .

À 250°C, les trois zones ne sont plus aussi marquées que pour les températures précédentes, une diminution importante dans les zones II et III est observée par rapport à la zone I.

À partir de 300 °C, l'allure des courbes S(E) change radicalement. Nous observons une décroissance rapide entre 0.5 et 6 keV puis plus lente jusqu'à 16 keV et de nouveau plus rapide jusqu'à 25 keV. Lorsque la température de recuit augmente, la pente entre 0.5 et 6 keV diminue ainsi que la valeur moyenne du plateau jusque 25 keV. Entre 400 °C et 450 °C, les points (S,W) mesurés à des énergies supérieures à 12 keV sont alignés sur la droite D' indiquant un changement de la nature des défauts détectés. Puis à partir de 500 °C, les courbes S(W) pour des énergies supérieures à 11 keV suivent la droite  $Fe_xO_y$ .

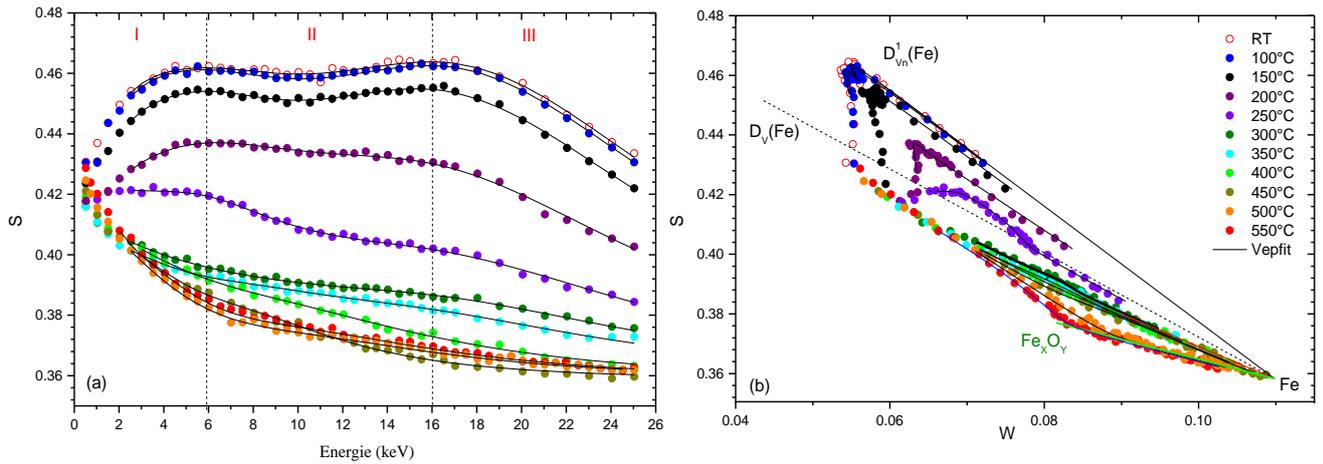


Figure 99 : Évolution des caractéristiques d'annihilation de l'échantillon GoodFellow implanté titane à 700 keV à la fluence de  $3.10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  recuits jusqu'à 550 °C pendant une heure sous vide : (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons, (b)  $S(W)$

Les données expérimentales  $S(E)$  et  $S(W)$  imposent un modèle à quatre couches entre RT et 150 °C, puis un modèle à trois couches est utilisé pour les températures de recuits jusqu'à 550°C. La dernière couche considérée correspond aux caractéristiques d'annihilation du réseau qui est une couche non endommagée. Les résultats VEPFIT sont reportés dans l'Annexe A5. La Figure 100 présente l'évolution de  $S$  obtenu par VEPFIT en fonction de la profondeur pour chaque température de recuit. L'évolution des stades de recuit sera ici aussi discutée en fonction de trois profondeurs à 50, 250 et 600 nm afin de mettre en évidence l'effet du titane sur l'évolution des défauts en fonction de la température.

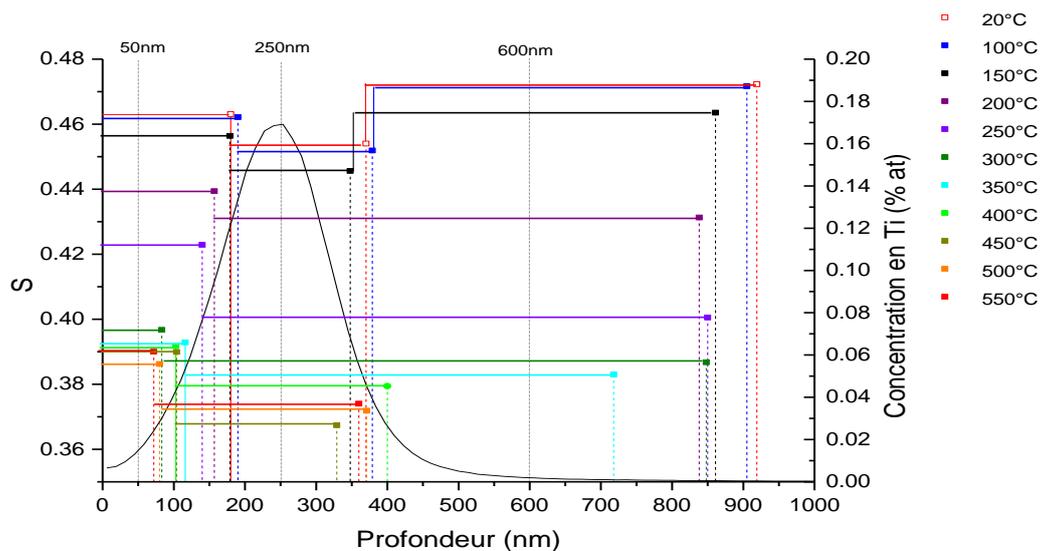


Figure 100 : Caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur pour chaque température de recuit déterminées par VEPFIT pour l'échantillon implanté titane à 700 keV à la fluence de  $3.10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  superposées au profil SIMS de titane à l'état tel qu'implanté

IV.3.2.2 Évolution des caractéristiques d’annihilation à 600 nm (EP)

L’évolution des caractéristiques d’annihilation à 600 nm est représentée sur la Figure 101 (a). À cette profondeur, nous sommes situés au-delà du pic d’implantation du titane selon les analyses SIMS réalisées à l’état tel qu’implanté et après recuit à 550°C (voir section III.3.4.2).

Deux stades de recuits sont observés pour la profondeur de 600 nm sur la Figure 101:

- *Stade 1* (RT et 150°C) : S diminue lorsque la température de recuit augmente et les points (S,W) tendent vers  $D_V Fe$  en suivant un seul segment  $D_{600}^{Ti}$ .

- *Stade 2* (350° C-550°C) : les points (S,W) passent en dessous de la droite  $D_V Fe$ . Puis à partir de 400 °C les valeurs du réseau sont retrouvées à la profondeur de 600 nm.

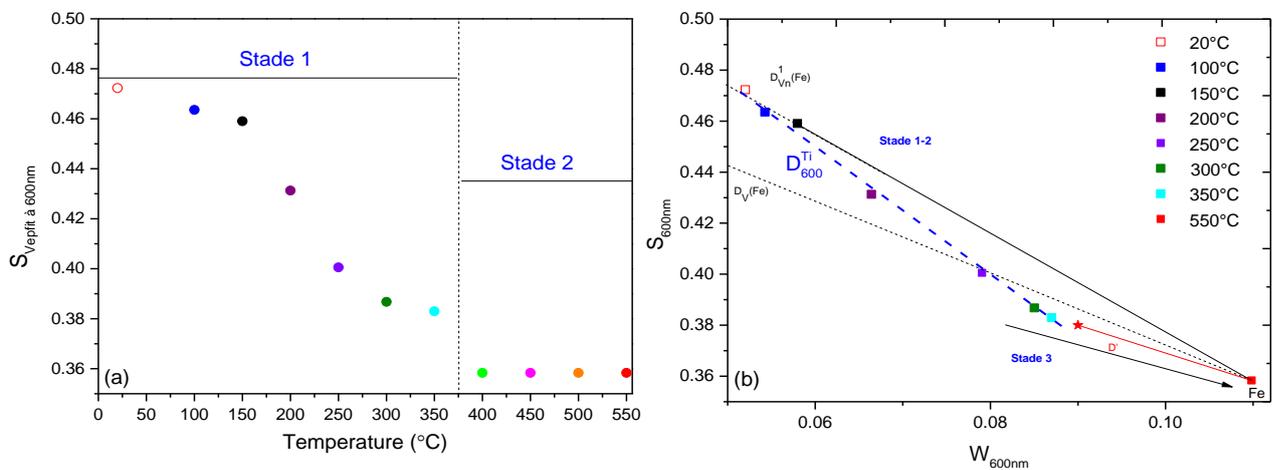


Figure 101:Caractéristiques d’annihilation obtenue par VEPFIT à une profondeur de 600 nm pour l’implantation Ti  $3.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, 700 keV entre RT-550 °C (a) S en fonction de la température, (b) S (W)

IV.3.2.3 Évolution des caractéristiques d’annihilation à 50 nm

La Figure 102 (a) représente l’évolution des caractéristiques d’annihilation S (W) à 50 nm.

Comme pour l’implanté Y trois stades de recuits sont observés pour la profondeur de 50nm mais dans un domaine de température différent.

-*Stade 1* (RT-100°C) : nous n’observons pas de différence sur les points (S,W) .

-*Stade 2* (150°C-300°C) : S diminue lorsque la température de recuit augmente. Les points (S,W) suivent un seul segment de droite  $D_{50}^{Ti}$ .

-*Stade 3* (350°C-550°C) : les points (S,W) sont situés dans une région commune sous la droite  $D_V Fe$

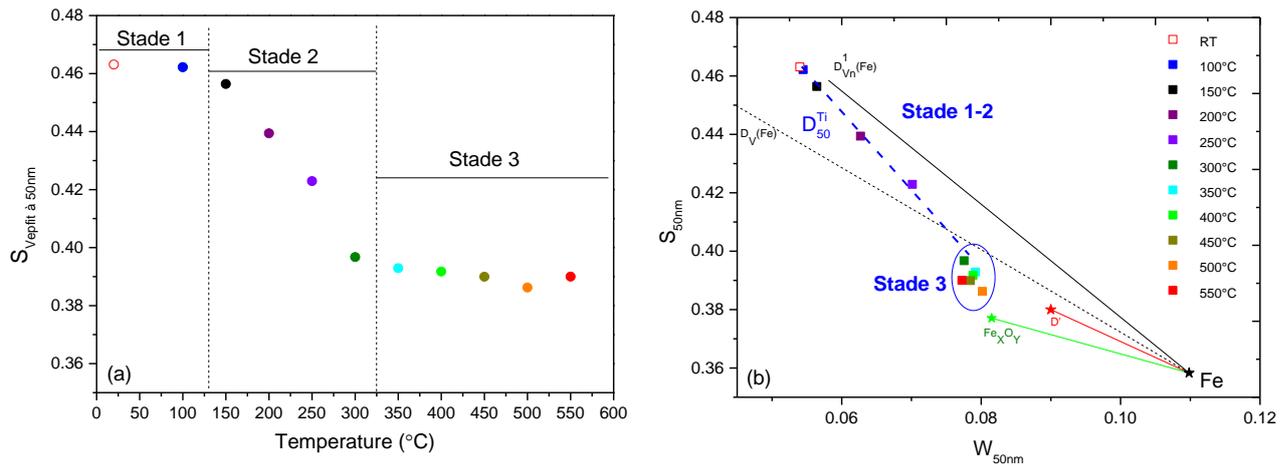


Figure 102 : Caractéristiques d'annihilation obtenues par VEPFIT à une profondeur de 50 nm l'implantation Ti  $3.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, 700 keV entre RT-550°C, (a) S en fonction de la température, (b) S (W).

#### IV.3.2.4 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 250 nm

L'évolution des caractéristiques d'annihilation à 250 nm est représentée sur la figure 103(a). À cette profondeur, les positons sondent une région dans laquelle la concentration de titane est maximale selon les analyses SIMS à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550 ° C.

Quatre stades de recuits sont observés à cette profondeur .

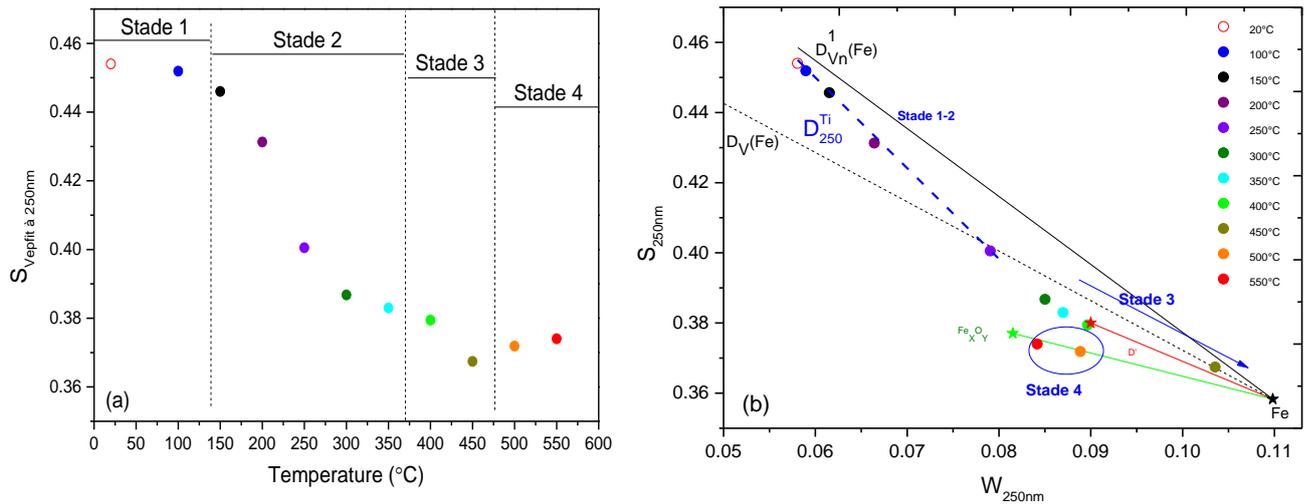
-*Stade 1* (RT-100°C) : nous n'observons pas de différence sur les valeurs de S et W.

-*Stade 2* (150°C- 350°C) : S diminue brusquement et les points (S,W) associés tendent vers  $D_VFe$  en suivant le segment  $D_{250}^{Ti}$ .

-*Stade 3* (400°C- 450°C) : les valeurs de S continuent de diminuer, mais plus lentement. Les points (S,W) sont sous la droite  $D_VFe$  et tendent vers les caractéristiques d'annihilation du réseau en suivant le segment de droite  $D'$  lorsque la température de recuit augmente.

-*Stade 4* (500°C- 550°C) : les valeurs de S augmente, et les points (S,W) se situent sur la droite  $D_{FeXOY}$

### IV.3 Effet de la température de recuit sur le comportement des défauts



**Figure 103:Caractéristiques d’annihilation obtenue par VEPFIT à une profondeur de 250 nm pour l’implantation Ti  $3.10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>, 700 keV entre RT-550 °C: (a) S en fonction de la température (b) S (W)**

#### Conclusion

Les caractéristiques d’annihilation S et W ont été mesurées dans l’échantillon GoodFellow implanté avec des ions Ti de 700 keV à la fluence de  $3.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> après recuit à des températures comprises entre 100°C et 550°C. Comme pour l’implantation d’yttrium la distribution des pièges détectés par les positons évolue avec la température. Cette évolution dépend de la profondeur. Le nombre des stades de recuit identifiés varie avec la région sondée. Seulement trois stades sont observés pour la région endommagée profonde EP (autour de 600 nm). Trois stades existent dans la région très proche de la surface (autour de 50 nm) et quatre sont distingués autour du pic d’implantation de titane (autour de 250 nm). Comme pour l’implantation d’yttrium, plus aucun défaut n’est détecté par les positons après le recuit à 400°C dans la région la plus profonde.

L’évolution des caractéristiques d’annihilation S et W dépend peu de la région sondée pour les plus faibles températures de recuit. Cela suggère que la distribution des défauts détectés est très proche dans les trois régions pour ce domaine de température.

### IV.3.3 Implantation Oxygène à 650 keV

Deux qualités d'échantillons EFDA et GoodFellow implantés en oxygène à 650 keV ont été recuits jusqu'à 550°C dans les conditions récapitulées dans le Tableau 49.

Dans un premier temps, les résultats concernant l'échantillon GoodFellow seront présentés puis dans un second temps les résultats concernant l'échantillon EFDA seront comparés aux premiers.

#### IV.3.3.1 Echantillon GoodFellow

##### IV.3.3.1.1 Résultats expérimentaux

La Figure 104 présente les données expérimentales obtenues par spectroscopie d'annihilation de positons pour chaque palier de recuit effectué à des températures comprises entre RT et 550°C pour l'échantillon GoodFellow implanté avec des ions oxygène d'énergie 650keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$ .

De manière générale lorsque la température de recuit augmente, nous observons une diminution de S (respectivement une augmentation de W) ce qui traduit un changement de la distribution des défauts dans les échantillons. La distribution des défauts détectés dans l'implantation d'oxygène est différente de celles réalisées avec des ions yttrium et de titane vu précédemment.

Entre la mesure à température ambiante et après recuit à 150°C, les courbes S(E) (Figure 104 (a)) suivent dans l'ensemble la même tendance avec une augmentation brutale du paramètre S entre 0.5 et 8 keV, puis une décroissance jusque 25 keV. Lorsque la température de recuit augmente, les valeurs de S diminuent sur toute la gamme d'énergie. Une baisse importante du paramètre S est observée entre 100°C et 150°C. Les caractéristiques d'annihilation (S,W) sont situées entre  $D_V(\text{Fe})$  et  $D_{Vn}^1(\text{Fe})$ .

Entre 150°C et 300°C, les valeurs de S continuent à diminuer, S augmente faiblement entre 0.5 et 8 keV et puis décroît de 8 à 25 keV. Sur le graphe S(W), les points expérimentaux tendent vers la droite  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  pour l'atteindre à 300°C.

À partir de 350°C, l'allure du profil S(E) change radicalement par rapport aux profils précédents. Les profils S(E) entre 350°C et 550°C montrent de légères évolutions, mais ne montrent pas de changement remarquable. Sur le graphe S(W), les points expérimentaux s'écartent de  $\text{Fe}_x\text{O}_y$  et se dirigent à la fois vers D' et vers les valeurs du réseau. Un changement dans la nature des défauts est observé entre 350°C et 550°C. S décroît continûment sur tout le domaine d'énergie. La diminution est plus rapide dans les deux premiers keV pour le recuit à 350°C.

Un modèle à 3 couches s'impose pour ajuster les données expérimentales  $S(E)$  et  $S(W)$ . La troisième couche correspond aux caractéristiques d'annihilation du réseau (considéré comme une couche non endommagée). Les résultats des ajustements sont illustrés sur la Figure 104 et récapitulés dans un tableau en Annexe A6.

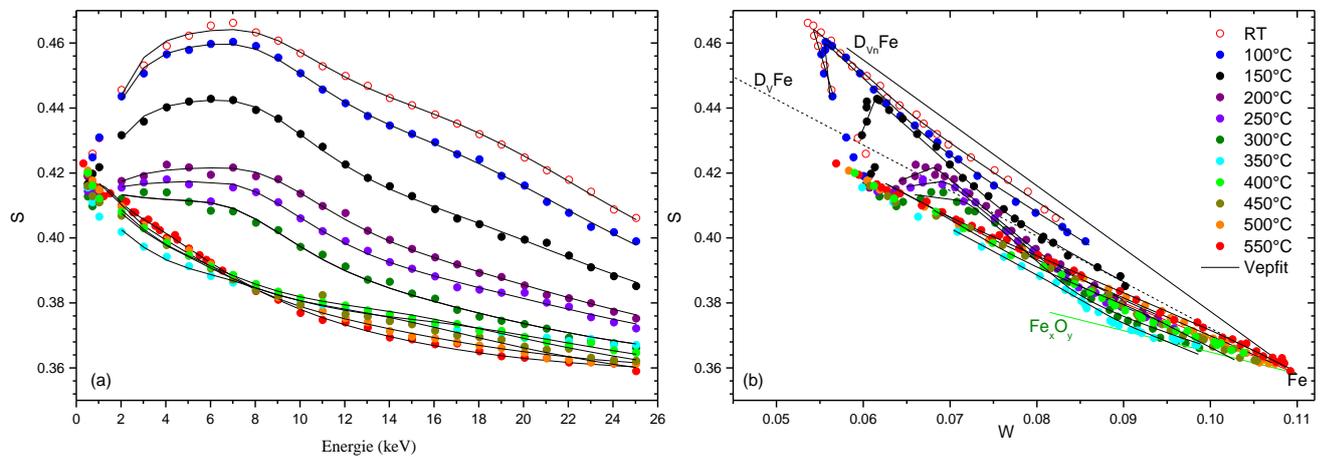


Figure 104 : Évolution des caractéristiques d'annihilation de l'échantillon GoodFellow implanté en oxygène à 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> recuit jusqu'à 550 °C pendant une heure sous vide : (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons, (b)  $S(W)$

Les valeurs de  $S$  extraites des ajustements VEPFIT en fonction de la profondeur et des valeurs de  $W$  sont représentées sur la Figure 105. Pour une meilleure lisibilité, seules quelques températures sont reportées.

Dans l'ensemble lorsque la température de recuit augmente, nous observons une diminution du paramètre  $S$  ainsi que de l'épaisseur des différentes couches.

Afin de comprendre l'effet de l'oxygène sur l'évolution des défauts en fonction de la température, nous avons sélectionné deux profondeurs caractéristiques des zones mises en évidence : 50 nm et 500 nm. L'évolution des caractéristiques d'annihilation  $S$  et  $W$  en fonction de ces profondeurs sera discutée dans la suite de cette partie.

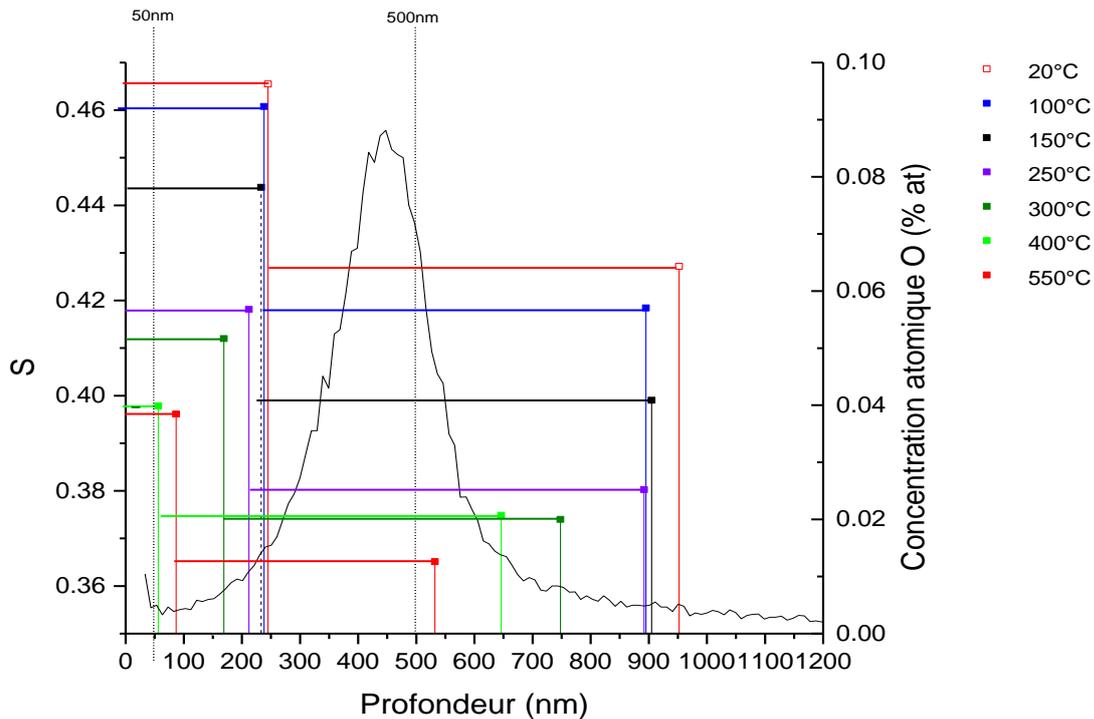


Figure 105:Caractéristiques d'annihilation de l'échantillon GoodFellow en fonction de la profondeur déterminées par VEPFIT pour les échantillons EFDA/GoodFellow implantés oxygène à 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  superposées au profil SIMS de l'oxygène à l'état tel qu'implanté

#### IV.3.3.1.2 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 50 nm

Les valeurs de S extraites à 50 nm sont représentées en fonction de la température de recuit et des valeurs de W sur la Figure 106.

Trois stades de recuit peuvent être identifiés :

-*Stade 1* (RT-100°C) : nous n'observons pas de différence significative sur les caractéristiques d'annihilation S et W.

-*Stade 2* (150°C-300°C) : S diminue lorsque la température de recuit augmente. Les points (S,W) s'écartent de la droite  $D_{Vn}^1(\text{Fe})$  pour rejoindre la droite  $D_{V\text{Fe}}$ . Les points (S,W) suivent un seul segment de droite  $D_{50}^0$ .

-*Stade 3* (350°C-550°C) : S varie peu entre 350°C et 550°C. Les points (S,W) sont regroupés dans une zone commune sous la droite  $D_{V\text{Fe}}$  et au-dessus de  $D_{\text{Fe}_x\text{O}_y}$ .

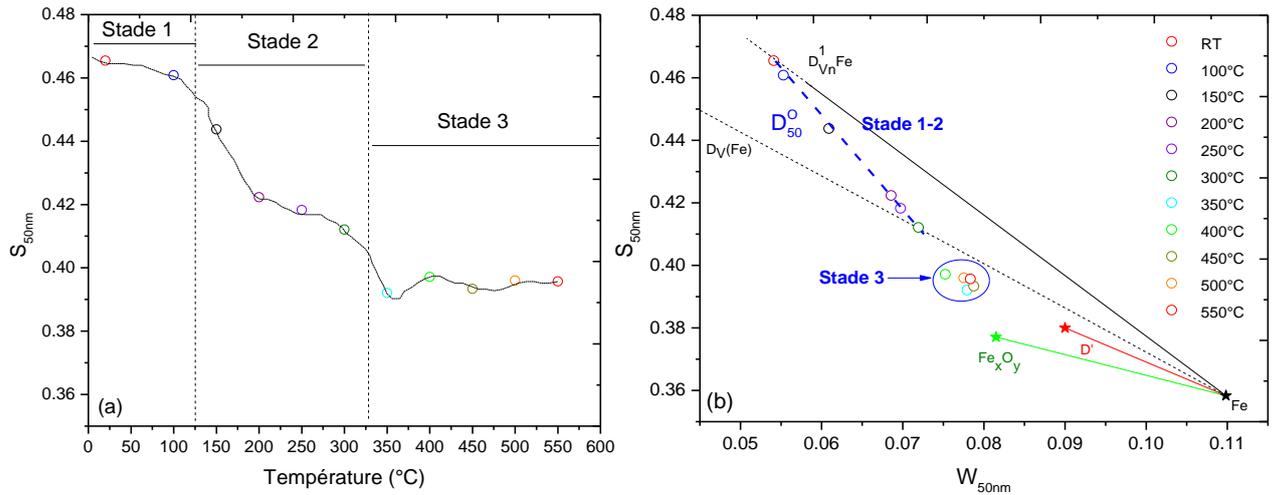


Figure 106 : Caractéristiques d'annihilation de l'échantillon GoodFellow implanté O 650keV-2.210<sup>15</sup>at.cm<sup>-2</sup> obtenues par VEPFIT à une profondeur de 50 nm entre RT et 550 °C : (a) S en fonction de la température, (b) S (W)

#### IV.3.3.1.3 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 500 nm

L'évolution des caractéristiques d'annihilation à 500 nm pour l'échantillon GoodFellow implanté O 650 keV-2.2 10<sup>15</sup> at.cm<sup>-2</sup> est représentée sur la Figure 107 . Cette profondeur correspond au maximum du pic d'implantation d'oxygène selon les résultats SIMS à l'état tel qu'implanté.

Comme pour la région proche surface trois stades de recuit peuvent être identifiés, cependant leurs frontières en température ne sont pas équivalentes.

-*Stade 1* (RT-300°C) : S diminue lorsque la température augmente. Les points (S,W) associés sont situés sur un même segment de droite  $D_{500}^O$  , et tendent vers la droite  $D_{Fe_xO_y}$ .

-*Stade 2* (350°C-400°C) : S augmente légèrement et les points (S,W) tendent vers la droite  $D'$  .

-*Stade 3* (450°C- 550°C) : Dans ce domaine de température, S diminue légèrement. Les points (S,W) restent proches de la droite  $D'$  et tendent vers les caractéristiques d'annihilation du réseau.

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

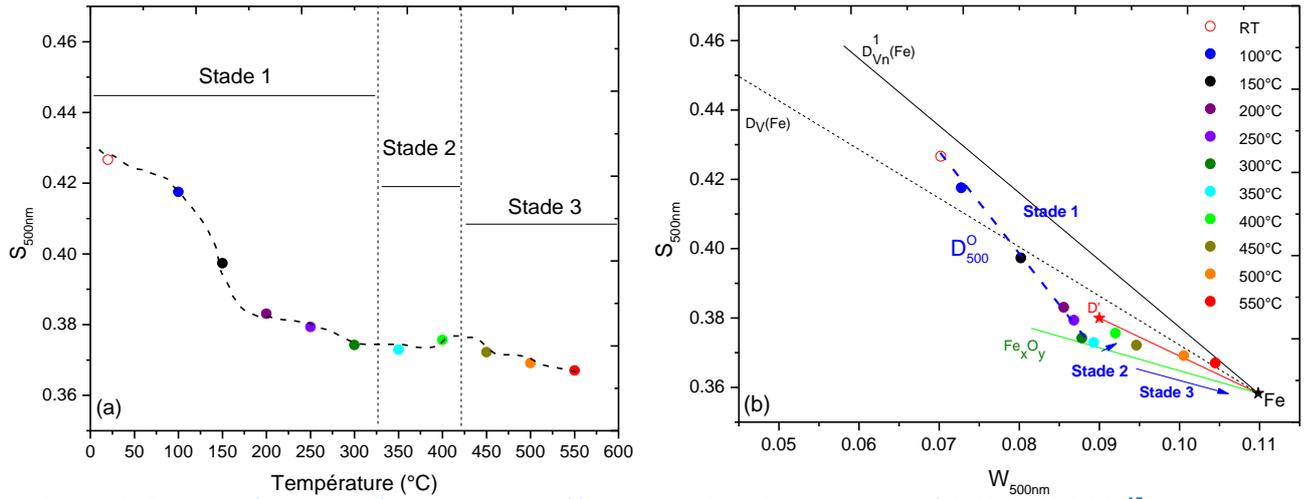
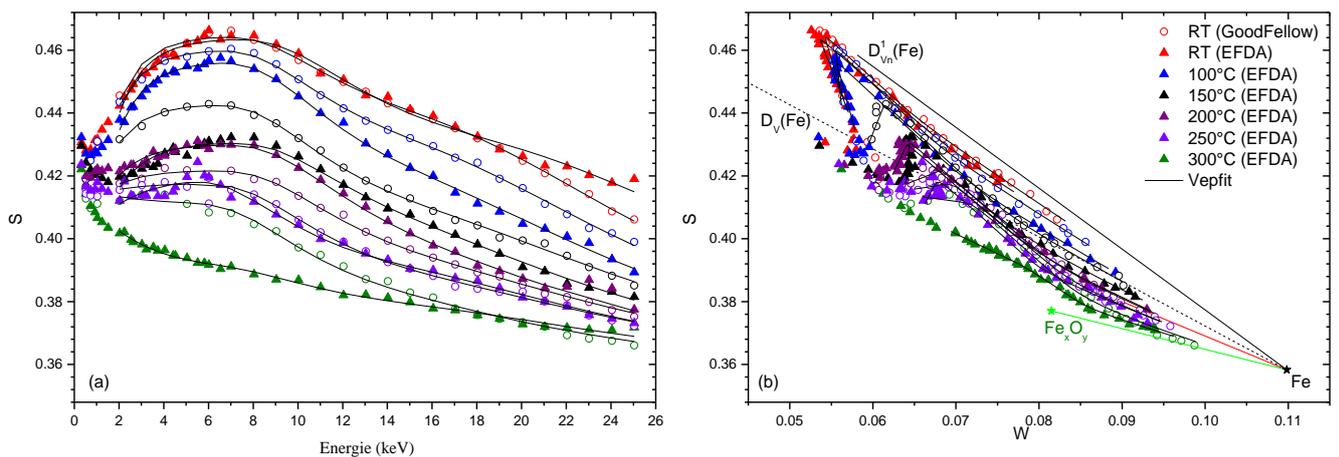


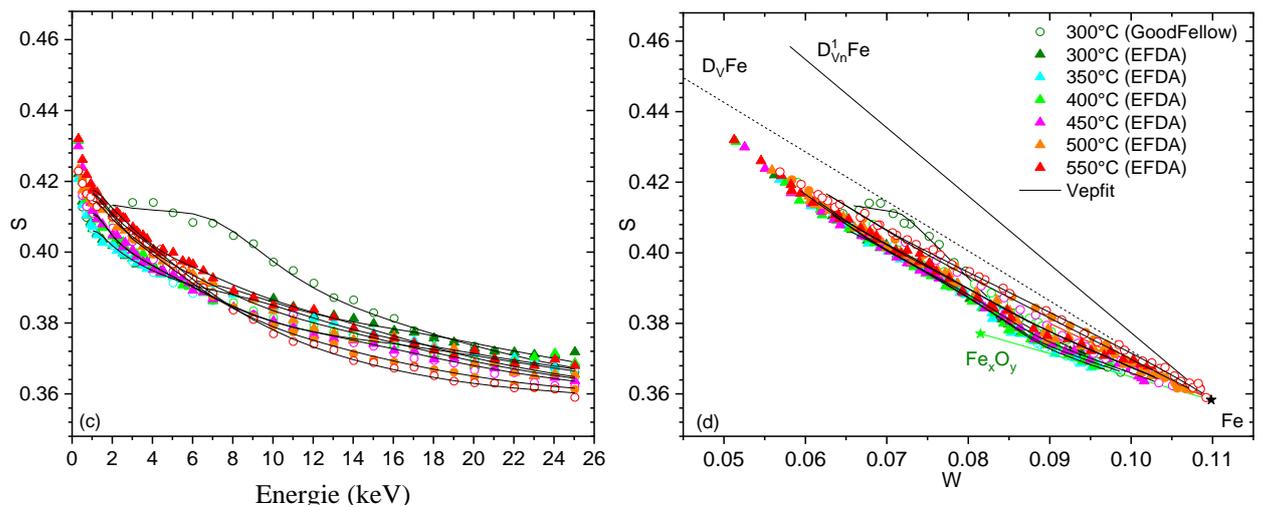
Figure 107 : Caractéristiques d'annihilation de l'échantillon GoodFellow implanté  $O\ 650keV-2.210^{15}at.cm^{-2}$  obtenue par VEPFIT à une profondeur de 500 nm entre RT et 550 °C : (a)  $S$  en fonction de la température , (b)  $S$  ( $W$ )

### IV.3.3.2 Échantillon EFDA

#### IV.3.3.2.1 Résultats expérimentaux

Dans la figure 108, les données expérimentales  $S(E)$  et  $S(W)$  obtenues par spectroscopie d'annihilation de positons pour chaque recuit entre RT et 550°C pour les types de matériaux EFDA et GoodFellow sont comparées.





**Figure 108: Comparaison des caractéristiques d'annihilation des échantillons EFDA-GoodFellow implantés en oxygène à 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> pour entre RT et 550 °C pendant une heure sous vide : (a) S en fonction de l'énergie incidente des positons entre RT-300°C, (b) S (W) entre RT-300°C, (c) S en fonction de l'énergie incidente des positons entre 300°C-550°C ,(d) S (W) entre 300°C-550°C**

L'allure des profils  $S(E)$  mesurés dans les échantillons EFDA et GoodFellow est semblable pour la mesure à l'état tel qu'implanté et après recuits à des températures comprises entre 100°C et 250°C. Entre 250°C et 300°C, les valeurs de  $S$  sont plus faibles pour l'échantillon EFDA par rapport à l'échantillon GoodFellow. Après recuit à 300 °C, les profils  $S(E)$  sont très différents pour les deux types d'échantillons.

Entre 350°C et 550°C, les courbes  $S(E)$  sont peu différentes même si les valeurs de  $S$  entre 0.5 et 25 keV sont plus élevées pour l'échantillon EFDA.

Tout comme dans le l'échantillon GoodFellow, un modèle à trois couches a été nécessaire pour ajuster les données expérimentales par le logiciel VEPFIT. La troisième couche correspond aux caractéristiques d'annihilation du réseau (considérée comme une couche non endommagée). Les résultats des ajustements sont illustrés sur la figure 109 et récapitulés dans un tableau en Annexe A7.

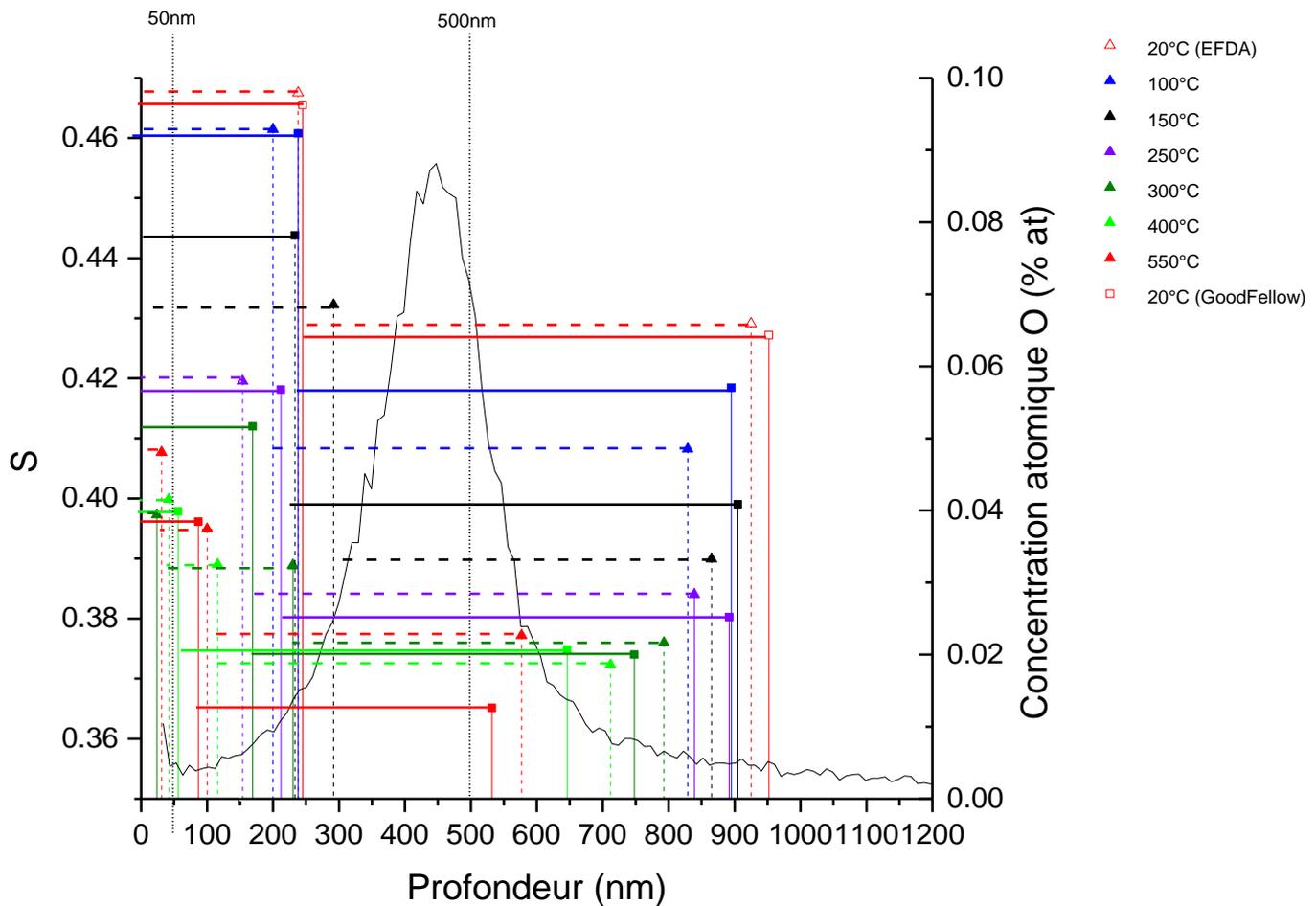


Figure 109: Caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur déterminées par VEPFIT pour les échantillons EFDA/GoodFellow implantés oxygène à 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  superposées au profil SIMS de l'oxygène à l'état tel qu'implanté

La localisation des deux couches endommagées est semblable pour les deux types d'échantillons et la largeur des couches évolue globalement de la même manière. Comme précédemment nous nous focaliserons sur les évolutions de S et W à deux profondeurs de 50 nm et 500 nm pour distinguer deux zones : La première qui ne contient pas d'oxygène après implantation, et la deuxième située près du maximum du pic d'implantation de l'oxygène.

IV.3.3.2.2 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 50 nm

La Figure 110 montre la comparaison des caractéristiques d'annihilation entre l'état tel qu'implanté et après recuit à 550 °C dans les échantillons EFDA et GoodFellow implanté en oxygène  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  à 650 keV obtenues par VEPFIT à une profondeur de 50 nm.

Dans cette région, S et W évoluent de façon très semblable en fonction de la température et les mêmes stades de recuits sont observés pour les deux types de matériaux.

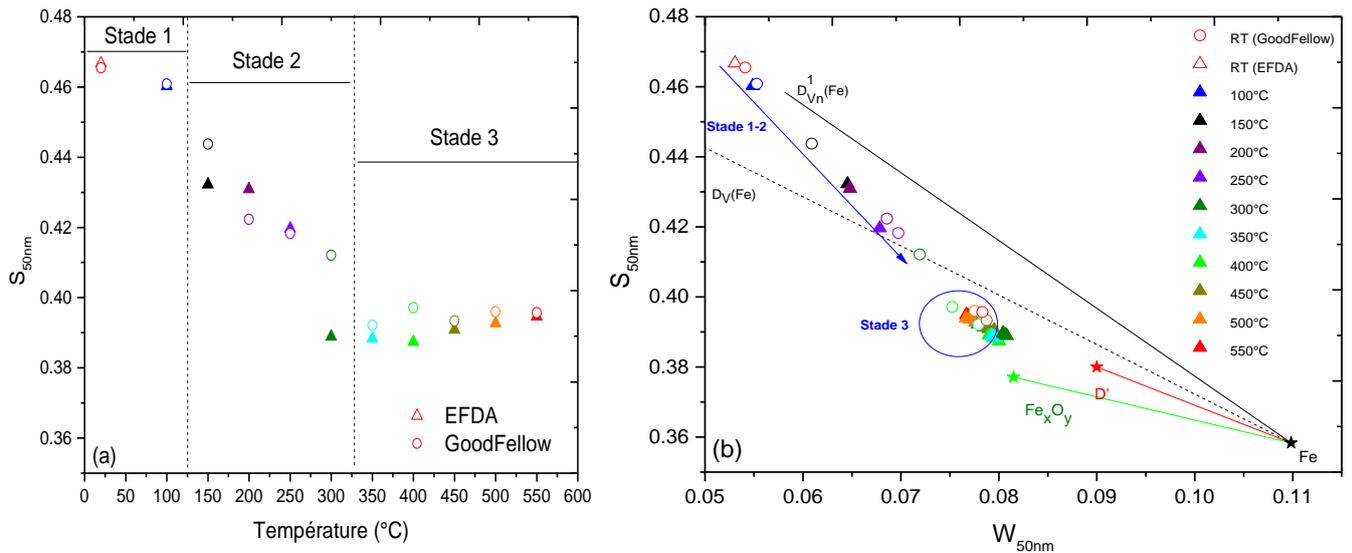


Figure 110: Comparaison des caractéristiques d'annihilation des échantillons EFDA-GoodFellow implantés en oxygène  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$  à 650 keV obtenues par VEPFIT à une profondeur de 50 nm entre RT-550°C : (a) S en fonction de la température, (b) S (W)

IV.3.3.2.3 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 500 nm

La Figure 111 montre la comparaison des caractéristiques d'annihilation des échantillons EFDA et GoodFellow implantés en oxygène  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$  à 650 keV obtenues par VEPFIT à une profondeur de 500 nm entre l'état tel qu'implanté et après recuit à 550°C.

À 500 nm, même si les valeurs de S et W ne sont pas équivalentes pour les mêmes températures, l'allure de leur évolution en fonction de la température reste semblable. Ainsi les deux premiers stades de recuits sont communs aux deux types de matériaux. Une différence doit être cependant signalée. Le troisième stade visible pour l'échantillon GoodFellow est caractérisé par une très forte augmentation de W qui n'est pas observée pour l'échantillon EFDA. En effet les points (S,W) extraits aux températures variant de 450°C à 550°C restent groupés dans le cas de l'échantillon EFDA.

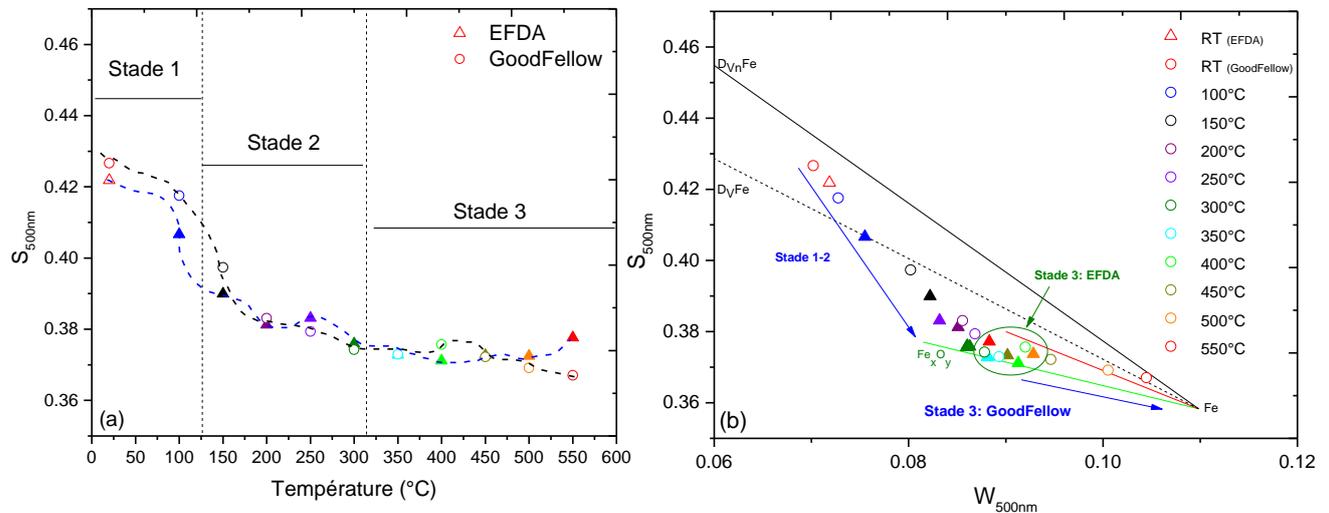


Figure 111: Comparaison des caractéristiques d'annihilation des échantillons EFDA-GoodFellow implantés en oxygène  $2.210^{15}$  at/cm<sup>2</sup> à 650 keV obtenues par VEPFIT à une profondeur de 500 nm entre RT-550°C : (a) S en fonction de la température, (b) S (W)

### Conclusion

Les caractéristiques d'annihilation S et W ont été mesurées dans les deux types d'échantillons EFDA et GoodFellow implanté O 650keV à la même fluence après recuit. La distribution des pièges détectés par les positons évolue avec la température et cette évolution dépend de la profondeur sondée.

Trois stades de recuit ont été identifiés dans les deux régions (50 et 500 nm) pour les deux types de matériaux. Les stades sont identiques pour la région proche de la surface et différent pour la région du pic d'implantation. À 500 nm, une distribution de défauts et une nature de défauts différente sont observées après le recuit à 300°C. L'évolution des caractéristiques S et W ne dépend pas de la qualité du matériau à 50 nm alors que des différences sont observées pour la région du pic d'implantation (500 nm) indiquant que la distribution des défauts dépend de la nature du matériau.

### IV.3.4 Co-implantation yttrium & oxygène

L'échantillon GoodFellow co-implantés yttrium 1.2 MeV à la fluence de  $2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  et oxygène 285 keV à la fluence de  $2.7 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  a été recuit jusqu'à 550°C avec un pas de 50°C.

#### IV.3.4.1 Implantation Y 1.2 MeV- $2 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$ & O 285 keV- $2.7 \cdot 10^{15} \text{at/cm}^2$

##### IV.3.4.1.1 Résultats expérimentaux

La Figure 112 représente les données expérimentales S(E) et S(W) obtenues par spectroscopie d'annihilation de positons entre l'état tel qu'implanté et après recuit à 550°C pour l'échantillon GoodFellow.

Comme dans l'échantillon implanté Y, trois zones d'évolutions des caractéristiques d'annihilation peuvent être identifiées et repérées par les caractères I, II et III sur la Figure 112.

Entre la mesure à température ambiante et celle réalisée après le recuit à 100°C, les courbes S(E) ont la même allure avec une augmentation rapide du paramètre S entre 0.5 et 4 keV (Zone I), suivi d'un léger « creux » entre 4 et 14 keV (zone II), un deuxième pic de forte amplitude au-delà de 14 keV et jusqu'à 20 keV, finalement une légère décroissance du paramètre S au-delà de 22 keV (Zone III). Dans ce domaine d'énergie les points (S,W) sont situés entre  $D_V(\text{Fe})$  et  $D_{Vn}^1(\text{Fe})$ .

Lorsque la température de recuit augmente, les valeurs de S diminuent sur toute la gamme d'énergie, et une diminution plus marquée des valeurs de S dans la zone II et III est observée par rapport à la zone I.

À partir de 300°C, l'allure des courbes S(E) change radicalement. Nous observons une décroissance rapide entre 0.5 et 6 keV, puis plus lente jusqu'à 25 keV. Lorsque la température de recuit augmente, les valeurs de S sur toute la gamme d'énergie diminuent jusqu'à 550°C. Entre 300°C et 550°C, les points (S,W) sont sous la droite D'et tendent vers vers  $D_{\text{Fe}_x\text{O}_y}$ . À partir de 500°C, les points (S,W) mesurés pour des énergies supérieures à 12 keV suivent la droite  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ .

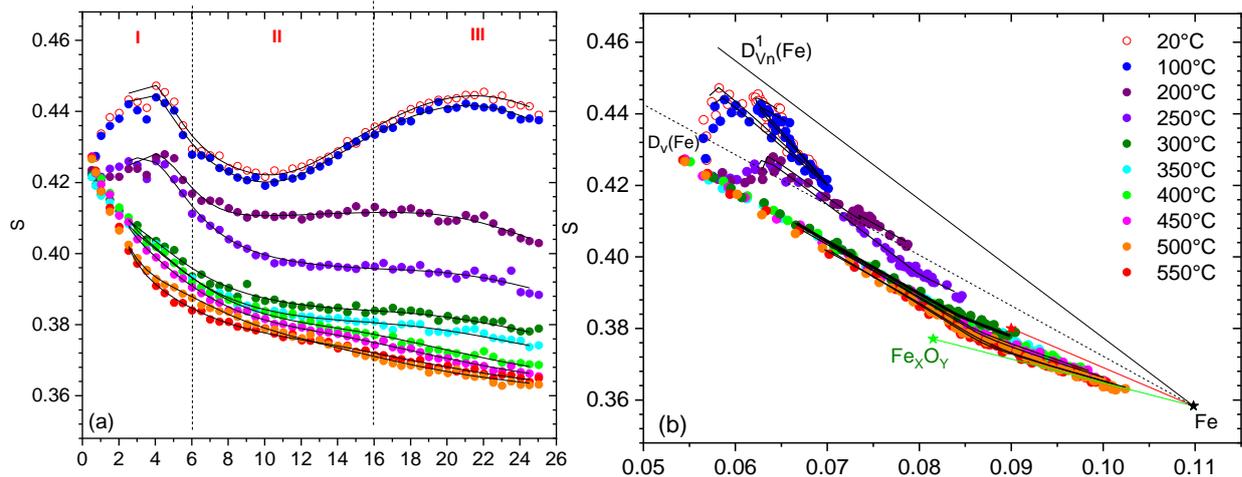


Figure 112 : Évolution des caractéristiques d'annihilation de l'échantillon GoodFellow co-implanté yttrium à 1.2 MeV à la fluence de  $2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  et oxygène à 285 keV à la fluence de  $2.7 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  recuit jusque 550°C pendant une heure sous vide: (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons, (b)  $S$  (W)

Les données expérimentales  $S(E)$  et  $S(W)$  expérimentales imposent un modèle à quatre couches entre RT et 250°C, puis un modèle à trois couches est utilisée pour les températures de recuits jusqu'à 550°C. La dernière couche considérée est une couche non endommagée présente les caractéristiques d'annihilation du réseau

La Figure 113 présente l'évolution de  $S$  obtenu par VEPFIT en fonction de la profondeur pour chaque température de recuit.

Afin de mettre en évidence l'effet des solutés sur l'évolution des défauts en fonction de la température les caractéristiques d'annihilation sont représentées pour trois profondeurs caractéristiques des trois zones mises en évidence, la région d'arrêt des ions à environ 250 nm, la région endommagée **EP** au-delà de  $R_p$  à 800 nm et la région située entre la surface et le pic d'implantation des ions à 50 nm

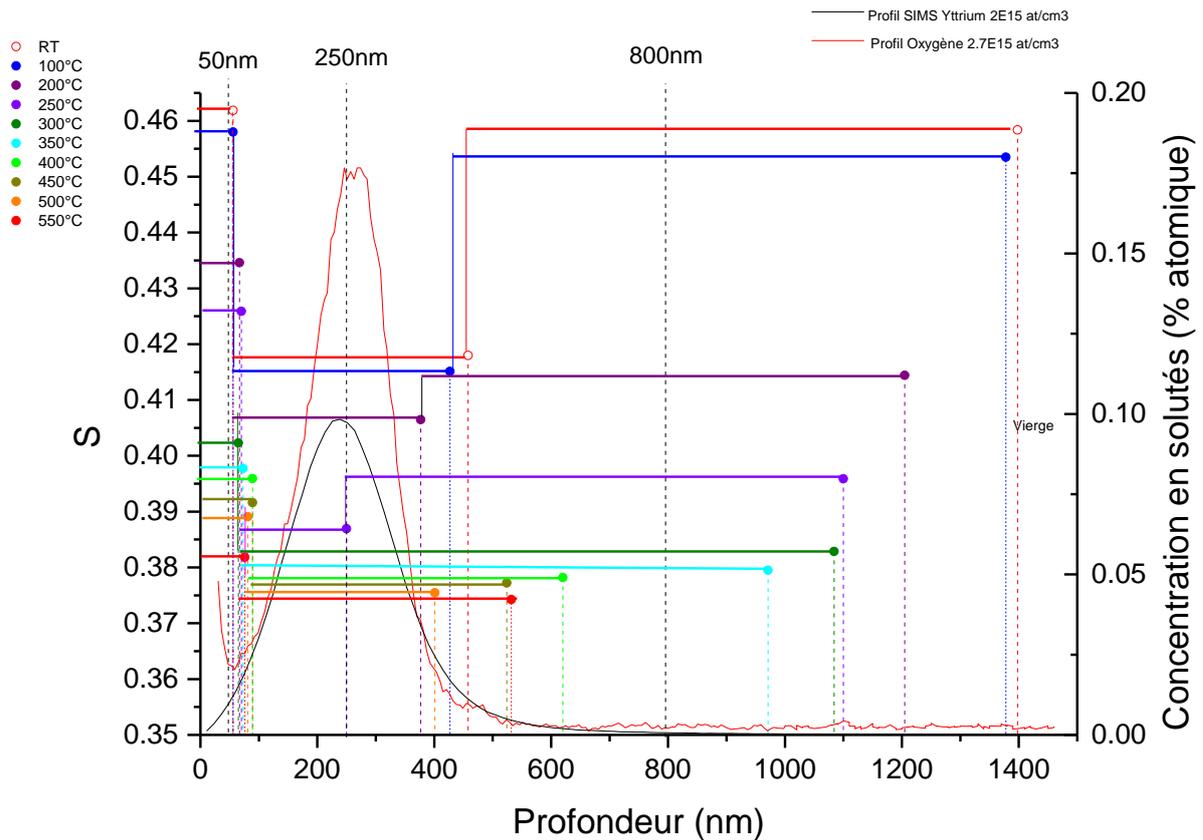


Figure 113:Caractéristiques d'annihilation en fonction de la profondeur pour chaque température de recuit déterminées par VEPFIT pour l'échantillon co-implanté yttrium 1.2MeV à la fluence de  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> et oxygène 285keV à la fluence de  $2.7 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> superposées au profil SIMS de l'oxygène et de l'yttrium à l'état tel qu'implanté

#### IV.3.4.1.2 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 800 nm

La Figure 114 présente l'évolution de  $S$  en fonction de  $W$   $S(W)$  et de la température  $S(T)$  à une profondeur de 600 nm. Nous sommes situés au-delà du pic d'implantation des solutés selon les analyses SIMS à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550°C (voir section III.2.4 et III.3.3).

Nous pouvons distinguer deux stades de recuits sur la Figure 114:

-*Stade 1* (RT-100°C) : nous observons peu de différence sur les caractéristiques d'annihilation

-*Stade 2* (200°C-350°C) :  $S$  diminue lorsque la température de recuit augmente. Les points  $(S,W)$  à 200°C sont situés sur la droite  $D_VFe$  puis passent en dessous de la droite  $D_VFe$  lorsque la température augmente, ensuite les points  $(S,W)$  tendent à la fois vers  $D'$  et  $DFe_xO_y$  en suivant un segment de droite  $D_{800}^{Y+O}$ .

-Au-delà de 350°C, l'échantillon a retrouvé son état « vierge » à la profondeur de 800 nm.

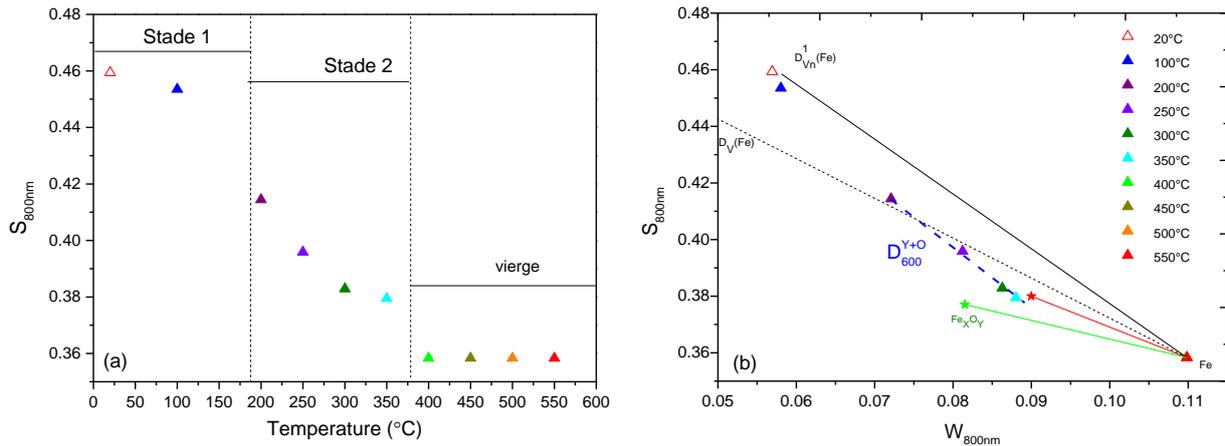


Figure 114 : Caractéristiques d'annihilation obtenue par VEPFIT à une profondeur de 800 nm pour la co-implantation yttrium  $1.2 \text{ MeV} \cdot 2.10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  et oxygène  $285 \text{ keV} \cdot 2.7 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$  (a) S en fonction de la température, (b) S (W)

#### IV.3.4.1.3 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 50 nm

La Figure 115 représente l'évolution des caractéristiques d'annihilation  $S(T)$  et  $S(W)$  à une profondeur de 50 nm. À cette profondeur, les positons sondent le début du pic d'implantation des solutés selon les analyses SIMS à l'état tel qu'implanté ou après recuit à  $550^\circ\text{C}$ .

Nous pouvons identifier trois stades de recuits sur la Figure 115 :

-*Stade 1* (RT- $100^\circ\text{C}$ ) : nous observons finalement peu de différence sur les points S (W) entre les deux températures.

-*Stade 2* ( $200^\circ\text{C}$ - $250^\circ\text{C}$ ) : lorsque la température augmente, S diminue. Les points (S,W) tendent vers la droite  $D_V Fe$ .

-*Stade 3* ( $300^\circ\text{C}$  -  $550^\circ\text{C}$ ) : les points (S,W) sont situées sous la droite  $D_V Fe$  et tendent à la fois vers D' et  $D_{Fe_xO_y}$  lorsque la température augmente jusqu'à  $550^\circ\text{C}$  en suivant un segment de droite  $D_{50}^{Y+O}$ .

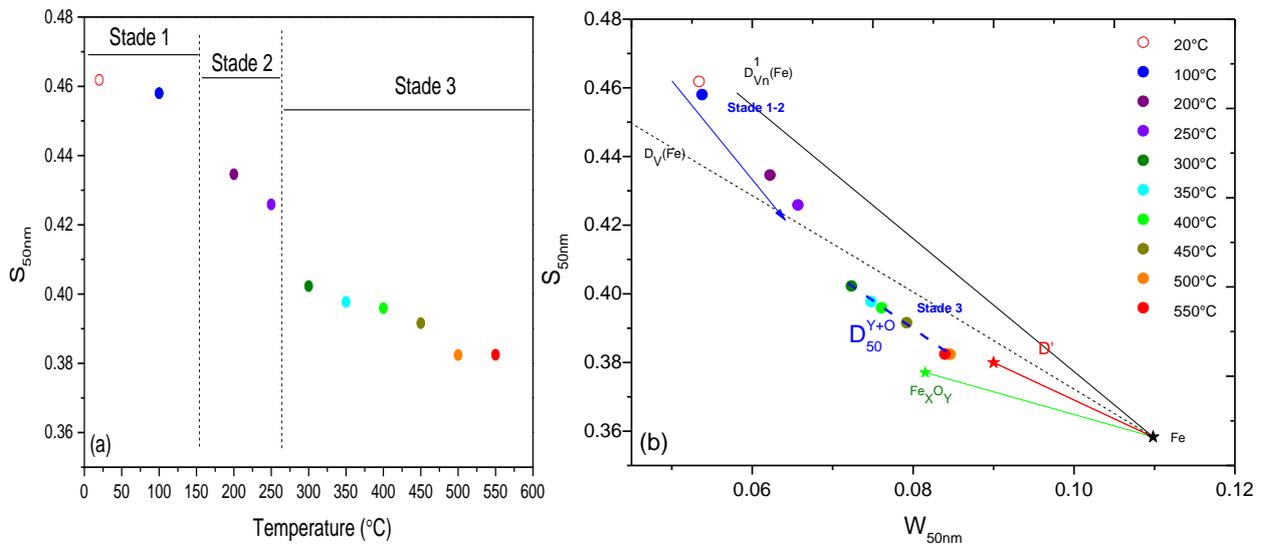


Figure 115 : Caractéristiques d'annihilation obtenue par VEPFIT à une profondeur de 50 nm pour la co-implantation yttrium 1.2 MeV- $2.10^{15}$ at.cm $^{-2}$  et oxygène 285 keV- $2.7 \cdot 10^{15}$ at.cm $^{-2}$  : (a) S en fonction de la température, (b) S (W)

#### IV.3.4.1.4 Évolution des caractéristiques d'annihilation à 250 nm

L'évolution des caractéristiques d'annihilation  $S$  ( $W$ ) et  $S(T)$  à 250 nm est présentée sur la Figure 116. À cette profondeur, les positons sondent la région du maximum du pic d'implantation de solutés selon les analyses SIMS à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550°C.

Trois stades de recuits peuvent être identifiés sur la Figure 116 :

-*Stade 1* (RT-100°C) : les caractéristiques d'annihilation  $S$  et  $W$  restent très proches.

-*Stade 2* (200°C-250°C) :  $S$  diminue lorsque la température de recuit augmente. Les points ( $S,W$ ) tendent vers la droite  $D_V Fe$  pour passer en dessous à 250°C.

-*Stade 3* (300°C-550°C) :  $S$  diminue lorsque la température augmente et les points ( $S,W$ ) sont situés sous  $D_V Fe$  à 300°C et se dirigent vers  $D_{Fe_xO_y}$  en suivant une seule et même tendance. Cela suggère que les positons se piègent dans un environnement chimique particulier à la profondeur de 250 nm et que ce piégeage augmente lorsque la température de recuit augmente.

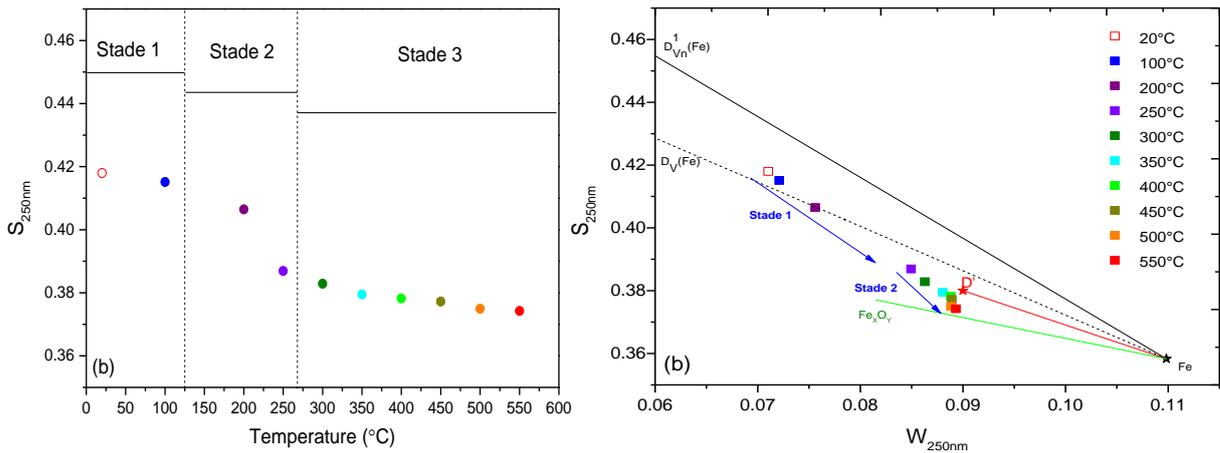


Figure 116 : Caractéristiques d'annihilation obtenue par VEPFIT à une profondeur de 250 nm pour la co-implantation yttrium 1.2 MeV- $2.10^{15}\text{at.cm}^{-2}$  et oxygène 285 keV- $2.7 \cdot 10^{15}\text{at.cm}^{-2}$  : (a) S en fonction de la température, (b) S (W)

### Conclusion

Les caractéristiques d'annihilation S et W ont été mesurées dans l'échantillon GoodFellow co-implanté avec des ions Y 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}\text{at.cm}^{-2}$  et des ions O 285 keV à la fluence de  $2.7 \cdot 10^{15}\text{at.cm}^{-2}$  après recuit à des températures comprises entre 100  $^{\circ}\text{C}$  et 550  $^{\circ}\text{C}$ . Comme pour l'implantation d'yttrium la distribution des pièges détectés par les positons évolue avec la température. Cette évolution dépend de la profondeur. De manière analogue à l'implantation d'yttrium dans la région EP, trois stades de recuits ont été identifiés dans l'échantillon co-implantés, et les défauts disparaissent après un recuit à 400  $^{\circ}\text{C}$ . Trois stades sont également identifiés dans la région proche de la surface et autour du pic d'implantation, cependant la distribution des défauts détectés semble différente entre les deux échantillons dans ces deux régions probablement à cause de la co-implantation d'oxygène.

## IV.4 Discussion de l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température

La discussion qui suit traite tout d'abord des stades de recuit en fonction de la profondeur pour les trois types d'implantations : Yttrium 1.2 MeV- $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> ; Titane 700 keV- $3.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> et la co-implantation Yttrium 1.2 MeV- $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>+Oxygène 285 keV- $2.7.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>. Dans un deuxième temps, nous nous focaliserons sur les stades de recuit observés dans les échantillons implantés O à O 650 keV et nous finirons en discutant de l'effet de la pureté du matériau sur le comportement des défauts en fonction de la température.

### *IV.4.1 Discussion des stades de recuits dans la région endommagée profonde*

Dans cette section, nous allons discuter des stades de recuit identifiés pour les implantations de titane 700keV à la fluence de  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>, d'yttrium 1.2 MeV à la fluence de  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> et la co-implantation d'yttrium et d'oxygène (Y 1.2 MeV  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> + O 650 keV  $2.7.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>) dans la région endommagée profonde (EP).

La Figure 117 représente l'évolution des caractéristiques d'annihilation pour les trois implantations étudiées à la profondeur de 800 nm. Notons que dans la suite du document la droite D1Vn identifiée par C. He [5] a été remplacée par la droite DVn caractéristique de l'annihilation dans les gros clusters lacunaires Vn déterminée grâce aux mesures de temps de vie des positons dans l'échantillon implanté Y à faible fluence. Les profils SIMS mesurés sur ces trois différents échantillons (voir chap. III) nous indiquent que la présence de solutés dans cette région est très faible jusqu'à la température de 550°C.

Nous avons vu dans la section IV.3.5 que dans cette région, différents types de défauts ont été principalement détectés après implantation des gros clusters lacunaires V<sub>n</sub> et des dislocations.

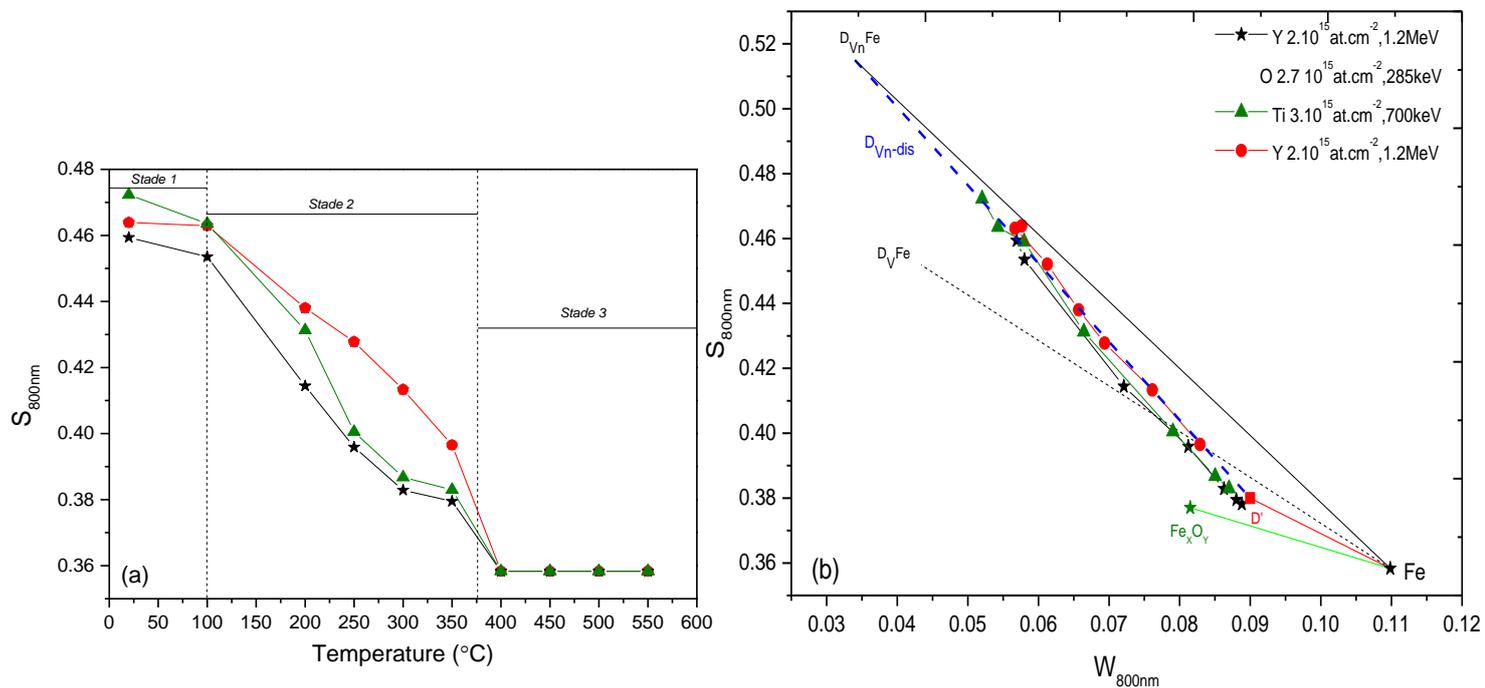


Figure 117 : Comparaison des caractéristiques d'annihilation : (a)  $S$  en fonction de la température, (b)  $S$  ( $W$ ) à 800 nm pour l'implantation Ti  $3.10^{15}at.cm^{-2}$ , Y  $2.10^{15}at.cm^{-2}$  et Y ( $2.10^{15}at.cm^{-2}$ ) & O ( $2.710^{15}at.cm^{-2}$ ) en fonction de la température,

Les stades de recuit observés pour les trois types d'implantation sont semblables et les points ( $S,W$ ) suivent des droites très proches lorsque la température augmente de RT à 350°C.

Nous avons calculé les pentes de ces droites (voir Tableau 50). Elles sont quasi-identiques pour les différentes implantations et la moyenne est de 2.53.

	Pente
Y $2.10^{15}at.cm^{-2}$ -1.2MeV	-2.55
Ti $3.10^{15}at.cm^{-2}$ -700keV	-2.51
Y $2.10^{15}at.cm^{-2}$ -1.2MeV O $2.710^{15}at.cm^{-2}$ -285keV	-2.55

Tableau 50: Pente des caractéristiques d'annihilation entre RT et 400°C pour l'implantation Ti  $3.10^{15}at.cm^{-2}$  et Y  $2.10^{15}at.cm^{-2}$ , et entre RT-450°C pour la co-implantation Y  $2.10^{15}at.cm^{-2}$  & O  $2.710^{15}at.cm^{-2}$  à la profondeur de 800 nm

Ces droites sont aussi très proches de  $D_{V_n\text{-dis}}$  qui lie le point caractéristique de l'annihilation dans les clusters lacunaires  $V_n$  à celui des dislocations. Cela suggère que ces deux types de défauts sont détectés en majorité après recuit dans cette région EP. Lorsque la température augmente les points (S,W) tendent vers la droite  $D'$  indiquant que la fraction de clusters lacunaires décroît au profit de l'annihilation des positons dans les dislocations. Nous avons évalué l'évolution de cette fraction en fonction de la température pour l'échantillon implanté avec des ions yttrium à la fluence de  $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$  en utilisant le modèle de piégeage décrit dans le chapitre IV.3.5.1.1. Celui-ci implique que tous les positons s'annihilent dans les deux types de pièges, les clusters lacunaires  $V_n$  et les dislocations, hypothèse qui s'applique aux résultats obtenus ici puisque tous les points (S,W) sont alignés sur la droite  $D_{V_n\text{-dis}}$  et que la longueur de diffusion effective reste courte. La fraction de concentration des clusters varie de 10 ou 26% selon la valeur du coefficient de piégeage choisie ( $1 \times 10^{16} \text{s}^{-1}$  ou  $5 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$  respectivement) avant recuit à 0.9 ou 2% pour le recuit à la température de  $350^\circ\text{C}$  (voir Figure 118). De la même façon les positons ne détectent quasiment plus que des dislocations après recuit à  $350^\circ\text{C}$  pour les implantations Ti et Y+O.

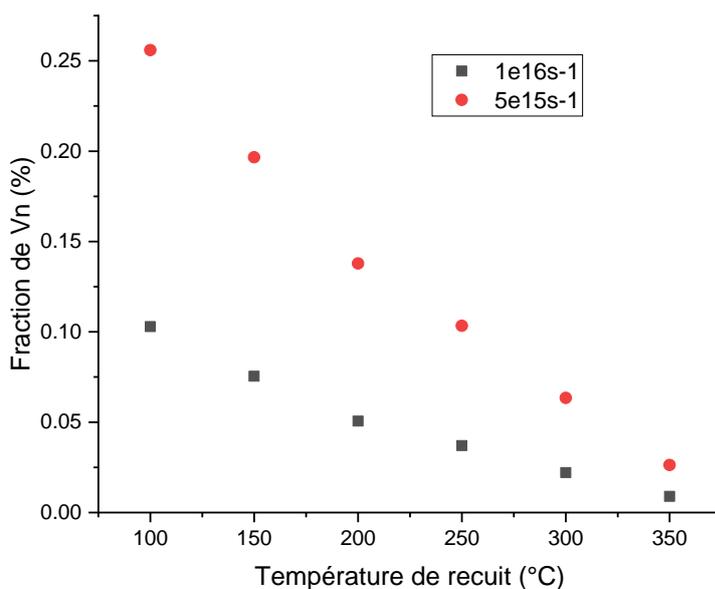


Figure 118: Évolution de la fraction de concentration de clusters lacunaires  $V_n$  en fonction de la température de recuit dans l'échantillon implanté Y 1.2 MeV à la fluence de  $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$  évaluée pour deux valeurs du coefficient de piégeage des clusters.

Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature. Une étude sur un échantillon de fer irradié avec des électrons et caractérisé par spectroscopie de temps de vie des positons montre qu'après  $225^\circ\text{C}$  la majorité des clusters de lacunes se dissocie. L'auteur montre également qu'à partir de  $326^\circ\text{C}$ , les positons ne sont piégés que dans les dislocations encore présentes dans le matériau <sup>[101]</sup>.

Après recuit à 400°C, les positons ne détectent plus aucun défaut dans cette région. Il faut noter que c'est aussi à cette température que la concentration de dislocations devient négligeable pour les positons dans les expériences de recuit de l'échantillon laminé (voir chapitre IV.2.2). La limite de détection des dislocations pour la spectroscopie d'élargissement Doppler peut être évaluée à  $7 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ .

#### Conclusion

Dans la région endommagée profonde, les recuits conduisent à l'élimination des clusters lacunaires dans une première étape entre 100 et 350°C. Les dislocations ne sont plus détectées après un recuit à 400°C. Plus aucun défaut n'est détecté après les recuits effectués à des températures comprises entre 400 et 550°C.

#### *IV.4.2 Discussion des stades de recuits dans la région proche de la surface*

Dans cette partie, nous allons discuter de l'évolution des caractéristiques d'annihilation pour les implantations Ti 700keV, Y 1.2MeV et Y 1.2MeV + O 285keV à la profondeur de 50nm. Il est important de se rappeler que les profils SIMS indiquent qu'une faible concentration de solutés est présente dans cette région pour chaque type d'implantation (voir chap III). Ceux-ci peuvent interagir avec les défauts présents à cette profondeur.

Nous avons vu dans la section IV.3.5 que cette région comporte différents types de défauts après implantation :

- Des gros clusters lacunaires  $V_n$
- Des dislocations
- Des petits clusters lacunaires que nous avons attribués à la formation de complexes lacunes-solutés.

Il est important de noter que la proportion de ces petits clusters dépend de la nature des solutés implantés. Ainsi nous avons vu que celle-ci paraît faible pour l'implantation Ti et la plus importante est mise en évidence pour la co-implantation Y+O.

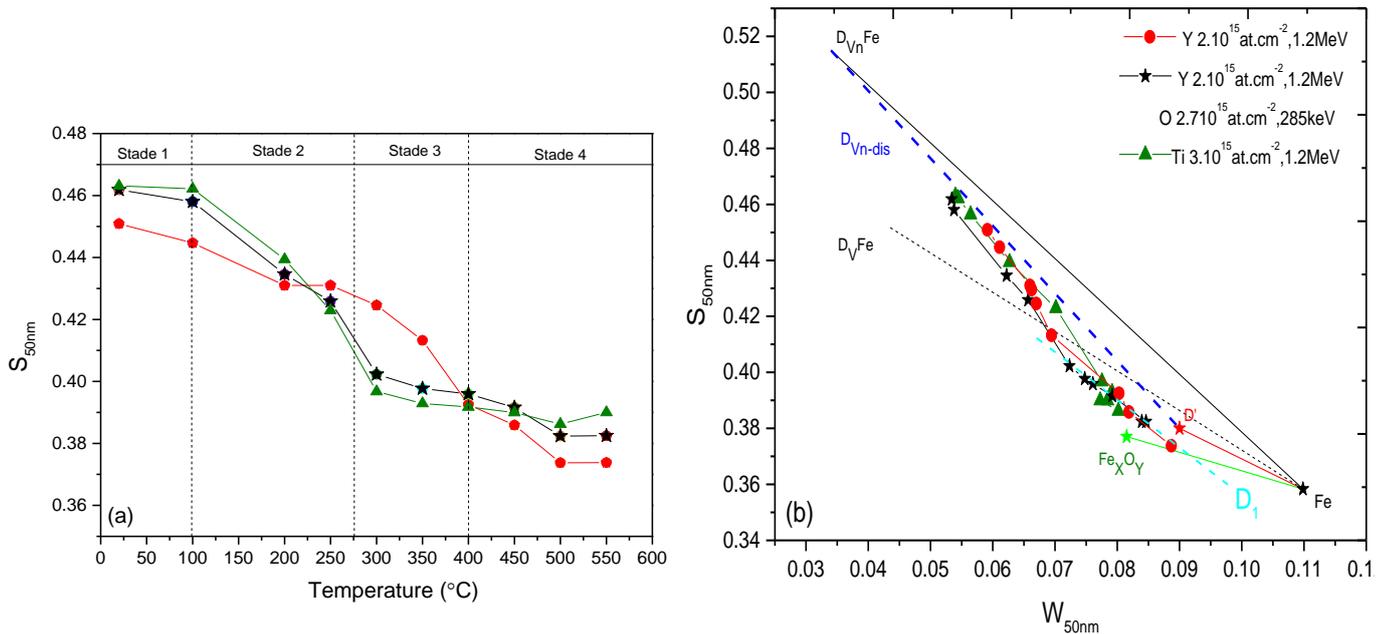


Figure 119 : Comparaison des caractéristiques d'annihilation (a)  $S$  en fonction de la température à 50 nm pour l'implantation Ti 3.10<sup>15</sup>at.cm<sup>-2</sup>, Y 2.10<sup>15</sup>at.cm<sup>-2</sup> et Y (2.10<sup>15</sup>at.cm<sup>-2</sup>) & O (2.710<sup>15</sup>at.cm<sup>-2</sup>) en fonction de la température, (b)  $S$  ( $W$ )

Les caractéristiques d'annihilation pour les trois implantations étudiées (Y,Ti,Y+O) à la profondeur de 50 nm sont reportées sur la Figure 119.

Les évolutions des caractéristiques d'annihilation  $S$  et  $W$  présentent de nombreux points communs.

Les premiers stades (RT-250°C) montrent une diminution de  $S$  et une augmentation de  $W$ . Les points associés ( $S,W$ ) montrent la même tendance et évoluent selon des droites qui semblent très proches. De la même manière que précédemment pour la profondeur de 800 nm, nous avons calculé les pentes de ces droites (voir Tableau 51). Elles varient entre 2.9 pour l'implantation Ti et 3.3 pour celle aux ions Y. Cela indique un régime majoritaire d'évolution qui semble commun entre RT et 250°C pour les trois types d'implantation. Les valeurs de ces pentes sont globalement proches de celle de la droite  $D_{Vn-dis}$  (2.4) d'autant plus que la présence de complexes lacunes-solutés reste faible comme c'est le cas de l'implantation Ti.

	Pente
Y $2.10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> -1.2 MeV	-3.3
Ti $3.10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> -700 keV	-2.9
Y $2.10^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> -1.2 MeV O $2.710^{15}$ at.cm <sup>-2</sup> -285 keV	-3.1

**Tableau 51: Pente des caractéristiques d'annihilation entre RT et 250 °C pour l'implantation Ti  $3.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> et Y  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>, et pour la co-implantation Y  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> & O  $2.7 10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> à la profondeur de 50 nm**

Nous avons vu que dans la région endommagée profonde (EP), les gros clusters lacunaires disparaissent au profit des dislocations dans le domaine de température entre RT et 350°C. Nous pouvons supposer que cette disparition se produit aussi dans la région proche de la surface qui contient aussi ce type de défauts. Cependant les points (S,W) ne tendent pas directement vers la droite caractéristique de l'annihilation des positons dans les dislocations quand la température augmente jusqu'à 250°C surtout pour les implantations Y et Y + O. Ils restent au-dessous de  $D_{Vn-dis}$  et tendent vers  $D_V(Fe)$ . Cela suggère que des petits défauts lacunaires sont détectés et que leur proportion augmente avec la température de recuit. Ces petits défauts lacunaires présents après implantation et attribués aux complexes lacunes-solutés existent encore après recuit à 250°C.

À partir de 300°C, les points (S,W) décrochent du premier régime que nous venons d'identifier pour rejoindre un second régime d'évolution atteint à 300°C pour l'implantation Ti et Y+O et à 400°C pour l'implantation Y. Dans ce deuxième régime les points (S,W) semblent suivre une deuxième droite  $D_1$  représentée sur la Figure 119. Cette droite est située entre la droite  $D_V(Fe)$  et celle caractéristique de l'annihilation dans des phases oxydes de fer DFexOy identifiée au début de ce chapitre. La position des points (S,W) en fonction de la température dépend fortement de la nature de l'implantation.

Il est intéressant de noter que le point (S,W) extrait à 50 nm pour l'échantillon implanté Y est sur la droite DFexOy après recuit à 550°C. Cela indique que les positons détectent un environnement chimique marqué par la présence de fer et d'oxygène. Cette observation est en accord avec les résultats de SIMS. Nous avons vu au chapitre III que l'échantillon implanté Y est contaminé en oxygène après un recuit à 550°C. Le profil d'oxygène se présente sous la forme d'un pic qui débute un peu avant 50 nm et s'arrête vers 400-500 nm de profondeur. La concentration d'oxygène présent à 50 nm après recuit à 550°C est de  $\sim 0.1\%$ at. en moyenne. Cette contamination est aussi observée pour l'échantillon implanté Ti et co-implanté (Y+O) pour lesquels la concentration d'oxygène présent à 50 nm après recuit à 550°C (entre 0.02 et 0.04%at. en moyenne) est nettement inférieure à celle obtenue pour l'échantillon implanté Y. Les points (S,W) extraits après recuit à 550°C sont au-dessus de la droite DFexOy pour les échantillons implantés Ti ou Y+O. Il est possible qu'une fraction plus faible des positons

s'annihile avec cet environnement chimique fer oxygène dans ces échantillons pour lesquels la concentration en oxygène est plus faible par rapport à celle de l'implantation Y. Cela expliquerait pourquoi les points ne sont pas sur la droite DFexOy. L'origine de l'annihilation des positons dans un environnement chimique fer oxygène sera discutée dans le sous-chapitre suivant dédié à l'analyse des caractéristiques d'annihilation de la région du pic d'implantation des solutés.

Il est important de noter que pour les températures intermédiaires entre 300 et 500°C l'évolution des points (S,W) varie en fonction de la nature de l'implantation. Pour l'implantation Y et Y+O les points (S,W) sont situés au-dessous de la droite Dv. Cela suggère que les complexes lacunes-solutés sont peu présents dans ce domaine de température. Nous avons vu que dans la région endommagée profonde, la concentration des clusters de lacunes devient très faible et que les dislocations sont majoritaires à 300 et 350°C. Il serait donc logique que les points (S,W) se dirigent directement vers les caractéristiques d'annihilation des dislocations. Or ce n'est pas le cas, en particulier pour l'échantillon co-implanté Y+O et aussi pour celui qui est implanté Y. Cela indique que les positons détectent des nouveaux pièges que nous appellerons  $D_?$  dont le volume libre est plus faible que celui de la monolacune ou dont l'environnement chimique est différent du fer pur. Ces pièges sont encore détectés après des recuits à des températures de 400 et 450°C pour lesquelles les dislocations devraient aussi avoir disparu. De plus il semble que ces défauts ne soient pas forcément liés à la présence d'oxygène puisqu'ils sont détectés pour l'implantation Y et qu'il ne semble pas que la contamination en oxygène apparaisse à des températures plus faibles que 450°C. Il est important de noter qu'il serait important de vérifier la concentration en oxygène dans l'échantillon implanté avec des ions Y et recuits à des températures de 350, 400 et 450°C afin de vérifier si l'oxygène est impliqué dans la constitution de ces défauts. De la même façon des mesures EXAFS pourraient compléter les résultats. Des calculs ont récemment prévu de fortes interactions entre l'yttrium et les dislocations coin <sup>[181]</sup>. L'yttrium pourrait bloquer la mobilité des dislocations ce qui limiterait leur disparition.

Il serait très intéressant de réaliser des caractérisations complémentaires en particulier des mesures de temps de vie des positons et des observations en microscopie électronique en transmission pour tenter d'identifier ces défauts. Nous verrons plus loin que des caractéristiques d'annihilation proches ont été détectées dans les échantillons implantés 0 650 keV dans le même domaine de température.

#### Conclusion

Dans la région proche de la surface trois types de défauts sont détectés après implantation Y, Ti et Y+O : des gros clusters lacunaires Vn, des dislocations et des complexes lacunes-solutés. Au cours des recuits les gros clusters lacunaires Vn disparaissent dans un premier stade alors que des complexes lacunes-solutés sont encore présents jusqu'à 250°C. À partir de 300°C des nouveaux défauts  $D_?$  sont détectés dans les échantillons implantés Y et Y+O dont la nature ne peut pas être identifiée avec les mesures réalisées dans ce travail. Après recuit à 550°C tous

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

---

les positons s'annihilent dans des phases oxydes pour l'échantillon implanté Y alors que la fraction d'annihilation dans ces phases semble plus faible pour les autres conditions d'implantation (Ti et Y+O).

Les mesures dont nous disposons à ce jour ne suffisent pas pour évaluer la distribution en taille des clusters présents après implantation dans cette région ni pour vérifier comment elle évolue au cours des recuits.

### *IV.4.3 Discussion des stades de recuits dans la région du pic d'implantation des solutés (250nm)*

Dans cette partie nous allons discuter l'évolution des caractéristiques d'annihilation obtenues pour les implantations Ti 700 keV, Y 1.2MeV et Y 1.2 MeV & O 285 keV à la profondeur de 250nm. Il est important de se rappeler qu'à cette profondeur de 250nm, les profils SIMS nous indiquent que les solutés sont en concentration maximale (voir chap III) pour chaque implantation étudiée dans ce chapitre.

Dans cette région nous avons vu que au moins trois types de défauts sont présents après implantation :

- des gros clusters de lacunes  $V_n$
- des dislocations
- des complexes lacunes-solutés.

Il faut noter que nous avons vu que la concentration de complexes lacunes-solutés est plus élevée dans l'échantillon co-implanté Y+O que dans l'échantillon implanté Y seul. Dans celui implanté Ti, la fraction de complexes lacunes-solutés semble très faible puisque le point (S,W) mesuré à l'état tel qu'implanté est quasiment situé sur la droite  $D_{V_n-dis}$ .

Dans les échantillons implantés Y et Y+O cette concentration ne peut pas être évaluée à partir des caractéristiques d'annihilation car leur configuration n'est pas connue. Nous avons vu que cette concentration ne peut pas dépasser celle de l'yttrium pour l'implanté yttrium en supposant que chaque atome d'yttrium crée un complexe yttrium-lacunes. Cette valeur est 3 fois plus faible que la concentration estimée pour les dislocations et de 2.5 fois supérieure ou du même ordre de grandeur que celle des gros clusters  $V_n$  si nous supposons que ces concentrations sont les mêmes dans la région du pic d'implantation et dans la région endommagée la plus profonde.

La Figure 120 présente l'évolution des caractéristiques d'annihilation pour l'implantation de titane 700 keV, d'yttrium 1.2 MeV et la co-implantation d'yttrium 1.2 MeV et d'oxygène 285keV entre la température ambiante et 550°C.

#### IV.4 Discussion de l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température

Nous pouvons remarquer sur la Figure 120 (a) que les stades de recuits ne sont pas identiques pour les différentes conditions d'implantation.

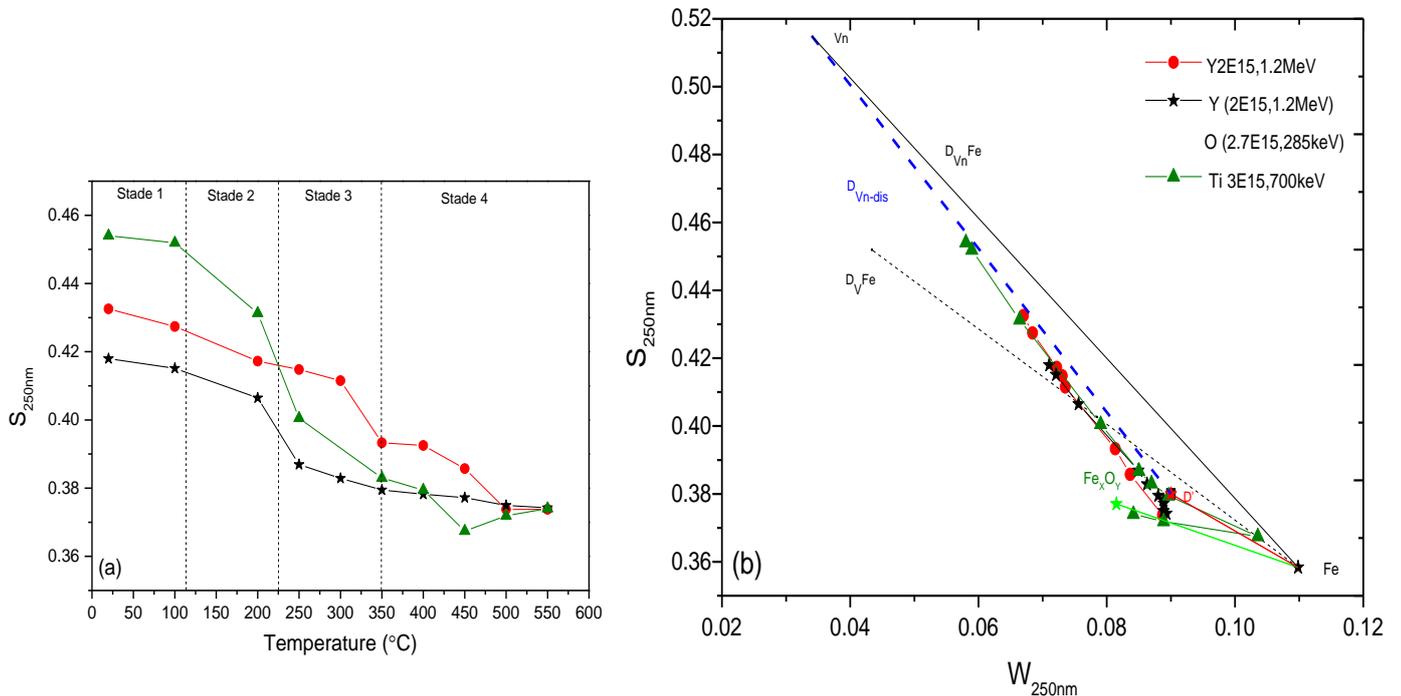


Figure 120 : Comparaison des caractéristiques d'annihilation, (a)  $S$  en fonction de la température à 250 nm pour l'implantation Ti  $3.10^{15}\text{at.cm}^{-2}$ , Y  $2.10^{15}\text{at.cm}^{-2}$  et Y ( $2.10^{15}\text{at.cm}^{-2}$ ) & O ( $2.710^{15}\text{at.cm}^{-2}$ ) en fonction de la température, (b)  $S$  ( $W$ )

Nous allons d'abord discuter des recuits réalisés dans l'échantillon implanté Ti. Dans ce cas,  $S$  diminue rapidement quand la température de recuit augmente entre RT et 400°C et les points ( $S,W$ ) restent alignés sur une droite jusqu'à 400°C dont l'extrémité est proche des caractéristiques d'annihilation des dislocations. Nous pouvons en conclure que dans ce domaine de température les positons détectent essentiellement des clusters lacunaires  $V_n$  et des dislocations et que la fraction d'annihilation dans les clusters  $V_n$  diminue à cause de leur disparition comme nous l'avons vu dans la région endommagée profonde. À 450°C, le point ( $S,W$ ) se situe sur la droite  $D'$  près du point caractéristique de l'annihilation des positons dans le réseau de fer sans défaut. Cela indique que la concentration de dislocations est fortement réduite après recuit à cette température. Pour les recuits à 500 et 550°C, les points ( $S,W$ ) sont sur la droite  $D_{\text{Fe}x\text{O}y}$ . Cela indique que les positons détectent un environnement chimique marqué par la présence de fer et d'oxygène.

Dans le cas de l'implantation avec des ions d'yttrium, les valeurs de  $S$  varient plus lentement que pour l'échantillon implanté Ti entre RT et 350°C et restent plus élevées que celles mesurées dans l'implanté Ti entre 300 et 450°C. Deux stades de recuit peuvent être distingués dans ce domaine de température pour l'implanté Y : le premier entre RT et 300°C et le deuxième entre 300 et 450°C.

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

---

Le *premier stade* peut être attribué à la disparition des clusters de lacunes Vn comme nous venons de le voir pour l'échantillon implanté Ti. Cependant la fraction de clusters lacunaires Vn est plus élevée pour l'échantillon implanté Y que pour celui implanté Ti après recuit à 250 et à 300°C. Cela pourrait être dû à la présence d'une forte concentration de complexes Y lacunes qui sont plus stables que les clusters de lacunes purs. Ils pourraient grossir au cours des recuits quand les clusters purs se dissocient et ainsi contribuer à augmenter la détection de gros clusters à ces températures. C. Barouh <sup>[114]</sup> a calculé la température de dissociation des petits clusters  $V_{1+m}Y_m$  pour m inférieur ou égal à 4. Ces calculs montrent que la plupart des clusters restent stables jusqu'à 400°C suggérant que l'agglomération de lacunes sur un complexe V-Y est possible.

Après recuit à 350°C les points (S,W) sont au-dessous de la droite  $D_V$  indiquant que la détection de clusters lacunaires est négligeable par rapport à d'autres défauts. C'est à cette température que le *deuxième stade* commence. Il correspond à celui que nous avons identifié dans la région proche de la surface et qui est lié à la détection de nouveaux défauts  $D_7$ .

Enfin comme pour l'échantillon implanté Ti, et après recuit à 500 et 550°C les points (S,W) sont sur la droite  $DFexOy$ . Cela indique que les positons détectent un environnement chimique marqué par la présence de fer et d'oxygène. Étant donné la concentration d'oxygène présente en moyenne dans cette région (~0.11%at.), il ne paraît pas possible qu'une couche continue d'oxyde se soit formée. Il paraît plus probable que des nanoclusters d'oxydes de fer aient été générés et qu'ils constituent des pièges pour les positons. Le piégeage dans ces nanoclusters peut être lié à l'affinité plus importante du positon pour l'oxyde par rapport à la matrice de fer ou à la présence de lacunes dans les nanoclusters d'oxydes ou à leur périphérie. C. Barouh a montré en DFT que parmi les complexes Fer-oxygène stables certains contiennent des lacunes <sup>[114]</sup>. Nous appellerons ces pièges qui présentent un riche environnement chimique en oxygène, des phases oxydes. Ils sont détectés dans les échantillons implantés Y et Ti recuits à 550°C.

Pour le **co-implanté Y+O**, S décroît plus rapidement jusqu'à 250°C puis plus lentement jusqu'à 500°C que dans l'échantillon implanté Y uniquement. La position des points S,W varie selon deux régimes. Un premier selon une droite quasiment parallèle à  $D_{Vn-disl}$  et dont l'extrémité basse est proche du point caractéristique de la dislocation et un deuxième pour lequel les points (S,W) se dirigent vers et rejoignent la droite  $DFexOy$ . Le premier régime peut être attribué à une compétition de piégeage entre les clusters lacunaires et les dislocations avec une diminution de la quantité de clusters lacunaires quand la température augmente. Le deuxième régime peut correspondre à des annihilations dans des dislocations et des phases oxydes jusqu'à ce que le piégeage dans les phases oxydes devienne majoritaire pour les températures de 500 et 550°C.

Contrairement à ce que nous avons vu pour l'échantillon implanté Ti le point (S,W) à 450°C ne se rapproche pas des caractéristiques d'annihilation du réseau sans défaut pour la co-implantation ce qui traduit un fort piégeage des positons dans des défauts. Cependant le point

(S, W) ne s'écarte pas des caractéristiques d'annihilation des dislocations comme pour l'échantillon uniquement implanté avec des ions Y ou contrairement à ce que nous avons observé dans la région proche de la surface. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la concentration en oxygène est toujours importante dans la région autour du pic d'implantation des solutés pour la co-implantation Y+O et des phases oxydes peuvent empêcher le piégeage des positons dans les dislocations.

#### Conclusion

Dans la région du pic d'implantation des solutés, les mesures PAS montrent essentiellement la disparition des clusters lacunaires induits par l'implantation pour les recuits réalisés dans le domaine de température comprise entre RT et 350°C quelle que soit la nature des solutés implantés. Les complexes lacunes-solutés semblent ralentir cette disparition pour l'implantation Y. Alors que les dislocations dominent le piégeage des positons à 400°C pour l'implanté Ti, des défauts  $D ?$  sont aussi détectés comme dans la région proche de la surface, pour les implantés Y et Y+O. Dans l'implanté Ti, la concentration des dislocations diminue après le recuit à 450°C alors que les positons restent piégés dans les défauts  $D ?$  pour l'implanté Y et dans un mélange de défauts  $D ?$  et des phases oxydes pour le co-implanté Y+O. Pour toutes les implantations les positons sont piégés dans les phases oxydes après recuit à 500 et 550°C.

#### *IV.4.4. Évolution des défauts dans l'échantillon GoodFellow implanté O 650keV en fonction de la température*

Nous allons discuter dans cette partie de l'évolution des caractéristiques d'annihilation pour l'échantillon GoodFellow implanté avec des ions d'oxygène à 650keV à la profondeur de 50nm et de 500 nm.

Il est important de se rappeler qu'après implantation les profils d'oxygène présentent un maximum à environ 470 nm et une concentration de l'ordre de  $4.4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  à cette profondeur.

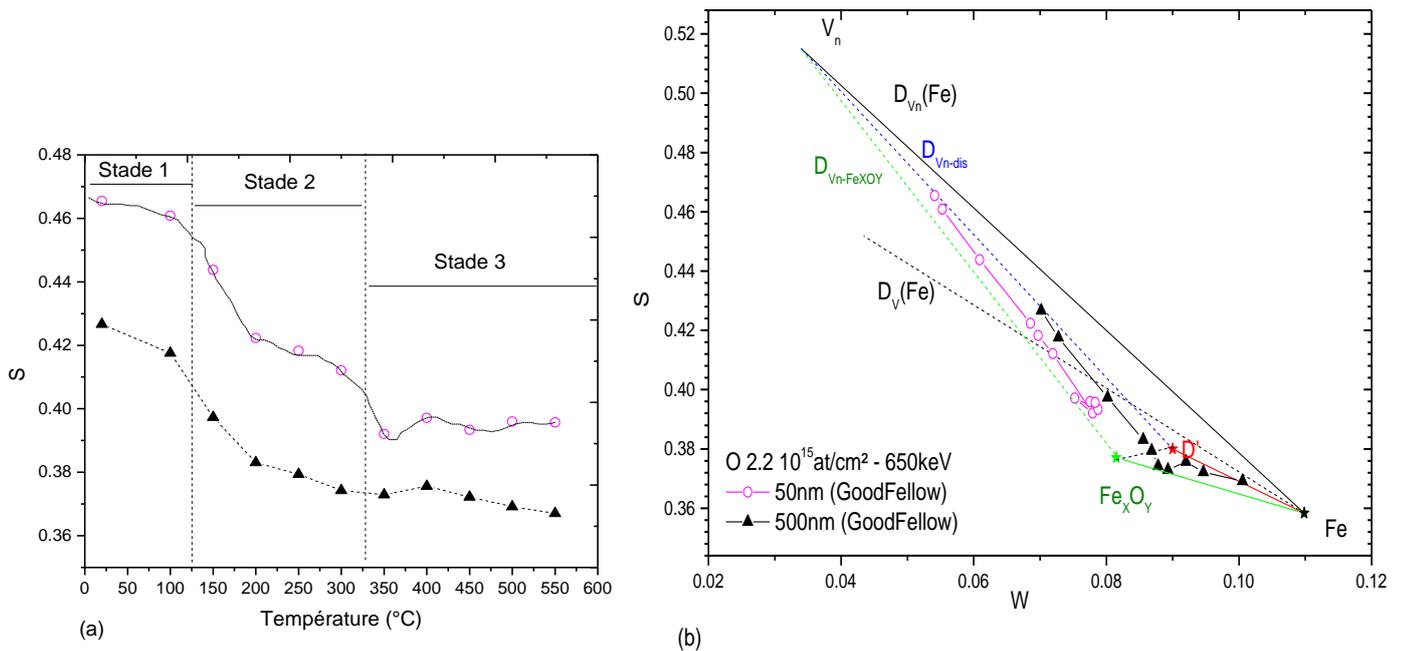
Les profils SIMS mesurés après un recuit à 550°C nous indiquent que la concentration d'oxygène devient faible (environ  $1.4 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ ) à la profondeur de 470nm, et qu'une concentration importante d'oxygène est mesurée entre la surface et le pic d'implantation variant de  $1.7$  à  $7 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  (voir chap III).

Contrairement aux échantillons implantés plus près de la surface avec des ions Ti ou Y, seulement deux régions endommagées ont pu être distinguées dans l'échantillon Goodfellow implanté avec des ions oxygène à l'énergie de 650 keV. Les caractéristiques  $S_{50\text{nm}}, W_{50\text{nm}}$  extraites à 50 nm représentent la moyenne de S et W dans une région homogène qui s'étend de la surface à environ 250 nm. Dans cette région la concentration en oxygène est très faible

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

après implantation et représente moins de 5% de la quantité totale mesurée en SIMS (voir chap III). Rappelons qu'après implantation, les défauts détectés aux deux profondeurs étudiées sont des clusters de lacunes  $V_n$  ainsi que des dislocations. Nous pouvons remarquer que la proportion de chacun des types de défauts est différente pour les deux profondeurs étudiées. Il apparaît que dans la région où l'oxygène est implanté une proportion de clusters lacunaires inférieure est détectée.

La comparaison de l'évolution des caractéristiques d'annihilation pour les deux profondeurs étudiées de 50nm et 500nm est présentée sur la Figure 121.



**Figure 121 : Comparaison des caractéristiques d'annihilation, (a)  $S$  en fonction de la température à 50 nm et 500 nm pour l'échantillon implanté O 650 keV  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  en fonction de la température, (b)  $S$  ( $W$ )**

Lorsque la température de recuit augmente, nous observons une diminution de  $S$  et une augmentation de  $W$  à 50 et 500 nm. Comme pour les autres conditions d'implantation nous observons la dissociation des gros clusters lacunaires lorsque la température de recuit augmente entre 100 et 300°C pour les deux profondeurs. Le comportement diffère dans les deux régions quand la température augmente au-delà de 300°C.

Pour la profondeur de 500 nm, les points ( $S, W$ ) sont sur la droite  $D_{FeXOy}$  pour les températures 350 et 400°C, puis rejoignent la droite des dislocations et se rapprochent des caractéristiques d'annihilation du réseau de fer sans défaut sans les atteindre quand la température augmente de 450 à 550°C. Cela indique que la fraction de piégeage des positons dans les phases oxydes est maximale après recuit 350 et 400°C puis décroît au profit de la détection de dislocations dont la concentration décroît quand la température augmente de

450 à 550°C. Ce comportement est cohérent avec celui de l'oxygène. En effet la concentration en oxygène dans cette région (~ 500nm) est plus faible à 550°C que celle à 350°C si l'on s'en réfère aux mesures SIMS réalisées sur l'échantillon EFDA implanté dans les mêmes conditions.

Pour la région proche de la surface les valeurs de S et W n'évoluent que très peu dans le domaine de température comprise entre 350 et 550°C. Les points (S,W) se trouvent regrouper sur la droite  $D_1$  mise en évidence dans les recuits de l'échantillon co-implanté Y+O dans le même domaine de température. Nous avons attribué ce comportement à l'existence de défauts  $D_?$  dont la nature n'est pas connue et qui existent aussi dans l'échantillon implanté Y uniquement. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre au vu de la concentration d'oxygène présente dans cette région après le recuit à 550°C le piégeage dans les phases oxydes n'est pas majoritaire comme dans les échantillons implantés avec des ions Ti et Y.

#### Conclusion

Les mesures PAS montrent essentiellement la disparition des clusters lacunaires induits par l'implantation pour les recuits réalisés dans le domaine de température comprise entre RT et 300°C quelle que soit la profondeur. Des défauts  $D_?$  de nature inconnue sont détectés dans la région proche de la surface après le recuit à 350°C et sont encore présents lorsque la température augmente jusqu'à 550°C.

#### *IV.4.5. Effet de la pureté sur la distribution des défauts lacunaires en fonction de la température*

Les résultats concernant les implantations d'yttrium et d'oxygène sur les deux qualités d'échantillons EFDA et GoodFellow ont été présentés dans les sections IV.4.1 et IV.4.3. en fonction de la température.

Pour les **implantations Y 1.2MeV**, nous avons vu dans la première partie de ce chapitre qu'il n'y avait pas d'effet de la pureté sur les défauts créés lors l'implantation.

Les caractéristiques d'annihilation (S,W) à 800 nm montrent des stades de recuits équivalents pour les deux qualités d'échantillons. Entre 150 et 350°C, la concentration des clusters lacunaires diminue dans les deux échantillons. À partir de 200°C, la diminution de la taille et de la concentration des défauts lacunaires semble plus efficace dans l'échantillon haute pureté. Les caractéristiques d'annihilation du réseau de fer sans défaut sont atteintes pour les recuits effectués aux températures supérieures ou égales à 400°C dans les deux échantillons.

Le comportement des caractéristiques d'annihilation (S,W) à 50 nm entre l'état tel qu'implanté et après recuit à 300°C est identique pour les deux qualités d'échantillons. Nous observons la diminution de la taille et de la concentration des amas lacunaires. À partir de 350°C, nous observons le piégeage des positons dans les défauts  $D_?$  pour les deux types d'échantillons. Leur comportement diffère après le recuit à 550°C. Les caractéristiques d'annihilation dans les phases oxydes dominant dans l'échantillon Goodfellow alors que ce

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

---

n'est pas le cas pour l'échantillon EFDA. Cette différence pourrait être liée à l'amplitude de la contamination d'oxygène qui est plus faible pour l'échantillon EFDA. La concentration d'oxygène est 2 à 3 fois supérieure dans les 50 premiers pour l'échantillon Goodfellow.

À la profondeur de 250 nm, des conclusions globalement similaires peuvent être tirées de l'analyse des évolutions des caractéristiques d'annihilation S et W en fonction de la température que celles reportées plus haut pour la région proche de la surface.

Dans les *échantillons implantés avec des ions oxygène de 650 keV*, nous avons vu qu'il n'y avait pas d'effet de la pureté visible sur les défauts détectés après l'implantation.

Dans la région proche de la surface, les caractéristiques d'annihilation (S,W) montrent des stades de recuit globalement équivalents pour les deux qualités d'échantillons. Entre 150 et 350°C, la concentration des clusters lacunaires diminue dans les deux échantillons. Il faut cependant remarquer que la disparition des clusters lacunaires est plus efficace dans l'échantillon EFDA. Entre 350 et 550°C les points (S,W) extraits pour les deux échantillons restent regroupés pour les deux qualités sur la droite D1 et l'annihilation dans les défauts **D ?** est détectée.

Dans la région endommagée autour du pic d'implantation (~ 500 nm) les variations de S en fonction de la température sont proches pour les températures comprises entre RT et 350°C. Ainsi le premier stade de recuit des clusters lacunaires est observé pour les deux qualités de matériaux, la disparition de ces défauts est plus efficace pour l'échantillon EFDA. Pour les recuits à des températures supérieures ou égales à 400°C le recuit des dislocations n'est pas observé.

## IV.5 Conclusion

Ce chapitre s'inscrit dans une démarche de compréhension des interactions entre les défauts lacunaires générés par implantation et les solutés titane, yttrium et oxygène dans une matrice de fer.

La première partie de ce chapitre a été dédiée à la caractérisation des échantillons avant implantation. Nous avons vu que les recuits à 750 °C pendant une heure sous vide permettaient d'obtenir des échantillons vierges et utilisables pour les implantations. Ensuite nous avons identifié les caractéristiques d'annihilation des positons piégés dans des dislocations  $S_{dis}$  et  $W_{dis}$  grâce à la spectroscopie d'annihilation de positons d'élargissement Doppler couplée à des mesures de temps de vie obtenues avec des positons lents pulsés. Nous avons également identifié les caractéristiques  $S_{FeXOY}$  et  $W_{FeXOY}$  dans des phases d'oxyde de fer. Ces mesures nous ont permis par la suite de déterminer différents états d'annihilation dans les échantillons implantés.

La seconde partie de ce chapitre a porté sur l'identification de la nature et de la distribution des défauts induits dans la zone sondée par les positons. La spectroscopie d'élargissement Doppler a permis d'identifier une distribution de défauts qui varie en fonction de la nature de l'ion implanté. Nous avons vu que des clusters lacunaires et des dislocations piègent les positons dans tous les échantillons jusqu'à des profondeurs supérieures au pic d'implantation. Les caractéristiques de l'annihilation  $S_{Vn}$  et  $W_{Vn}$  dans les gros clusters de lacunes contenant environ 15 lacunes ou plus ont été déterminées grâce au couplage des deux techniques d'annihilation de positons (temps de vie et Doppler). Dans la région des pics d'implantation, la nature des défauts est différente de celle présente dans les autres régions étudiées. Les caractéristiques d'annihilation  $S$ ,  $W$  suggèrent la présence de plus petits clusters lacunaires liés aux solutés. La détection de ces petits clusters est d'autant plus importante que la fluence augmente pour l'implantation d'yttrium seul, que la fluence en oxygène augmente pour les échantillons co-implantés (Y+O). Nous proposons que ces petits clusters soient des complexes lacunes-solutés.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous avons identifié les différents stades de recuit pour des températures comprises entre 100°C et 550°C. La distribution des pièges détectés par les positons évolue avec la température. Cette évolution dépend de la profondeur. Le nombre des stades de recuit identifiés varie en fonction de la région sondée. Nous avons vu que dans la région endommagée profonde (**EP**), l'évolution des caractéristiques d'annihilation pour les différentes implantations (Ti, Y, Y & O) est similaire. Pour la région proche surface, les évolutions sont similaires entre RT et 250°C pour les différentes implantations, puis au-delà de 300°C elles diffèrent et un nouveau type de défaut appelé D ? est détecté dans les échantillons implantés Y, O et Y+O. La nature de ce défaut est inconnue.

## Chapitre IV : Comportement des défauts lacunaires en fonction de la nature de l'implantation

---

Dans la région du pic d'implantation des solutés, les mesures PAS montrent essentiellement la disparition des clusters lacunaires induits par l'implantation pour les recuits réalisés dans le domaine de température comprise entre RT et 350°C quelle que soit la nature des solutés implantés. Les complexes lacunes-solutés semblent ralentir cette disparition pour l'implantation Y. Alors que les dislocations dominent le piégeage des positons à 400°C pour l'implanté Ti, des défauts  $D_?$  sont aussi détectés comme dans la région proche de la surface, pour les implantés Y et Y+O. Dans l'implanté Ti, la concentration des dislocations diminue après le recuit à 450°C alors que les positons restent piégés dans les défauts  $D_?$  pour l'implanté Y et dans un mélange de défauts  $D_?$  et des phases oxydes pour le co-implanté Y+O. Pour toutes les implantations les positons sont piégés dans les phases oxydes après recuit à 500 et 550°C.

Des observations MET dans cette région permettraient d'apporter des informations précieuses sur la nature des pièges détectés en PAS.

Dans les échantillons implantés avec des ions oxygène 650 keV la disparition des clusters lacunaires induits par l'implantation opère pour les recuits réalisés dans le domaine de température comprise entre RT et 300°C quelle que soit la profondeur. Des défauts  $D_?$  de nature inconnue sont détectés dans la région proche de la surface après le recuit à 350°C et sont encore présent lorsque la température augmente jusqu'à 550°C.

## Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse est destiné à l'étude des interactions entre les défauts lacunaires et les solutés yttrium, titane et oxygène dans le fer dans l'objectif de mieux comprendre la formation des nanoparticules d'oxyde dans les aciers ODS.

Les aciers ODS sont des aciers ferritiques/martensitiques renforcés par une dispersion de nano-oxydes. Il est admis que les propriétés des aciers ODS proviennent de la dispersion homogène des nanoparticules d'oxydes de petite taille qui permet le renfort des propriétés mécaniques en servant de pièges pour les défauts d'irradiations. Cependant le mécanisme de formation de ces nanoparticules est encore mal connu. Des modèles théoriques sont développés pour prévoir la formation de ces nanoparticules. Il est donc indispensable d'obtenir des résultats expérimentaux afin d'apporter des informations nécessaires pour confirmer les hypothèses des modèles théoriques.

Cette étude s'est basée sur l'introduction de défauts et des solutés d'intérêt Yttrium, Titane et Oxygène par implantation dans le fer et sur l'utilisation de deux techniques complémentaires pour caractériser les différentes entités (défauts et solutés) ainsi que leur évolution en fonction de température. Pour étudier le comportement des défauts lacunaires induits par l'implantation de solutés dans le fer, la spectroscopie d'annihilation de positons par élargissement Doppler a été mise en œuvre grâce à l'accélérateur de positons lents du CEMHTI. Quelques expériences de mesure de temps de vie des positons réalisées avec le faisceau de positons pulsé PLEPS du FRMII ont complété ce travail. Ensuite, la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) nous a permis de suivre l'évolution des profils de concentration de solutés dans la matrice de fer en fonction des différentes conditions d'implantations étudiées et de la température de recuit. Différents types de matériaux polycristallins ont été utilisés pour ces études. Des échantillons purs issus de feuilles laminées fournies par GoodFellow et des échantillons ultra purs préparés pour un programme de recherche sur la fusion appelés EFDA. En dehors de leur pureté, la distribution en taille des grains est aussi différente. Les échantillons EFDA présentent des grains plus gros.

Dans un premier temps, nous avons préparé et caractérisé les différents lots d'échantillons EFDA et GoodFellow avant toute implantation. Après l'étape de recuit à 750°C pendant une heure sous vide, nous avons observé que les défauts induits par la préparation avaient été éliminés. Les deux qualités d'échantillons peuvent donc être considérées comme vierges et nous ont permis de réaliser des études détaillées sur l'effet de la pureté et sur l'évolution des défauts détectés après implantation.

Une perte de la quantité d'oxygène a été observée pour les échantillons implantés oxygène pendant l'implantation. Celle-ci est liée à la migration des interstitiels d'oxygène et aussi de certains complexes lacunes oxygène tels que le  $V_3O$  pendant l'implantation. Cette perte en

oxygène n'est pas observée directement après implantation pour les échantillons co-implantés yttrium et oxygène à cause de la présence des atomes d'yttrium et d'une forte densité de défauts capables de piéger l'oxygène introduit par l'implantation préalable en yttrium. La perte en oxygène se poursuit après implantation pendant les recuits dans les deux cas car soit d'autres complexes lacunes oxygène deviennent mobiles, soit la dissociation de certains d'entre eux permet la création de complexes mobiles, soit à cause de la remise en solution des atomes d'oxygène pendant les recuits. Après recuit à 550°C, une contamination en oxygène est observée dans les 300 premiers nanomètres qui se produit pendant les recuits. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la taille des grains des polycristaux est faible comme cela est le cas pour les échantillons GoodFellow.

Cette contamination oxygène est aussi observée après recuit à 550°C pour les échantillons implantés avec des ions d'yttrium et de titane ou encore pour la co-implantation yttrium et oxygène. Elle se manifeste alors par une concentration plus ou moins élevée dans le pic d'implantation des solutés Y et Ti. Elle est plus marquée pour l'implantation Y.

Concernant les profils d'yttrium et de titane, nous avons observé peu de différence entre les profils mesurés à l'état tel qu'implanté et ceux obtenus après recuit à 550°C indiquant qu'ils ne sont pas mobiles dans le domaine de températures étudié RT-550°C du moins dans les microstructures générées par ces implantations et recuits.

Les défauts présents dans un échantillon de fer laminé ont été caractérisés par spectroscopie d'élargissement Doppler après recuits effectués à des températures comprises entre RT et 550°C. Des défauts lacunaires sont détectés en majorité à basse température, puis apparaissent des défauts qui ont été identifiés par mesure de temps de vie des positons lents. Ces défauts sont des dislocations plus probablement de type coin ou des dislocations coin associées à une lacune induite par le laminage des échantillons Goodfellow. Le couplage des mesures Doppler et de temps de vie a aussi permis de déterminer les caractéristiques d'annihilation spécifiques de ces dislocations ( $S_{dis}, W_{dis}$ ) dans le fer qui n'étaient pas connues à ce jour. La connaissance de ces caractéristiques d'annihilation a aidé à la détermination des caractéristiques d'annihilation d'un autre piège à positons et à la compréhension des différents stades de recuits des échantillons implantés. Nous avons ensuite tenté d'identifier les caractéristiques d'annihilation d'un oxyde de fer  $Fe_xO_y$  ( $S_{Fe_xO_y}, W_{Fe_xO_y}$ ) qui ont aussi été utiles pour l'interprétation des résultats de spectroscopie d'annihilation des positons en particulier pour les recuits à 550°C pour lesquels la contamination en oxygène a été observée en SIMS.

Les mesures PAS-Doppler à l'état tel qu'implanté ont mis en évidence dans les échantillons implantés Ti, Y et Y&O une distribution de défauts hétérogène dans les échantillons avec des défauts de volume libre plus important d'abord à 800 nm, puis à 50 nm et 250 nm. La mesure du temps de vie des positons dans l'échantillon Goodfellow implanté Y à faible fluence a permis de montrer que, des gros clusters de lacunes  $V_n$  contenant environ 15 lacunes ou plus sont présents après implantation ainsi que des défauts de type dislocation. Ces clusters

lacunaires  $V_n$  et ces défauts de type dislocation sont formés pour une part dans les cascades de collisions générées par les ions au cours de leur parcours dans la matrice et aussi par la migration et l'agglomération de monolacunes et de petits clusters de lacunes purs ou d'interstitiels qui sont possibles pendant l'implantation réalisée à température ambiante. Ces gros clusters lacunaires  $V_n$  ainsi que les dislocations sont ainsi détectés au-delà de la profondeur d'implantation des solutés. Un modèle simple de piégeage des positons a été utilisé pour déterminer les caractéristiques de l'annihilation  $S_{Vn}$  et  $W_{Vn}$  dans les gros clusters de lacunes  $V_n$ , inconnues jusque-là, et évaluer les concentrations de chacun des types de défauts en fonction des conditions d'implantation dans la région endommagée profonde ( $z \approx 800\text{nm}$ ). Ces évaluations montrent une prépondérance des défauts de type dislocation. Ces défauts sont aussi présents dans les régions plus proches de la surface où la proportion de défauts de type dislocation augmente. De plus ils entrent en compétition avec d'autres pièges à positons en particulier pour les implantations Y, O et Y+O. Ces pièges présentent des volumes libres plus faibles que les clusters lacunaires  $V_n$ . L'existence de ces défauts est plus importante dans la région située autour du pic d'implantation des solutés. Nous proposons que ces pièges soient des complexes lacunes-solutés de faible taille dont la littérature prévoit l'existence de par les valeurs favorables de l'énergie de liaison entre ces entités.

Finalement, nous n'observons pas d'effet de la pureté du matériau sur les défauts générés après implantation.

Le suivi de l'évolution des caractéristiques d'annihilation en fonction de la température de recuit nous a permis de mettre en évidence différents stades d'évolution des défauts pour chaque type d'implantation.

Les différents stades de recuit pour des températures comprises entre  $100^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$  ont été identifiés pour chaque nature d'implantation et chaque profondeur étudiée. La distribution des pièges détectés par les positons évolue avec la température et celle-ci dépend de la profondeur. Le nombre des stades de recuit identifiés varie en fonction de la région sondée.

Nous avons vu que dans la région endommagée profonde (EP), l'évolution des caractéristiques d'annihilation pour les différentes implantations (Ti,Y,Y&O) est similaire. Nous observons l'élimination des clusters lacunaires entre  $100^\circ\text{C}$  et  $350^\circ\text{C}$  qui peut s'expliquer par la dissociation de clusters et la mobilité des petits clusters lacunaires. Le piégeage des positons dans les dislocations est encore prépondérant après recuit à  $350^\circ\text{C}$ , puis elles disparaissent dès  $400^\circ\text{C}$  température à laquelle leur concentration est devenue négligeable dans l'étude des recuits de l'échantillon laminé.

Concernant les régions plus proches de la surface, l'élimination des clusters lacunaires est observée lorsque la température de recuit augmente jusqu'à  $250^\circ\text{C}$ . Cette élimination laisse apparaître un nouveau type de défaut  $D_2$  dont la nature ne peut pas être identifiée avec les données obtenues dans ce travail. Ces défauts sont détectés pour les implantations réalisées uniquement avec des ions Y mais leur présence est plus marquée lorsque l'oxygène est

introduit. Leurs caractéristiques d'annihilation sont différentes de celles des phases oxydes et ils sont plus visibles dans la région la plus proche de la surface. Au-delà de 500°C, les positons s'annihilent dans des phases oxydes de fer avec une fraction plus importante dans le cas de l'implantation d'yttrium seul que dans la co-implantation d'yttrium et d'oxygène. Le cas de l'implantation Ti se distingue. L'élimination des défauts de type dislocation est observée entre 400 et 450°C et les défauts  $D_7$  ne sont pas observés.

### Perspectives

Nous avons vu que la spectroscopie d'annihilation de positons d'élargissement Doppler est une technique très adaptée pour sonder les défauts. Cependant cette technique donne une information globale sur la nature des défauts et il est très difficile d'identifier une combinaison de plusieurs défauts qui donne des caractéristiques d'annihilation proches. L'utilisation de la spectroscopie d'annihilation de temps de vie des positons permettrait de déterminer plus finement la taille et la fraction des défauts lacunaires présents en fonction des différentes conditions d'implantations et de traitements thermiques. Il serait possible de mieux identifier les complexes lacunes-solutés et leur évolution au cours des recuits.

En complémentarité des mesures de temps de vie des positons, il serait intéressant de réaliser des observations en microscopie électronique en transmission qui pourrait fournir des informations précieuses notamment sur la taille, la densité et la nature et éventuellement sur l'environnement chimique des défauts de type dislocations présents dans les différents échantillons. De plus, des mesures de sonde atomique tomographique permettraient de compléter ces observations et de vérifier la part des atomes d'yttrium qui ont formé des clusters en fonction des différentes conditions d'implantations et des recuits à différentes températures. Il serait également intéressant d'effectuer un suivi du profil de concentration du titane jusqu'à 750°C afin de confirmer la mobilité de ce soluté dans le fer.

Les premières études EXAFS sur l'yttrium ont permis de montrer la présence d'atomes d'oxygène à proximité des atomes d'yttrium après recuit à 750°C. Malheureusement les signaux accumulés ne sont pas suffisants pour identifier les configurations de ces environnements. Il serait intéressant de faire des mesures plus longues pour pouvoir tester l'accord entre les données expérimentales et des signaux générés pour différents modèles de configuration atomique. Si ces ajustements sont discriminants nous pourrions avoir une information plus fine sur les complexes contenant de l'yttrium.

Enfin la contamination en oxygène limite ces études à un domaine de température dans lequel elle reste faible (<500°C). Il faudrait améliorer les conditions de recuit pour limiter ces contaminations.



# Annexes

## Annexe A0

Les profils de carbone ont été mesurés dans les grains dans lesquels le profil de l'oxygène a été extrait. La profondeur de grain ainsi que la vitesse de pulvérisation sont donc identiques à celle des profils oxygène, nous pouvons donc quantifier les profils en fonction de la profondeur. Nous ne pouvons pas quantifier en concentration le profil du carbone, car nous n'avons pas de référence implantée en carbone à notre disposition.

Cette annexe sera dédiée aux mesures SIMS de carbone dans les échantillons à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550°C pour les différentes implantations réalisées.

### *III.3.1 Profil de carbone dans les échantillons implantés oxygène*

Le profil de carbone a été mesuré dans les échantillons implantés en oxygène à 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550°C. Les profils du carbone sont représentés sur la Figure 122.

À l'état tel qu'implanté, nous pouvons observer un profil de carbone plat qui est caractéristique du bruit de fond de l'analyse pour les deux types d'échantillons.

Après recuit à 550°C, nous constatons un très léger pic entre 200 nm et 300 nm pour l'échantillon EFDA, tandis que pour l'échantillon GoodFellow, nous observons un profil décroissant de la surface à 400 nm de profondeur. Une pollution de carbone à la surface de l'échantillon semble diffuser dans l'échantillon après recuit à 550°C. Le profil de carbone de l'échantillon GoodFellow possède une intensité très supérieure à celui de l'échantillon EFDA. Lorsqu'on compare les intensités entre le carbone et l'oxygène, nous pouvons remarquer que celle du carbone est supérieure.

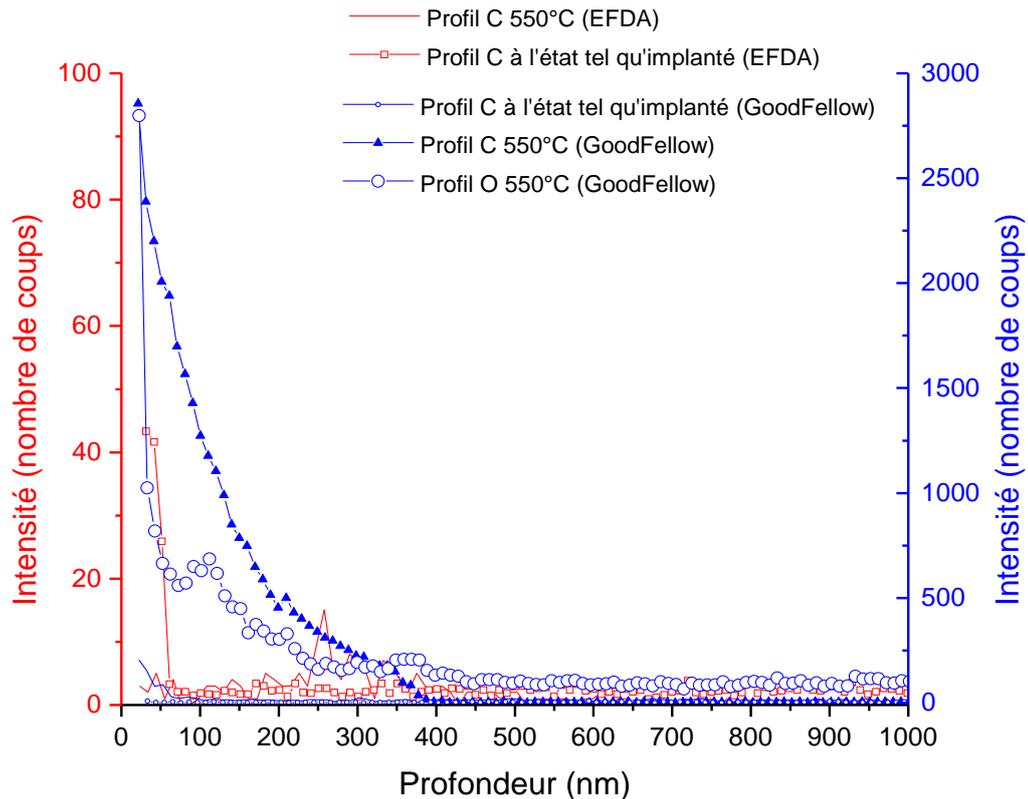


Figure 122 : Profils de carbone dans les échantillons implanté O 650 keV à la fluence de  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550°C

### III.3.2 Profil de carbone dans les échantillons implantés yttrium

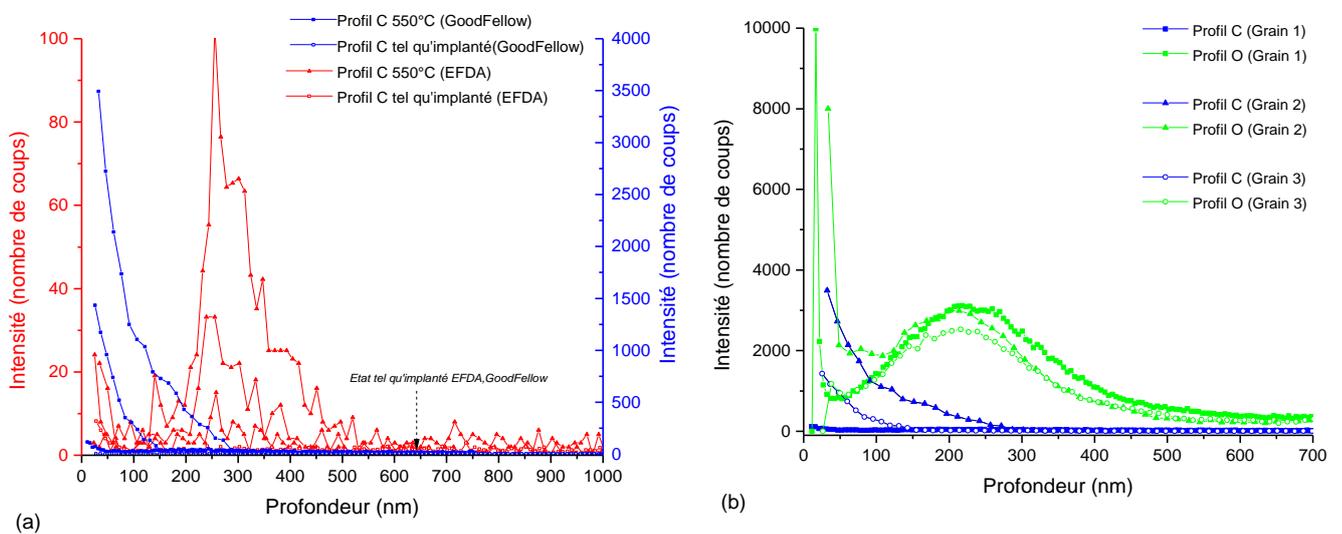
La Figure 123 représente le profil de carbone mesuré dans les échantillons EFDA/GoodFellow implantés yttrium à 1.2 MeV à la fluence de  $2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$ . Après implantation, nous ne détectons pas de profil de carbone, le signal reste dans le bruit de fond de l'analyse.

Pour chaque échantillon recuit, nous avons mesuré le profil dans trois grains différents, nous pouvons tout d'abord observer la différence d'intensité entre l'échantillon EFDA et GoodFellow. Lorsqu'on intègre les aires des pics de carbone, on remarque un facteur 24 plus fort entre l'intensité de carbone détecté dans l'échantillon GoodFellow par rapport à l'échantillon EFDA (voir Figure 123 (a)). On remarque également que d'un grain à un autre l'intensité de carbone n'est pas homogène dans les deux types d'échantillons.

L'allure des profils de carbone pour l'échantillon EFDA possède un pic entre 200 nm et 500 nm. Tandis que pour l'échantillon GoodFellow, l'intensité diminue depuis la surface jusqu'à environ 300 nm.

-Dans le cas de l'échantillon EFDA, nous avons détecté des profils d'oxygène entre la surface et 250 nm. Il apparaît ici qu'il n'y a pas de présence de carbone dans la zone où nous avons détecté l'oxygène.

-Pour l'échantillon GoodFellow, les profils d'oxygène mesurés indiquaient la présence d'oxygène entre la surface et la profondeur de 400 nm avec un maximum de concentration à la profondeur d'environ 250 nm. Les profils de carbone sont complètement différents suggérant que les contaminations en oxygène et en carbone sont décorréliées. De plus, la distribution de carbone semble hétérogène d'un grain à un autre.



**Figure 123 : (a) Profils de carbone dans les échantillons dans les échantillons EFDA & GoodFellow implantés Y 1.2MeV à la fluence de  $2.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup> à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550°C,(b) Comparaison des profils de carbone et d'oxygène mesurés dans des grains identiques après recuit à 550°C dans l'échantillon GoodFellow**

	Moyenne des surfaces des différents profils à 550°C
GoodFellow	$152719 \pm 390$
EFDA	$6482 \pm 81$

**Tableau 52 : Aire moyenne des pics de carbone mesurés dans les échantillons GoodFellow et EFDA après recuit à 550 °C**

### III.3.3. Profil de carbone dans l'échantillon implanté Ti $3.10^{15}$ at.cm<sup>-2</sup>, 700keV

La Figure 124 représente le profil de carbone dans l'échantillon GoodFellow implanté Ti à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550°C. Quatre profils de carbone sont présentés dans cette section.

Après implantation, nous n'observons pas de profil de carbone dans l'échantillon. Après recuit à 550°C, nous pouvons observer que le signal de carbone est élevé près de la surface et décroît jusqu'à 50-100nm (en fonction des grains) puis forme un pic entre 100 nm et environ 400 nm. Le maximum des pics est situé à environ 250 nm. Les différents profils possèdent une distribution homogène et une allure très proche des profils oxygène mesurés sur ces différents grains, les surfaces des pics sont reportées dans le Tableau 53. On remarque également que les profils de carbone sont très proches du profil de titane.

Il y a donc du carbone qui a migré depuis la surface vers le volume après recuit à 550 °C. Le carbone peut venir se piéger à proximité du titane pour ainsi former des carbures de titane.

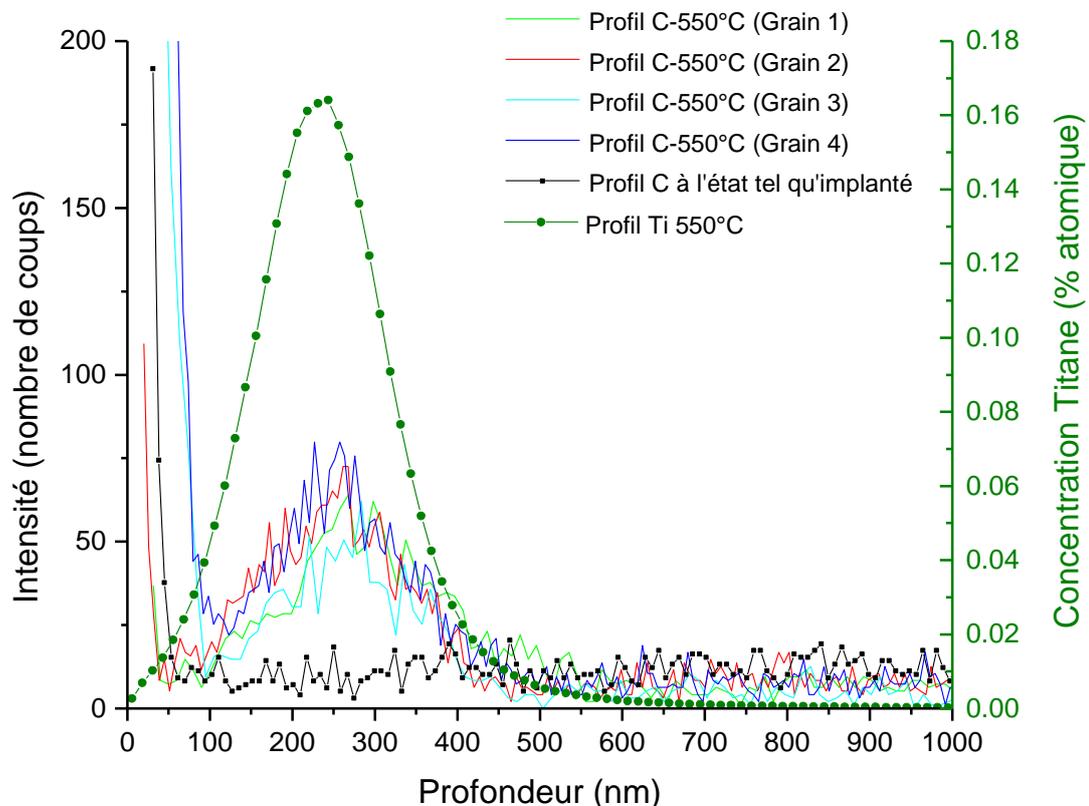


Figure 124 : Profils de concentration du carbone dans l'échantillon implanté titane  $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> après implantation et recuit à 550°C

	Surface des différents pics de carbone à 550 °C
Grain 1	14976 ±123
Grain 2	15847 ±126
Grain 3	11379 ±106
Grain 4	16785 ±130

Tableau 53 : Surface des pics de carbone mesurés dans l'échantillon GoodFellow implanté Ti 700keV- $3.10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup>

### III.3.4. Profil de carbone en fonction de la température dans le cas de la co-implantation d'oxygène et d'yttrium

La Figure 125 représente le profil de carbone pour un échantillon co-implanté yttrium et oxygène pour quatre températures de recuit. Les différents profils obtenus sont comparés à l'état tel qu'implanté.

Sur la Figure 125 (a), on observe que les profils de carbone après recuit à 200°C sont identiques à l'état tel qu'implanté. Nous observons juste une pollution de surface sur les 50 premiers nanomètres.

À partir de 350°C, nous pouvons observer un pic de carbone avec une augmentation de l'intensité entre la surface et 400 nm.

Lorsque la température de recuit augmente à 450°C, le profil de carbone semble s'étendre vers des profondeurs plus importantes. L'intensité des profils de carbone varie selon le grain considéré. À 450°C, nous pouvons observer un profil de carbone avec une intensité maximum de 150 coups tandis que les autres grains possèdent une intensité maximum de 100 coups.

Après recuit à 550°C, nous pouvons observer des profils de carbone très proches de ce que nous avons mesuré précédemment à 450°C. Les profils possèdent une intensité quasi similaire et une frontière légèrement plus profonde jusque 600 nm selon le grain considéré.

Nous avons donc observé plusieurs profils de carbone qui se situent dans la zone d'implantation de l'oxygène ainsi que de l'yttrium.

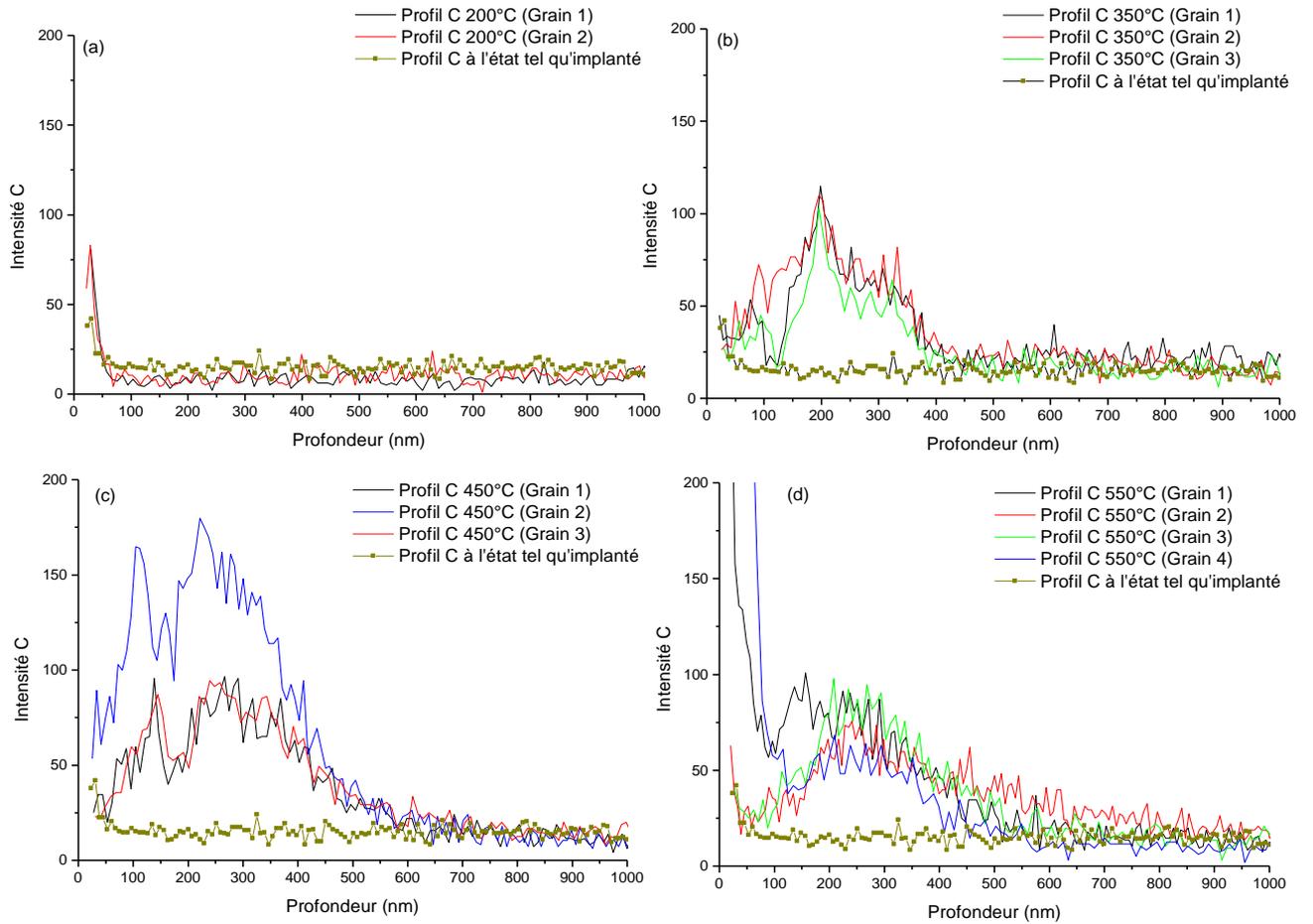


Figure 125 : Profil de carbone dans l'échantillon co-implanté yttrium  $1.2\text{MeV}-2.10^{15}\text{ at.cm}^{-2}$  et oxygène à  $2.7 \cdot 10^{15}\text{ at.cm}^{-2}$ , 285 keV à différentes températures : (a) 200°C , (b) 350°C et (c) 450°C et (d) 550°C

		Moyenne des aires des profils de carbone
350°C	Grain 1,2, 3	$22455 \pm 150$
450°C	Grain 1,2, 3	$36522 \pm 191$
550°C	Grain 1,2, 3,4	$21391 \pm 147$

Tableau 54 : Aire moyenne des profils de carbone en fonction de la température de recuit

### Discussion

Une contamination en carbone est observée pour certains échantillons implantés puis recuits. Après implantation de titane et co-implantation d'yttrium et d'oxygène, la contamination reste localisée autour près de la surface. Cette contamination est négligeable et inférieure aux limites de détection pour les implantations oxygène et yttriums seules alors qu'elle est détectable pour l'implantation de titane et la co-implantation d'yttrium et d'oxygène. Nous pensons que la différence est liée au temps de stockage des échantillons avant analyse. Les échantillons implantés uniquement yttrium, ou oxygène ont été analysés quelques jours après implantation et stocker dans l'azote liquide. Pour les échantillons implantés titane et co-implantés yttrium et oxygène, le délai de stockage avant leur analyse a été beaucoup plus long (deux à trois ans). Nous pouvons en conclure que les conditions d'implantations n'introduisent pas de carbone du moins dans les limites de détection de la technique de mesure SIMS.

Après recuit, le signal de carbone augmente et sa répartition en profondeur change et elle est plutôt hétérogène en fonction des grains observés, des conditions de stockage et de la microstructure. Il est difficile d'identifier une origine spécifique aux comportements observés. Alors que la quantité de carbone mesuré dans l'échantillon implanté oxygène est la plus importante pour le matériau GoodFellow, ce n'est plus le cas pour l'implantation d'yttrium. De même pour les implantations d'yttrium seules, l'allure du profil change d'un matériau à l'autre, on observe un profil décroissant de la surface à 200-300nm pour l'échantillon GoodFellow alors qu'une surconcentration est détectée entre 100 et 500 nm dans l'échantillon EFDA. La quantité de carbone détectée après recuit est plus importante dans les échantillons implantés Ti et Y & O. Cela indique que le carbone peut diffuser dans fer et se piège. La nature des pièges est difficile à identifier étant donné la faible reproductibilité des résultats. Dans tous les cas, la quantité détectée reste faible et proche de la limite de détection. La calibration en concentration n'a pas été réalisée pendant ce travail. Pour essayer d'évaluer les doses mesurées en carbone, nous avons cherché un facteur ASF du carbone dans le fer ou un matériau proche comme de l'acier inoxydable. Cependant, aucune valeur de ce facteur n'a été trouvée dans la littérature.

### Conclusion

Les mesures de SIMS de carbone réalisées en même temps et dans les mêmes conditions que celles de l'oxygène montrent

-que l'implantation ne conduit pas à une contamination détectable

-qu'après recuit une quantité de carbone détectable est mise en évidence. Sa distribution en profondeur n'est pas expliquée, il faut noter que les intensités mesurées restent faibles.

## Annexe A1

La Figure 126 représente l'évolution des caractéristiques d'annihilation  $S(E)$  et  $S(W)$  de l'échantillon de fer laminé entre RT et 550°C pour chaque palier de température.

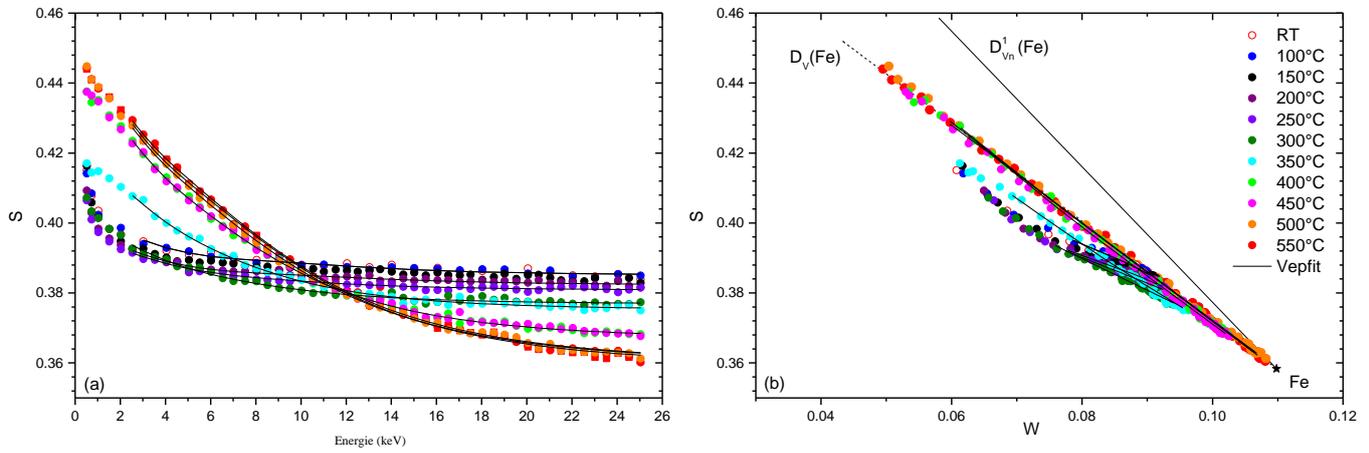


Figure 126: Caractéristiques d'annihilation d'un échantillon laminé recuit entre la mesure à température ambiante et 550 °C : (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons ; (b)  $S(W)$

Les résultats des ajustements VEPFIT pour chaque température de recuit sont reportés dans le Tableau 55.

Fer état laminé	Surface		Couche 1				Couche 2		
	S <sub>Surface</sub>	W <sub>surface</sub>	S	W	L <sup>+</sup>	Epaisseur(nm)	S	W	L <sup>+</sup>
RT	0.4	0.069	0.389 ±0.0003	0.086 ±0.0001	30	320 ±13	0.385 ±0.0002	0.090 ±0.0001	50
100°C	0.392	0.077	0.3884 ±0.0003	0.087 ±0.0001	31	318 ±9	0.3851 ±0.0002	0.0905 ±0.0001	50
150°C	0.387	0.080	0.3864 ±0.0002	0.088 ±0.0001	39	173 ±5	0.3827 ±0.0003	0.0921 ±0.0002	60
200°C	0.387	0.078	0.3831 ±0.0003	0.091 ±0.0002	59				
250°C	0.384	0.080	0.3805 ±0.0002	0.092 ±0.0001	73				
300°C	0.42	0.06	0.3770 ±0.0003	0.094 ±0.0001	81				
350°C	0.42	0.06	0.3751 ±0.0002	0.096 ±0.0001	95				
400°C	0.435	0.055	0.3665 ±0.0003	0.104 ±0.0001	128				
450°C	0.438	0.053	0.3596 ±0.0002	0.108 ±0.0002	159				
500°C	0.442	0.052	0.3592 ±0.0003	0.109 ±0.0002	159				
550°C	0.442	0.052	0.3597 ±0.0003	0.109 ±0.0002	160				

**Tableau 55 : Résultats VEPFIT pour l'échantillon de fer laminé entre la mesure à l'état tel qu'implanté et après recuit à 550°C**

## Annexe A2

La comparaison des mesures PAS du porte-échantillon avec celles obtenues sur les échantillons EFDA et GoodFellow implantés yttrium sont reportées dans la Figure 127. Nous pouvons constater que les valeurs de  $S$  et  $W$  diffèrent pour les deux échantillons uniquement dans le domaine d'énergie entre 20 et 25 keV.  $S$  mesuré dans l'échantillon EFDA est plus faible que pour l'échantillon Goodfellow et  $W$  est respectivement plus fort. Les points  $SW$  de l'échantillon EFDA relatifs à ce domaine d'énergie tendent vers les caractéristiques d'annihilation mesurées dans le porte-échantillon (en noir sur la figure). Ainsi à partir de l'énergie 18 keV les caractéristiques d'annihilation dans l'échantillon EFDA constitue un mélange Le mélange d'annihilation dans l'échantillon Goodfellow et dans le porte-échantillon. Donc les points  $S$  et  $W$  mesurés dans l'échantillon EFDA au-delà de 18 keV ne seront pas pris en compte. Cet artefact est lié à la forme de l'échantillon EFDA (qui est un quart de rond de coté 5 mm) et à un mauvais positionnement sur le porte-échantillon vis-à-vis du point d'impact du faisceau de positons. Celui-ci décrivant un disque de diamètre environ 3 mm, une fraction de positons peuvent s'annihiler en dehors de l'échantillon si le quart de rond n'est pas bien centré.

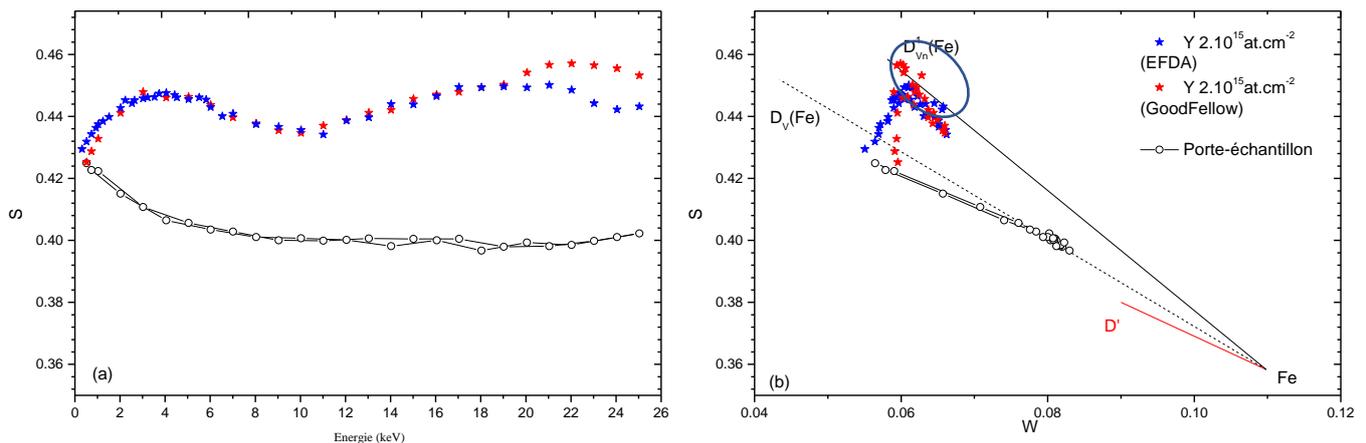


Figure 127: Caractéristiques d'annihilation des échantillons EFDA et GoodFellow implantés Y 1.2MeV- $2.10^{15}$  at.cm $^{-2}$  après implantation: (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons ; (b)  $S(W)$

## Annexe A3

			Couche 1				Couche 2			
	S <sub>surface</sub>	W <sub>surface</sub>	S	W	L+	Epaisseur (nm)	S	W	L+	Epaisseur (nm)
RT	0.421	0.06	0.4509 ±0.0003	0.0591 ±0.0002	9	84 ±2	0.4326 ±0.0002	0.0670 ±0.0002	12	434 ±5
100°C	0.421	0.058	0.44275 ±0.0003	0.06014 ±0.0002	7	96 ±3	0.42817 ±0.0003	0.06874 ±0.0002	14	458 ±7
150°C	0.42	0.057	0.438 ±0.0003	0.06321 ±0.0002	9	109 ±5	0.42623 ±0.0003	0.06877 ±0.0002	10	451 ±4
200°C	0.417	0.058	0.431 ±0.0003	0.06575 ±0.0002	9	135 ±8	0.41729 ±0.0008	0.07219 ±0.0004	9	407 ±4
250°C	0.418	0.06	0.42958 ±0.0003	0.06623 ±0.0001	13	172 ±4	0.41479 ±0.0009	0.07306 ±0.0007	60	409 ±8
300°C	0.415	0.06	0.42459 ±0.0003	0.06699 ±0.0001	8	200 ±3	0.41151 ±0.0007	0.07354 ±0.0004	17	400 ±8
350°C	0.416	0.058	0.41326 ±0.0005	0.06944 ±0.0003	10	30 ±3	0.39333 ±0.0003	0.08134 ±0.0002	50	499 ±5
400°C	0.42	0.056	0.39252 ±0.0002	0.08026 ±0.0001	16	237 ±3	0.37421 ±0.0003	0.0977 ±0.0002	60	783 ±13
450°C	0.42	0.056	0.38566 ±0.0002	0.08378 ±0.0001	16	279 ±5	0.37592 ±0.0005	0.09729 ±0.0005	60	666 ±9
500°C	0.426	0.056	0.37921 ±0.0005	0.0841 ±0.0003	20	41 ±3	0.37332 ±0.0002	0.08907 ±0.0001	80	867 ±8
550°C	0.426	0.056	0.38483 ±0.0003	0.07993 ±0.0001	15	26 ±2	0.37354 ±0.0004	0.08893 ±0.0002	70	844 ±6
Couche 3	S <sub>surface</sub>	W <sub>surface</sub>	S	W	L+	Epaisseur (nm)				
RT	0.421	0.06	0.4639 ±0.0003	0.05765 ±0.0001	5	1665 ±20				
100°C	0.421	0.058	0.46318 ±0.0003	0.05667 ±0.0002	8	1356 ±8				
150°C	0.42	0.057	0.4521 ±0.0004	0.06127 ±0.0002	7	1324 ±8				
200°C	0.417	0.058	0.43802 ±0.0003	0.0657 ±0.0002	9	1216 ±7				
250°C	0.418	0.06	0.42777 ±0.0003	0.06937 ±0.0002	15	1219 ±7				
300°C	0.415	0.06	0.41333 ±0.0004	0.07614 ±0.0002	15	1272 ±10				
350°C	0.416	0.058	0.39655 ±0.0005	0.08288 ±0.0003	40	905 ±11				
400°C	0.42	0.056	Bulk							
450°C	0.42	0.056	Bulk							
500°C	0.426	0.056	Bulk							
550°C	0.426	0.056	Bulk							

Tableau 56: Résultats VEPFIT pour l'échantillon GoodFellow implanté yttrium 2. 10<sup>15</sup>at.cm<sup>-2</sup> entre la mesure à l'état tel qu'implanté et recuit à 550°C

## Annexe A4

T (°C)	S <sub>surface</sub>	W <sub>surface</sub>	Couche 1				Couche 2			
			S	W	L+	Epaisseur (nm)	S	W	L+	Epaisseur (nm)
RT	0.426	0.052	0.4488 ±0.0003	0.0596 ±0.0002	8	77 ±3	0.4334 ±0.0003	0.0670 ±0.002	15	452 ±7
100°C	0.43	0.05	0.4424 ±0.0002	0.06196 ±0.0001	6	94 ±4	0.42477 ±0.0003	0.06919 ±0.0002	45	441 ±4
150°C	0.426	0.058	0.43887 ±0.0003	0.06362 ±0.0001	11	97 ±3	0.42558 ±0.0002	0.06892 ±0.0002	36	436 ±8
200°C	0.418	0.062	0.43283 ±0.0003	0.0656 ±0.0002	14	111 ±5	0.42067 ±0.0003	0.07066 ±0.0002	50	513 ±10
250°C	0.42	0.062	0.431 ±0.0002	0.06566 ±0.0002	13	102 ±7	0.42162 ±0.0004	0.06922 ±0.0002	60	472 ±8
300°C	0.415	0.055	0.42406 ±0.0004	0.06723 ±0.0002	6	198 ±8	0.41171 ±0.0003	0.07464 ±0.0002	70	910 ±7
350°C	0.426	0.052	0.40202 ±0.0003	0.07415 ±0.0002	8	150 ±6	0.3946 ±0.0002	0.08125 ±0.0002	50	894 ±9
400°C	0.426	0.052	0.3902 ±0.0004	0.07943 ±0.0002	8	111 ±5	0.38555 ±0.0003	0.088 ±0.0002	70	406 ±5
450°C	0.426	0.054	0.38269 ±0.0004	0.08343 ±0.0002	11	178 ±7	0.37667 ±0.0003	0.09462 ±0.0002	70	665 ±8
500°C	0.422	0.054	0.38485 ±0.0003	0.08194 ±0.0002	23	95 ±6	0.38241 ±0.0003	0.08873 ±0.0002	120	726 ±7
550°C	0.427	0.054	0.38304 ±0.0003	0.08164 ±0.0002	16	79 ±4	0.38026 ±0.0004	0.08955 ±0.0002	100	716 ±9
Couche 3	S <sub>surface</sub>	W <sub>surface</sub>	S	W	L+	Epaisseur(nm)				
RT	0.426	0.052	0.4630 ±0.0003	0.0556 ±0.0003	4	1300 ±18				
100°C	0.43	0.05	0.46167 ±0.0004	0.0575 ±0.0002	7	1296 ±7				
150°C	0.426	0.058	0.4583 ±0.0002	0.05829 ±0.0002	10	1071 ±10				
200°C	0.418	0.062	0.4437 ±0.0007	0.06417 ±0.0004	10	894 ±15				
250°C	0.42	0.062	0.4315 ±0.0004	0.06853 ±0.0002	15	1031 ±20				
300°C	0.415	0.055	Fe Vierge							
350°C	0.426	0.052	Fe Vierge							
400°C	0.426	0.052	Fe Vierge							
450°C	0.426	0.054	Fe Vierge							
500°C	0.422	0.054	Fe Vierge							
550°C	0.427	0.054	Fe Vierge							

Tableau 57: Résultats VEPFIT pour l'échantillon EFDA implanté yttrium 2. 10<sup>15</sup>at.cm<sup>-2</sup> entre la mesure à l'état tel qu'implanté et recuit à 550°C

## Annexe A5

Ti 3.10 <sup>15</sup> at.cm <sup>-2</sup>			Couche 1				Couche 2			
T°C	Ssurface	Wsurface	S	W	L+	LB (nm)	S	W	L+	LB (nm)
RT	0.424	0.054	0.46308	0.054	10	180	0.45404	0.05805	14	370
			±0.0003	±0.0001		±4	±0.0004	±0.0002		±8
100	0.424	0.055	0.46217 ±0.0003	0.05446 ±0.0002	10	190 ±0.0003	0.4519 ±0.0002	0.05896 ±0.0001	14	379 ±2
150	0.418	0.06	0.45638 ±0.0003	0.05643 ±0.0001	15	179 ±0.0003	0.44564 ±0.0002	0.06152 ±0.0001	20	348 ±3
200	0.417	0.06	0.43938 ±0.0004	0.06269 ±0.0002	19	157 ±3	0.43129 ±0.0002	0.06642 ±0.0001	30	838 ±5
250	0.417	0.06	0.4229 ±0.0004	0.07015 ±0.0002	33	140 ±2	0.40053 ±0.0002	0.07905 ±0.0001	40	850 ±5
300	0.42	0.058	0.39673 ±0.0004	0.07754 ±0.0002	17	83 ±5	0.38676 ±0.0002	0.08502 ±0.0001	50	848 ±7
350	0.422	0.058	0.39288 ±0.0004	0.07917 ±0.0002	20	116 ±2	0.38299 ±0.0003	0.08699 ±0.0002	70	718 ±5
400	0.424	0.056	0.39177 ±0.0003	0.07882 ±0.0002	28	103 ±3	0.37944 ±0.0003	0.08966 ±0.0001	70	400 ±4
450	0.427	0.055	0.38994 ±0.0005	0.07844 ±0.0002	16	104 ±3	0.36743 ±0.0003	0.10355 ±0.0001	100	329 ±3
500	0.434	0.048	0.38624 ±0.0004	0.08018 ±0.0002	19	80 ±1	0.37188 ±0.0002	0.08887 ±0.0001	20	371 ±4
550	0.434	0.048	0.38998 ±0.0003	0.07725 ±0.0002	16	72 ±2	0.37402 ±0.0002	0.08416 ±0.0001	20	360 ±2
Couche 3										
T°C	S	W	L+	LB (nm)						
RT	0.4723	0.05202	8	919						
	±0.0004	±0.0002		±12						
100	0.47168 ±12	0.05171 ±12	8	905 ±8						
150	0.46355 ±12	0.05425 ±12	10	861 ±15						
200	Fe vierge									
250										
300										
350										
400										
450										
500										
550										

Tableau 58 : Résultats VEPFIT pour l'échantillon GoodFellow implanté titane 3 10<sup>15</sup>at.cm<sup>-2</sup> entre la mesure à l'état tel qu'implanté et recuit à 550°C

## Annexe A6

Échantillon GoodFellow			Couche 1				Couche 2			
T°C	S <sub>Surface</sub>	W <sub>Surface</sub>	S	W	L+	LB (nm)	S	W	L+	LB (nm)
RT	0.41	0.06	0.4655 ±0.0002	0.0541 ±0.0001	12	245 ±4	0.4272 ±0.0005	0.07 ±0.0003	30	952 ±5
100	0.41	0.06	0.46076 ±0.0002	0.05533 ±0.0001	10	238 ±2	0.41845 ±0.0003	0.07238 ±0.0001	40	895 ±4
150	0.412	0.062	0.44379 ±0.0002	0.0609 ±0.0001	12	233 ±4	0.39904 ±0.0003	0.07986 ±0.0001	30	905 ±7
200	0.412	0.06	0.42239 ±0.0003	0.06857 ±0.0002	17	258 ±5	0.38361 ±0.0002	0.08524 ±0.0001	30	884 ±3
250	0.412	0.06	0.41813 ±0.0003	0.06983 ±0.0002	16	212 ±4	0.38026 ±0.0004	0.08634 ±0.0002	40	892 ±5
300	0.412	0.056	0.41198 ±0.0004	0.07201 ±0.0002	12	169 ±3	0.37402 ±0.0004	0.088 ±0.0002	60	748 ±5
350	0.425	0.056	0.39214 ±0.0003	0.0779 ±0.0002	9	87 ±4	0.37309 ±0.0005	0.0892 ±0.0003	60	780 ±8
400	0.43	0.056	0.39784 ±0.0002	0.07474 ±0.0001	10	56 ±5	0.37488 ±0.0003	0.09263 ±0.0002	80	646 ±3
450	0.426	0.056	0.3957 ±0.0003	0.07765 ±0.0001	14	66 ±2	0.37111 ±0.0004	0.09538 ±0.0003	100	629 ±8
500	0.426	0.056	0.39586 ±0.0003	0.07767 ±0.0002	17	78 ±3	0.36767 ±0.0004	0.10176 ±0.0002	100	586 ±7
550	0.426	0.056	0.39613 ±0.0002	0.07796 ±0.0001	19	87 ±4	0.36513 ±0.0003	0.10612 ±0.0002	100	532 ±5

Tableau 59 : Résultats VEPFIT pour l'échantillon GoodFellow implanté oxygène  $2.2 \cdot 10^{15} \text{at.cm}^{-2}$  entre la mesure à l'état tel qu'implanté et recuit à 550°C

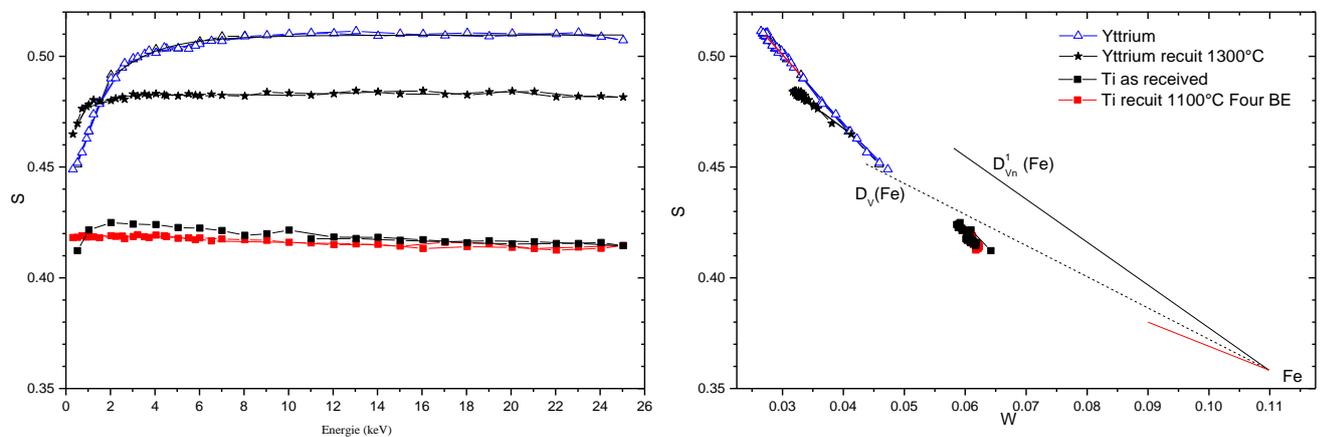
## Annexe A7

Echantillon EFDA		Couche 1					Couche 2			
T°C	Ssurface	Wsurface	S	W	L+	LB(nm)	S	W	L+	LB (nm)
RT	0.42	0.06	0.4675 ±0.0002	0.0529 ±0.0001	19	238 ±5	0.4291 ±0.0003	0.068 ±0.0001	50	925 ±7
100	0.42	0.06	0.46146 ±0.0003	0.05467 ±0.0001	23	200 ±7	0.40824 ±0.0003	0.0743 ±0.0001	75	829 ±7
150	0.43	0.048	0.43225 ±0.0002	0.06456 ±0.0001	29	292 ±3	0.38993 ±0.0002	0.0822 ±0.0001	50	865 ±5
200	0.418	0.063	0.42227 ±0.0004	0.06855 ±0.0002	17	247 ±4	0.38187 ±0.0003	0.08269 ±0.0002	55	847 ±9
250	0.402	0.062	0.41953 ±0.0003	0.06788 ±0.0002	12	154 ±8	0.38404 ±0.0004	0.08277 ±0.0002	60	839 ±11
300	0.424	0.055	0.39728 ±0.0003	0.0726 ±0.0001	5	24 ±2	0.3889 ±0.0003	0.08081 ±0.0002	48	230 ±8
350	0.418	0.055	0.39867 ±0.0002	0.07201 ±0.0001	5	30 ±5	0.38835 ±0.0002	0.0797 ±0.0001	22	208 ±4
400	0.428	0.052	0.39986 ±0.0004	0.07042 ±0.0002	5	42 ±4	0.38902 ±0.0003	0.07895 ±0.0001	6	116 ±5
450	0.43	0.052	0.39918 ±0.0003	0.07023 ±0.0002	5	28 ±3	0.39132 ±0.0003	0.07845 ±0.0001	22	106 ±7
500	0.428	0.052	0.40486 ±0.0003	0.06757 ±0.0002	5	28 ±5	0.3936 ±0.0002	0.07699 ±0.0001	22	107 ±5
550	0.43	0.052	0.4077 ±0.0003	0.06525 ±0.0002	6	31 ±2	0.39491 ±0.0003	0.07667 ±0.0002	14	100 ±4
Couche 3										
T°C	S	W	L+	LB (nm)						
RT										
100										
150										
200										
250										
300	0.37597 ±0.0003	0.08605 ±0.0001	61	793 ±7						
350	0.37295 ±0.0002	0.08813 ±0.0001	60	774 ±5						
400	0.37233 ±0.0003	0.09028 ±0.0001	60	712 ±3						
450	0.37335 ±0.0003	0.09017 ±0.0001	60	597 ±7						
500	0.37473 ±0.0002	0.092 ±0.0001	80	620 ±8						
550	0.3772 ±0.0003	0.0883 ±0.0002	120	577 ±9						

Tableau 60 : Résultats VEPFIT pour l'échantillon EFDA implanté oxygène  $2.2 \cdot 10^{15}$  at.cm<sup>-2</sup> entre la mesure à l'état tel qu'implanté et recuit à 550°C

## Annexe A8

La Figure 128 représente les caractéristiques d'annihilation  $S(E)$  et  $S(W)$  pour des échantillons d'yttrium pur et de titane pur à l'état « reçu », puis après recuit pendant une heure sous vide. Nous avons tenté de déterminer les caractéristiques du volume pour l'yttrium et pour le titane afin de déterminer si dans les échantillons de fer implanté Ti et Y, nous pouvions observer une contribution de ces caractéristiques d'annihilation entre le réseau du fer et celui de l'yttrium ou du titane. Les mesures  $S(E)$  et  $S(W)$  dans les échantillons de fer implantés Y et Ti ne montrent pas de contribution entre les valeurs mesurées de la Figure 128 et les valeurs observées au chapitre IV.



**Figure 128 : Caractéristiques d'annihilation d'un échantillon d'yttrium pur à l'état reçu puis après recuit à 1300°C pendant une heure sous vide, et d'un échantillon de titane pur à l'état reçu puis après recuit à 1100°C pendant une heure sous vide : (a)  $S$  en fonction de l'énergie incidente des positons ; (b)  $S(W)$**

## Références bibliographiques

- [1] Etats des lieux et controverses sur les ressources naturelles, F.Déléris ,P.Radanne ,Association 4D , juin 2012
- [2] [www.cop21.gouv.fr](http://www.cop21.gouv.fr) , conférence de décembre 2015
- [3] International Energy Agency (IEA). Energy and Climate Change, 2015
- [4] Actu-Environnement.com, Vieillissement du parc nucléaire : un enjeu stratégique et économique ,09/05/2011
- [5] He C. "Experimental study of the interaction of vacancy defects with Y, O and Ti solutes to better understand their roles in the nanoparticles formation in ODS steels ",2014.
- [6] International Energy Outlook 2016, Energy Information Administration (EIA) Mai 2016
- [7] 2012/19 , Global Uranium Supply Ensured for Long Term, New Report Shows, A Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency
- [8] [https://www.gen-4.org/gif/jcms/c\\_40465/generation-iv-systems](https://www.gen-4.org/gif/jcms/c_40465/generation-iv-systems)
- [9] Zinkle, S. J. and J. T. Busby (2009). "Structural materials for fission & fusion energy." Materials Today **12**(11): 12-19.
- [10] Yvon, P. and F. Carré (2009). "Structural materials challenges for advanced reactor systems." Journal of Nuclear Materials **385**(2): 217-222.
- [11] Murty, K. L. and I. Charit (2008). "Structural materials for Gen-IV nuclear reactors: Challenges and opportunities." Journal of Nuclear Materials **383**(1-2): 189-195
- [12] Baluc, N., D. S. Gelles, et al. (2007). "Status of reduced activation ferritic/martensitic steel development." Journal of Nuclear Materials **367-370, Part A**: 33-41.
- [13] J.S Benjamin, Metallurgical transactions 1 (1970) 2943.
- [14] Diagramme binaire Fe-Cr ,Techniques de l'ingénieur
- [15] B. Gwinner, M. Auroy, D. Mas, A. Saint-Jevin, and S. Pasquier-Tilliette. Impact of the use of the ferritic/martensitic ODS steels cladding on the fuel reprocessing PUREX process. J. Nucl. Mater., 428(1-3) :110-116, 2012.
- [16] Pint BA, Wright IG. Long-term high temperature oxidation behavior of ODS ferritics. Journal of Nuclear Materials 2002; 307:763.

- [17] S. Ukai, S. Mizuta, T. Yoshitake, T. Okuda, M. Fujiwara, S. Hagi, and T. Kobayashi. Tube manufacturing and characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials*, 283–287, Part 1(0):702 – 706, 2000. 9th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials.
- [18] Alamo, A., V. Lambard, et al. (2004). "Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications." *Journal of Nuclear Materials* 329–333, Part A: 333-337.
- [19] Rouffié, A. L., J. Crépin, et al. (2014). "Effect of the thermal ageing on the tensile and impact properties of a 18%Cr ODS ferritic steel." *Journal of Nuclear Materials* 445(1–3): 37-42.
- [20] Capdevila, C., M. K. Miller, et al. (2008). "Phase separation in PM 2000™ Fe-base ODS alloy: Experimental study at the atomic level." *Materials Science and Engineering: A* 490(1–2): 277-288.
- [21] Børvik, T., H. Lange, et al. (2010). "Pipe fittings in duplex stainless steel with deviation in quality caused by sigma phase precipitation." *Materials Science and Engineering: A* 527(26): 6945-6955.
- [22] Monnet I, Dubuisson P, Serruys Y, Ruault MO, Kaitasov O, Jouffrey B. Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels. *Journal of Nuclear Materials* 2004;335:311
- [23] J.Chao, *Materials Science and Engineering : A*, 242 (1998) 248
- [24] M. K. Miller, D. T. Hoelzer, E. A. Kenik, and K. F. Russell. Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957. *J. Nucl. Mat.*, 329(Part A) :338-341, 2004
- [25] R. KLUEH, J. SHINGLEDECKER, R. SWINDEMAN et D.HOELZER, «Oxide dispersion-strengthened steels: A comparison of some commercial and experimental alloys,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 341, n° 12-3, pp. 103-114, 2005.
- [26] D. J. Larson, P. J. Maziasz, I.-S. Kim, and K. Miyahara. Three-dimensional atom probe observation of nanoscale titanium-oxygen clustering in an oxide-dispersion-strengthened Fe-12Cr-3W-0.4Ti+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ferritic alloy. *Scr. Mater.*, 44(2) :359-364,2001.
- [27] M. K. Miller, K. F. Russell, and D. T. Hoelzer. Characterization of precipitates in MA/ODS ferritic alloys. *J. Nucl. Mat.*, 351(1-3) :261-268, 2006.
- [28] R. Kasada, N. Toda, K. Yutani, H. S. Cho, H. Kishimoto, and A. Kimura. Pre- and post-deformation microstructures of oxide dispersion strengthened ferritic steels. *J. Nucl. Mater.*, 367-370, Part A :222-228, 2007.

- [29] A. Kimura, H-S. Cho, N. Toda, R. Kasada, H. Kishimoto, S. Ukai, J. Nucl. Mat. Science and Technology, Vol 44, N°3 323, 2007.
- [30] S. Yamashita, N. Akasada, S. Ohnuki, Journal of Nuclear Materials, 329-333, 2004.
- [31] R. Shaeublin, T. Leguey, P. Spätig, N. Baluc, and M. Victoria. Microstructure and mechanical properties of two ODS ferritic/martensitic steels. J. Nucl. Mater., 307-311, Part 1 : 778-782, 2002.
- [32] Lavut, E. G. and N. V. Chelovskaya (1990). "Enthalpy of formation of diyttrium trioxide." The Journal of Chemical Thermodynamics **22**(9): 817-820.
- [33] J.S. Benjamin and M.J. Bomford. Effect of yttrium oxide volume fraction and particle size on elevated temperature strength of a dispersic strengthened superalloy. Metallurgical Transactions, 5(3) : 615-621, 1974.
- [34] Fischer JJ. Dispersion Strengthened Ferritic alloy for use in Liquid-Metal Fast Breeder Reactors. vol. 4075010. United States: The International Nickel Company, 1976.
- [35] S. Ukai, M. Harada, H. Okada, M. Inoue, S. Nomura, S. Shikakura, K. Asabe, T. Nishida, and M. Fujiwara. Alloying design of oxide dispersion strengthened ferritic steel for long life FBRs core materials. J. Nucl. Mater., 204 :65-73, 1993.
- [36] M. Ratti, D. Leuvre, M. H. Mathon, and Y. de Carlan. Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials. J. Nucl. Mat., 386 -388 : 540-543, 2009.
- [37] I.-S. Kim, B.-Y. Choi, C.-Y. Kang, T. Okuda, P. J. Maziasz, and K. Miyahara. Effect of Ti and W on the mechanical properties and microstructure of 12% Cr base mechanical alloyed nano-sized ODS ferritic alloys. ISIJ Int., 43(10):1640-1646, 2003.
- [38] S. Ukai, S. Mizuta, M. Fujiwara, T. Okuda, and T. Kobayashi. Development of 9Cr-ODS martensitic steel claddings for fuel pins by means of ferrite to austenite phase transformation. J. Nucl. Sci. Technol., 39(7) :777-788, 2002.
- [39] Ohtsuka, S., S. Ukai, et al. (2004). "Improvement of 9Cr-ODS martensitic steel properties by controlling excess oxygen and titanium contents." Journal of Nuclear Materials **329–333**, Part A: 372-376
- [40] Ohtsuka, S., S. Ukai, et al. (2005). "Nano-structure control in ODS martensitic steels by means of selecting titanium and oxygen contents." Journal of Physics and Chemistry of Solids **66**(2–4): 571-575.
- [41] Ohnuma, M., J. Suzuki, et al. (2009). "A new method for the quantitative analysis of the scale and composition of nanosized oxide in 9Cr-ODS steel." Acta Materialia **57**(18): 5571-5581.

- [42] Chetal, S. C., T. Jayakumar, et al. (2013). "6th International Conference on Creep, Fatigue and Creep-Fatigue Interaction Effects of Tungsten and Tantalum on Creep Deformation and Rupture Properties of Reduced Activation Ferritic-Martensitic Steel." Procedia Engineering **55**: 271-276.
- [43] Klueh, R. L., D. J. Alexander, et al. (2002). "Effect of chromium, tungsten, tantalum, and boron on mechanical properties of 5–9Cr–WVTaB steels." Journal of Nuclear Materials **304**(2–3): 139-152
- [44] Gong, M., Z. Zhou, et al. (2015). "Effects of aluminum on microstructure and mechanical behavior of 14Cr–ODS steels." Journal of Nuclear Materials **462**(Supplement C): 502-507.
- [45] F. Abe, T. Noda, H. Araki, S. Nakazawa J. Nucl. Mater., 179–181 (1991), p. 663
- [46] Hilger, I., X. Boulmat, et al. (2016). "Fabrication and characterization of oxide dispersion strengthened (ODS) 14Cr steels consolidated by means of hot isostatic pressing, hot extrusion and spark plasma sintering." Journal of Nuclear Materials **472**: 206-214.
- [47] Ukai, S., S. Mizuta, et al. (2000). "Tube manufacturing and characterization of oxide dispersion strengthened ferritic steels." Journal of Nuclear Materials **283–287, Part 1**: 702-706.
- [48] C.L. Fu, M. Krcmar, G.S. Painter and X.-Q. Chen, Vacancy mechanism of high oxygen solubility and nucleation of stable oxygen-enriched clusters in Fe, *Physical Review Letters*, 99:225502, **2007**.
- [49] Ohtsuka S, Ukai S, Fujiwara A, Kaito T, Narita T. Nano-structure control in ODS martensitic steels by means of selecting titanium and oxygen contents. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2005;66:571.
- [50] Eiselt, C. C., M. Klimenkov, et al. (2009). "Characteristic results and prospects of the 13Cr–1W–0.3Ti–0.3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ODS steel." *Journal of Nuclear Materials* 386-388: 525-528.
- [51] Miao, P., G. R. Odette, et al. (2007). "Effects of consolidation temperature, strength and microstructure on fracture toughness of nanostructured ferritic alloys." *Journal of Nuclear Materials* 367-370: 208-212.
- [52] Lindau, R., A. Möslang, et al. (2002). "Mechanical and microstructural properties of a hiped RAFM ODS-steel." *Journal of Nuclear Materials* 307-311: 769-772.
- [53] Oksiuta, Z. and N. Baluc (2008). "Microstructure and Charpy impact properties of 12–14Cr oxide dispersion-strengthened ferritic steels." *Journal of Nuclear Materials* 374(1): 178-184.

- [54] Miller, M. K., E. A. Kenik, et al. (2003). "Atom probe tomography of nanoscale particles in ODS ferritic alloys." Materials Science and Engineering: A **353**(1): 140-145.
- [55] Miller, M. K., D. T. Hoelzer, et al. (2005). "Stability of ferritic MA/ODS alloys at high temperatures." Intermetallics **13**(3): 387-392.
- [56] Sokolov, M. A., D. T. Hoelzer, et al. (2007). "Fracture toughness and tensile properties of nano-structured ferritic steel 12YWT." Journal of Nuclear Materials **367**(Part A): 213-216.
- [57] Alamo, A., V. Lambard, et al. (2004). "Assessment of ODS-14%Cr ferritic alloy for high temperature applications." Journal of Nuclear Materials **329**(Part A): 333-337.
- [58] Alamo, A., J. L. Bertin, et al. (2007). "Mechanical properties of 9Cr martensitic steels and ODS-FeCr alloys after neutron irradiation at 325°C up to 42dpa." Journal of Nuclear Materials **367**(Part A): 54-59.
- [59] McClintock, D. A., M. A. Sokolov, et al. (2009). "Mechanical properties of irradiated ODS-EUROFER and nanocluster strengthened 14YWT." Journal of Nuclear Materials **392**(2): 353-359.
- [60] T. Yoshitake, Y. Abe, N. Akasaka, S. Ohtsuka, S. Ukai and A. Kimura, Journal of Nuclear Materials, 329-333: 342, 2004.
- [61] Yutani, K., H. Kishimoto, et al. (2007). "Evaluation of Helium effects on swelling behavior of oxide dispersion strengthened ferritic steels under ion irradiation." Journal of Nuclear Materials **367-370**: 423-427.
- [62] Hsiung, L. L., M. J. Fluss, et al. (2010). "Formation mechanism and the role of nanoparticles in Fe-Cr ODS steels developed for radiation tolerance." Physical Review B **82**(18).
- [63] Chen, J., M. A. Pouchon, et al. (2009). "Irradiation creep and microstructural changes in an advanced ODS ferritic steel during helium implantation under stress." Journal of Nuclear Materials **386-388**: 143-146.
- [64] Kim, I. S., J. D. Hunn, et al. (2000). "Defect and void evolution in oxide dispersion strengthened ferritic steels under 3.2 MeV Fe<sup>+</sup> ion irradiation with simultaneous helium injection." Journal of Nuclear Materials **280**(3): 264-274.
- [65] Klimenkov, M., R. Lindau, et al. (2017). "Effect of irradiation temperature on microstructure of ferritic-martensitic ODS steel." Journal of Nuclear Materials **493**(Supplement C): 426-435.

- [66] Eiselt, C. C., M. Klimenkov, et al. (2009). "High-resolution transmission electron microscopy and electron backscatter diffraction in nanoscaled ferritic and ferritic–martensitic oxide dispersion strengthened–steels." *Journal of Nuclear Materials* 385(2): 231-235.
- [67] S. Yamashita, S. Ohtsuka, N. Akasaka, S. Ukai and S. Ohnuki, *Philosophical Magazine Letters*, 84: 525, 2004.
- [68] Kishimoto, H., R. Kasada, et al. (2009). "Stability of Y–Ti complex oxides in Fe–16Cr–0.1Ti ODS ferritic steel before and after heavy-ion irradiation." *Journal of Nuclear Materials* 386-388: 533-536
- [69] Alinger, M. J., G. R. Odette, et al. (2004). "The development and stability of Y–Ti–O nanoclusters in mechanically alloyed Fe–Cr based ferritic alloys." *Journal of Nuclear Materials* 329-333: 382-386.
- [70] Alinger, M. J., G. R. Odette, et al. (2009). "On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys." *Acta Materialia* 57(2): 392-406.
- [71] Hoelzer, D. T., J. Bentley, et al. (2007). "Influence of particle dispersions on the high-temperature strength of ferritic alloys." *Journal of Nuclear Materials* 367-370: 166-172.
- [72] C. Hin, B. D. Wirth, and J. B. Neaton. Formation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoclusters in nanostructured ferritic alloys during isothermal and anisothermal heat treatment : A kinetic Monte Carlo study. *Phys. Rev. B*, 80 : 134118, 2009.
- [73] Sakasegawa, H., L. Chaffron, et al. (2009). "Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy." *Journal of Nuclear Materials* 384(2): 115-118.
- [74] Klimiankou, M., R. Lindau, et al. (2004). "TEM characterization of structure and composition of nanosized ODS particles in reduced activation ferritic–martensitic steels." *Journal of Nuclear Materials* 329-333: 347-351.
- [75] Klimiankou, M., R. Lindau, et al. (2005). "Energy-filtered TEM imaging and EELS study of ODS particles and Argon-filled cavities in ferritic–martensitic steels." *Micron* 36(1): 1-8.
- [76] Miller, M. K., D. T. Hoelzer, et al. (2004). "Nanometer scale precipitation in ferritic MA/ODS alloy MA957." *Journal of Nuclear Materials* 329-333: 338-341.

- [77] Brocq, M., B. Radiguet, et al. (2011). "Nanoscale characterization and formation mechanism of nanoclusters in an ODS steel elaborated by reactive-inspired ball-milling and annealing." *Journal of Nuclear Materials* 409(2): 80-85.
- [78] W. G. Mumme et A. D. Wadsley, «The structure of orthorhombic Y<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, an example of mixed seven- and fivefold coordination,» *Acta Crystallographica B*, vol. 24, pp. 1327-1333, 1968.
- [79] M. J. Alinger, G. R. Odette et D. T. Hoelzer, «On the role of alloy composition and processing parameters in nanocluster formation and dispersion strengthening in nanostructured ferritic alloys,» *Acta Materialia*, vol. 57, pp. 392-406, 2009.
- [80] C. Cayron, A. Montani, D. Venet et Y. De Carlan, «Identification of new phases in annealed Fe<sub>18</sub>CrWTi ODS powder,» *Journal of Nuclear Materials*, vol. 399, pp. 219-224, 2010.
- [81] Klimenkov, M., R. Lindau, et al. (2009). "New insights into the structure of ODS particles in the ODS-Eurofer alloy." *Journal of Nuclear Materials* **386-388**: 553-556.
- [82] E.A. Marquis, "Core/shell structures of oxygen-rich nanofeatures in oxide-dispersion strengthened Fe–Cr alloys", *Applied Physics Letters*, 93, **2008**.
- [83] Hsiung, L., M. Fluss, et al. (2011). "HRTEM study of oxide nanoparticles in K3-ODS ferritic steel developed for radiation tolerance." *Journal of Nuclear Materials* 409(2): 72-79.
- [84] Dou, P., A. Kimura, et al. (2011). "Effects of extrusion temperature on the nano-mesoscopic structure and mechanical properties of an Al-alloyed high-Cr ODS ferritic steel." *Journal of Nuclear Materials* 417(1): 166-170.
- [85] Hsiung, L. L., M. J. Fluss, et al. (2010). "Structure of oxide nanoparticles in Fe–16Cr MA/ODS ferritic steel." *Materials Letters* 64(16): 1782-1785.
- [86] C. Hin and B.D. Wirth. Formation of oxide nanoclusters in nanostructured ferritic alloys during anisothermal heat treatment : A kinetic Monte Carlo study. *Materials Science and Engineering : A*, 528(4-5) :2056-2061, 2011.
- [87] Zhang, B. Q., L. Lu, et al. (2003). "Evolution of vacancy densities in powder particles during mechanical milling." *Physica B: Condensed Matter* 325: 120-129.
- [88] Y. Jiang, J. R. Smith, and G. R. Odette. Formation of Y-Ti-O nanoclusters in nanostructured ferritic alloys : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 79(6), 2009.

- [89] A. Claisse and P. Olsson. First-principles calculations of (Y, Ti, O) cluster formation in body centred cubic iron-chromium. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 303 :18-22, 2013.
- [90] Krsjak, V., Z. Szaraz, et al. (2012). "Positron annihilation lifetime study of oxide dispersion strengthened steels." *Journal of Nuclear Materials* 428(1-3): 160-164.
- [91] J. Xu, C. T. Liu, M. K. Miller, and H. Chen. Nanocluster-associated vacancies in strengthened ferritic steel as seen via positron-lifetime spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 79(2), 2009
- [92] Yamashita, S., N. Akasaka, et al. (2004). "Nano-oxide particle stability of 9–12Cr grain morphology modified ODS steels under neutron irradiation." *Journal of Nuclear Materials* 329-333: 377-381.
- [93] Monnet, I., P. Dubuisson, et al. (2004). "Microstructural investigation of the stability under irradiation of oxide dispersion strengthened ferritic steels." *Journal of Nuclear Materials* 335(3): 311-321.
- [94] Yamashita, S., N. Akasaka, et al. (2007). "Microstructural development of a heavily neutron-irradiated ODS ferritic steel (MA957) at elevated temperature." *Journal of Nuclear Materials* 367-370: 202-207.
- [95] Pareige, P., M. K. Miller, et al. (2007). "Stability of nanometer-sized oxide clusters in mechanically-alloyed steel under ion-induced displacement cascade damage conditions." *Journal of Nuclear Materials* 360(2): 136-142.
- [96] Allen, T. R., J. Gan, et al. (2008). "Radiation response of a 9 chromium oxide dispersion strengthened steel to heavy ion irradiation." *Journal of Nuclear Materials* 375(1): 26-37.
- [97] Kishimoto, H., K. Yutani, et al. (2007). "Heavy-ion irradiation effects on the morphology of complex oxide particles in oxide dispersion strengthened ferritic steels." *Journal of Nuclear Materials* 367-370: 179-184.
- [98] Rogozhkin, S., A. Bogachev, et al. (2016). "Nanostructure evolution in ODS steels under ion irradiation." *Nuclear Materials and Energy* 9: 66-74.
- [99] S. Takaki, J. Fuss, H. Kuglers, U. Dedek, and H. Schultz. (1983) The resistivity recovery of high purity and carbon doped iron following low temperature electron irradiation. *Radiation Effects*, 79 (1-4) : 87-122.
- [100] Fu, C.-C., J. D. Torre, et al. (2004). "Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron." *Nature Materials* 4(1): 68-74.

- [101] Vehanen, A., P. Hautojärvi, et al. (1982). "Vacancies and carbon impurities in  $\alpha$ -iron: Electron irradiation." *Physical Review B* 25(2): 762-780.
- [102] Hautojärvi, P., T. Judin, et al. (1979). "Annealing of vacancies in electron-irradiated  $\alpha$ -iron." *Solid State Communications* 29(12): 855-858.
- [103] E. Hayward and C. C. Fu. (2013) "Interplay between hydrogen and vacancies in  $\alpha$ -Fe." *Phys.Rev. B*, 87 :174103.
- [104] C. C. Fu, J. Dalla Torre, F. Willaime, J.-L. Bocquet, and A. Barbu." Multiscale modelling of defect kinetics in irradiated iron. *Nature Mater*", 4(1) : 68-74, 2005.
- [105] J. R. Beeler, Jr. and R. A. Johnson, *Phys. Rev.* 156, 677 (1967)
- [106] Horodek, P., J. Dryzek, et al. (2016). "Studies of iron exposed to heavy ion implantation using positron annihilation spectroscopy." *Radiation Physics and Chemistry* 122: 60-65.
- [107] Čížek, J. (2017). "Characterization of lattice defects in metallic materials by positron annihilation spectroscopy: A review." *Journal of Materials Science & Technology*.
- [108] Eldrup, M., B. N. Singh, et al. (2002). "Dose dependence of defect accumulation in neutron irradiated copper and iron." *Journal of Nuclear Materials* 307-311: 912-917.
- [109] Ortega, Y., V. de Castro, et al. (2008). "Positron annihilation characteristics of ODS and non-ODS EUROFER isochronally annealed." *Journal of Nuclear Materials* 376(2): 222-228.
- [110] Ortega, Y., M. A. Monge, et al. (2009). "Void formation in ODS EUROFER produced by hot isostatic pressing." *Journal of Nuclear Materials* 386-388: 462-465.
- [111] Iwai, T., Y. Ito, et al. (2004). "Vacancy-type defect production in iron under ion beam irradiation investigated with positron beam Doppler broadening technique." *Journal of Nuclear Materials* 329-333: 963-966.
- [112] He, C. W., K. Dawi, et al. (2014). "Vacancy type defect formation in irradiated  $\alpha$ -iron investigated by positron beam Doppler broadening technique." *Journal of Physics: Conference Series* 505: 012018.
- [113] Murali, D., B. K. Panigrahi, et al. (2010). "The role of minor alloying elements on the stability and dispersion of yttria nanoclusters in nanostructured ferritic alloys: An ab initio study." *Journal of Nuclear Materials* 403(1): 113-116.

- [114] C. Barouh (2015) , « Modelisation Multi-échelle de l'interaction entre les éléments d'alliages et les lacunes dans les aciers ferritiques »
- [115] Murali, D., B. K. Panigrahi, et al. (2011). "Diffusion of Y and Ti/Zr in bcc iron: A first principles study." *Journal of Nuclear Materials* 419(1-3): 208-212.
- [116] Mock, M. and K. Albe (2017). "Diffusion of yttrium in bcc-iron studied by kinetic Monte Carlo simulations." *Journal of Nuclear Materials* 494: 157-164.
- [117] He, C. W., M. F. Barthe, et al. (2014). "Positron studies of interaction between yttrium atoms and vacancies in bcc iron with relevance for ODS nanoparticles formation." *Journal of Nuclear Materials* 455(1–3): 398-401.
- [118] Barouh, C., T. Schuler, et al. (2015). "Predicting vacancy-mediated diffusion of interstitial solutes in  $\alpha$ -Fe." *Physical Review B* 92(10).
- [119] Shang, S. L., H. Z. Fang, et al. (2014). "Vacancy mechanism of oxygen diffusivity in bcc Fe: A first-principles study." *Corrosion Science* 83: 94-102.
- [120] Barouh, C., T. Schuler, et al. (2014). "Interaction between vacancies and interstitial solutes (C, N, and O) in  $\alpha$ -Fe: From electronic structure to thermodynamics." *Physical Review B* 90(5).
- [121] Domain, C., C. S. Becquart, et al. (2004). "Ab initio study of foreign interstitial atom (C, N) interactions with intrinsic point defects in  $\alpha$ -Fe." *Physical Review B* 69(14).
- [122] Fu, C. C., E. Meslin, et al. (2008). "Effect of C on Vacancy Migration in  $\alpha$ -Iron." *Solid State Phenomena* 139: 157-164.
- [123] Tapasa, K., A. Barashev, et al. (2007). "Computer simulation of carbon diffusion and vacancy-carbon interaction in  $\alpha$ -iron." *Acta Materialia* 55(1): 1-11.
- [124] D. Brimbal, B. Decamps, J. Henry, E. Meslin, "Single- and dual-beam in situ irradiations of high-purity iron in a transmission electron microscope: effects of heavy ion irradiation and helium injection", *Acta Mater.*, 64 (2014), pp. 391-401
- [125] S.L. Dudarev et al., "Effect of the alpha-gamma phase transition on the stability of dislocation loops in bcc iron", *Phys. Rev. Lett.*, 100 (13) (2008), p. 135503
- [126] E.A. Little et al., "The geometry of dislocation loops generated in alpha-iron by 1 MeV electron irradiation at 550°C", *J. Microsc.*, 97 (1973), pp. 107-111

- [127] D. Brimbal, B. Decamps, A. Barbu, E. Meslin, J. Henry , "Dual-beam irradiation of alpha-iron: heterogeneous bubble formation on dislocation loops" ,J. Nucl. Mater., 418 (1-3) (2011), pp. 313-315
- [128] M Posselt *et al*, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **22** (2014) 085003.
- [129] Norgett et al. [M. J. Norgett, M. T. Robinson, and I. M. Torrens, "A proposed method of calculating displacement dose rates," Nucl. Eng. Des., vol. 33, no. 1, pp. 50–54, 1975]
- [130] JL Bocquet, C. Barouh and CC Fu, PHYSICAL REVIEW B **95**, 214108 (2017)
- [132] James F. Ziegler, J.P. Biersack , "SRIM - The stopping and range of ions in matter" (1985)
- [133] Broeders, Konobeyev, A.Y. journal of nuclear materials (2004),328,197
- [134] Nordlund, Nucl. Instr and Meth. In Phys Res B (2006),246,322
- [135] L. Li and Z. Xing, Acta Metallurgica Sinica, 29: A136, 1993.
- [136] M. Hansen, Constitution of binary alloys. Metallurgy and metallurgical engineering series. 1958
- [137] J. R. Beeler, Physical Review ,vol 150 (1966) 470
- [138] Stoller, R. E. (2012). "Primary Radiation Damage Formation." 293-332.
- [139] P.A.M Dirac ,The Quantum Theory of the electron ,Proceedings of the Royal Society Of London. Series A,117 (1928) 610-624
- [140] C. Anderson, The positive electron ,Physical Review, 43 (1933) 491-494
- [141] R.Paulin , Implantation of fast Positrons in Solids,Varenna ,1983
- [142] R. Krause-Reehberg,H Leipner, Positron annihilation in semiconductors :defects studies, Springer Verlag, 1999.
- [143] Positron Spectroscopy of Solids (1995)
- [144] Vehanen ,Hautojarvi , Johanson, physical review B, (1982),25,762 .
- [145] Hautojarvi, Corbel , Positron Spectroscopy of Solids , Varenna 1995
- [146] Trumpy, physics letter (1994),192,261.
- [147] S. Valkealahti and R. M. Nieminen : Appl. Phys. A,35,51 (1984)
- [148] SOININEN (E.), MaKINEN (J.), BEYER (D.) et HauTOJARVI, Phys. Rev. B n°46, p13104 (1992)

- [149] Barthe, Corbel, Blondiaux, Techniques de l'ingénieur, Caractérisation de défauts lacunaires par annihilation de positons, 2003
- [150] Spettroscopia positronica dei solidi ,1995, p499
- [151] HAKALA (M.), PUSKA (M.J.) et NIEMINEN (R.M.). – Phys. Rev. B 57, no 13, p. 7621 (1998)
- [152] G. Brauer, W. Anwand, F. Eichhorn, W. Skorupa, C. Hofer, Characterization of a SiC/SiC composite by X-ray diffraction ,atomic force microscopy and positron spectroscopies, Applied surface Science, 252 (2006) 3342-3351.
- [153] Puska, Lanki, Nieminen, J. Phys.: Condensed Matter (1989) 1, 6081
- [154] A. van Heen,H.Schut, M.Clement, VEPFIT applied to depth profiling problems,Applied Surface Science, 85 ( 1995) 216-224.
- [155] R. Nieminen ,Laakkonen, Positron trapping rate into vacancy clusters, Applied physics ,Materials Science & Processing , (1979) ,181-184.
- [156] C.He ,Dawi K. ,Barthe M.F. ,Desgardin P. ,Journal of Physics :Conferences Series (2014) ,505.
- [157] Horiki M , Yoshiie ,Xu ,Iseki ,journal of Nuclear materials (2000) 283-287.
- [158] Wittmack ,Raster scanning Depth Profiling of Layer structure, Applied Physics 12 , 149-156 ,1977
- [159] Stingeder ,Grasserbauer,Guerrero,Potzl ,Tielert, “Quantitative Distribution Analysis of Dopant Element in Silicon with SIMS for the improvement of Process Modeling “ , Fresenius Zeitschrift fur Analytische Chemie 314 , p304-308 ,1983.
- [160] CAMECA , IMS 7f-Auto CAMECA's High Throughput Fully Automated SIMS Tool
- [161] Stevie, Secondary Ion Mass spectrometry, “Application for Depth Profiling and Surface characterization” ,2016
- [162] Leopold, D.G. and Lineberger, W.C., J. Chem. Phys. 85, 51 (1986)
- [163] Blondel, C. and Chaibi, W. and Delsart, C. and Drag, C. and Goldfarb, F. and Kröger, S., Eur. Phys. J. D 33, 335 (2005)
- [164] ZSCHECH E., TRÖGER L., ARVANITIS H., GRIMM U., BABERSCHKE K. A study of the self-absorption effect in the fluorescence yield of NiO at the oxygen K-edge. Solid State Communications, 1992, 82, 1-5
- [165] Rehr, R.C. Albers: Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure ,2000, Vol.72, Reviews of Modern Physics, The American Physical Society

- [166] Lüthi, B., L. Ventelon, et al. (2018). "Attractive interaction between interstitial solutes and screw dislocations in bcc iron from first principles." Computational Materials Science **148**: 21-26.
- [167] R. Barlow and P.J Grundy Determination of diffusion constants of oxygen nickel and alpha-iron by an internal oxidation method J. Mater. Sci. 4 (9) : 797-801,1969
- [168] Mock, M. and K. Albe (2017). "Diffusion of yttrium in bcc-iron studied by kinetic Monte Carlo simulations." Journal of Nuclear Materials **494**: 157-164.
- [169] Egger, W., Sperr, P., Kögel, G., & Dollinger, G. (2007). Pulsed low energy positron system (PLEPS) at the Munich research reactor FRM II. Physica Status Solidi (c), 4(10), 3969–3972. doi:10.1002/pssc.200675812
- [170] H.E. SCHAEFER and R. WURSCHUM , 'Positron Lifetime Spectroscopy in nanocrystalline iron' Volume 119, number 7 PHYSICS LETTERS A , (1987).
- [171] Y.-K. Park, J.T. Waber, M. Meshii, C.L. Snead Jr., C.G. Park, Phys. Rev. B 34 (1986) 823
- [172] P. Staikov , N. Djourelou "Simulations of <1 0 0> edge and  $\frac{1}{2}$  <1 1 1> screw dislocations in alpha-iron and tungsten and positron lifetime calculations", Physica B 413 (2013) 59-63
- [173] Horiki, M.; Yoshiie, T.; Xu, Q.; Iseki, M.; Kiritani, M., Journal of Nuclear Materials, (2000) 283- 287, 282.
- [174] Spettroscopia positronica dei solidi , Societa italiana di fisica Bologna-Italy (1995)
- [175] G Dlubek et al., 'Positron Annihilation Investigation for an estimation of the dislocation density and vacancy concentration of plastically deformed polycrystalline Ni of different purity ' ,Phys. Sta. Sol. 34,737 (1976)
- [176] Björkas, C., Nordlund, K., & Dudarev, S. (2009). Modelling radiation effects using the ab-initio based tungsten and vanadium potentials. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 267(18), 3204–3208.
- [177] R. Stoller, 'The role of cascade energy and temperature in primary defect formation in iron', Journal of Nuclear Mat. 276 (2000) 22-32.
- [178] A.E. Sand, J. Byggmatar, A. Zitting, K. Nordlund, ' Defect structures and statistics in overlapping cascade damage in fusion-relevant bcc metals', Journal of Nuclear Materials 511 (2018) 64-74
- [179] PUSKA, M. J.; NIEMINEN, R. M., J. Phys. F: Met. Phys., (1983) 13, 333.
- [180] Paulin, Appl. Phys. (1974) 4,343.
- [181] M. Mock, K. Albe / Journal of Nuclear Materials 509 (2018) 102-113.

[182] Klugkist et al. Tracer diffusion of titanium in alpha iron, *physica. Status solidi (a)*,148(2) : 413-421 ,1995.

## Liste des Figures

FIGURE 1 : REACTEUR A NEUTRONS RAPIDES REFROIDI AU SODIUM LIQUIDE (SFR : SODIUM COOLED FAST REACTOR) <sup>[8]</sup> .....	7
FIGURE 2 : RECAPITULATIF DES CONDITIONS DE FONCTIONNEMENT DES REACTEURS GEN II, GEN IV & ITER DES TEMPERATURES ET DES DOMMAGES INDUITS DANS LES MATERIAUX DE STRUCTURES <sup>[9]</sup> .....	8
FIGURE 3 : GONFLEMENT (EN %) INDUIT PAR IRRADIATION POUR DIFFERENTS MATERIAUX DE STRUCTURES, DES NUANCES D'AUSTENITIQUES UTILISE DANS PHENIX ET ACIERS FERRITIQUE/MARTENSITIQUE POUR DES TEMPERATURES COMPRISES ENTRE 675 K ET 825 K <sup>[10]</sup> .....	9
FIGURE 4 : PREMIERES ETAPES DU PROCEDE D'ELABORATION DES ACIERS ODS.....	13
FIGURE 5 : EFFET DE LA MICROSTRUCTURE SUR LA TEMPERATURE DE TRANSITION DUCTILE/FRAGILE <sup>[57]</sup> .....	15
FIGURE 6 : GONFLEMENT OBSERVE APRES IRRADIATION DOUBLE FAISCEAUX DE 6.4 MEV FE <sup>3+</sup> ET 1 MEV HE <sup>+</sup> DANS L'ACIER ODS K3 ET UN ACIER NON ODS JLF-1 <sup>[61]</sup> .....	16
FIGURE 7 :(A) CLICHE MET DE DIFFERENTS TYPES DE NANO-OXYDES DE L'ACIER ODS MA957, (B) CORRELATION ENTRE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET LA TAILLE DES NANOPARTICULES MESUREE PAR MET ET SAT <sup>[73]</sup>	19
FIGURE 8 : CLICHES MET EDX/EELS D'OXYDES DANS L'ACIER ODS EUROFER 97, (A) NANOPARTICULES EN CHAMP SOMBRE ,(B) A (F) ACQUISITION EDX DES ELEMENTS FE, CR, Y, O, V <sup>[81]</sup> .....	20
FIGURE 9 : CARTOGRAPHIE SAT DES ELEMENTS YTTRIUM, TITANE ET OXYGENE DANS L'ACIER ODS MA 957 REALISEE PAR MILLER ET AL. <sup>[76]</sup> .....	21
FIGURE 10 : CONFIGURATIONS STABLES DE NANOPARTICULES D'OXYDE D'YTTRIUM, TITANE AVEC ET SANS LACUNES. LES ATOMES D'OXYGENE SONT REPRESENTES EN ROUGE, CEUX D'YTTRIUM EN VERT, DE TITANE EN JAUNE ET LES LACUNES EN BLEU <sup>[128]</sup> .....	24
FIGURE 11 : MECANISME DE MIGRATION DES DEFATS LACUNAIRES V <sub>N</sub> (A) N=1 ; (B)N=2 ;(C) N=3 ET (D) N=4 . LES LACUNES SONT REPRESENTEES PAR LES CUBES BLEUS <sup>[100]</sup> .....	27
FIGURE 12: (A)PROFIL DES DEFATS GENERES PAR IMPLANTATION IONIQUE CALCULE PAR TRIM-92, PROFIL D'IMPLANTATION DES POSITONS A 15 KEV DANS LE FER , (B) PARAMETRE S EN FONCTION DU TAUX DE DOMMAGE POUR DIFFERENTES IMPLANTATIONS MESURE AVEC UN FAISCEAU DE POSITONS A 15 KEV <sup>[111]</sup> .....	29
FIGURE 13 : FRACTIONS DE POSITONS ANNIHILES AVEC LES ELECTRONS DE FAIBLES MOMENTS (S) ET DE FORTS MOMENTS (W) MOYENNES ENTRE 20 ET 22 KEV DANS DES ECHANTILLONS DE FER IMPLATES AVEC DES IONS HE DE 1.5 MEV AVEC 11DIFFERENTES FLUENCES. <sup>[112]</sup> .....	30
FIGURE 14 : TEMPERATURE DE DISSOCIATION DES AMAS POUR N ET M VARIANT DE 1 A 4 EN FONCTION DU NOMBRE D'ATOMES D'YTTRIUM ET DE TITANE CONTENUS DANS LES AMAS. (A) Y <sub>N</sub> -V <sub>M</sub> ET (B) V <sub>N</sub> -Ti <sub>M</sub> . FIGURES ISSUES DE LA REFERENCE <sup>[114]</sup> .....	32
FIGURE 15 : DIFFUSION DE L'YTTRIUM <sup>[130]</sup> EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DANS LE FER BCC CALCULE A L'AIDE DE LA DFT. ....	34
FIGURE 16 : REPRESENTATION DE DIFFERENTES CONFIGURATIONS DANS LA MATRICE DE FER A : (A) SITE OCTAEDRIQUE, (B) SITE TETRAEDRIQUE, (C) SITE SUBSTITUTIONNEL ET (D) SITE DECENTRE. LES ATOMES DE FER SONT ILLUSTRES PAR DES SPHERES NOIRES, L'ATOME DE CARBONE EN BLEU ET LA LACUNE PAR LE CUBE GRIS <sup>[120]</sup> .....	36
FIGURE 17:RESULTATS DES CALCULS DE DYNAMIQUE MOLECULAIRE LORS D'UN RECUIT ENTRE 200 K ET 650 K D'UN ECHANTILLON DE FER AVEC UNE TENEUR DE 50APPM DE CARBONE .....	37
FIGURE 18 : RECUIT D'UN ECHANTILLON DE FER EN FONCTION DE L'EVOLUTION DU COURANT .....	41
FIGURE 19: CLICHE MEB D'UN ECHANTILLON DE FER VIERGE POLYCRISTALLIN GOODFELLOW,(B) IMAGE OPTIQUE DE LA MICROSTRUCTURE DES ECHANTILLONS EFDA .....	42
FIGURE 20 : (A) PROFILS SRIM D'IMPLANTATIONS DES SOLUTES DANS LA MATRICE ; (B) PROFILS SRIM DE DOMMAGES GENERES DANS LA MATRICE .....	43
FIGURE 21 : (A) SCHEMA D'UNE COLLISION ELASTIQUE, (B) STRUCTURE D'UNE CASCADE DE DEPLACEMENT DANS LE FER CREEE AVEC UN PKA DE 5 KEV <sup>[137]</sup> .....	46

FIGURE 22 : ÉVOLUTION TEMPORELLE CALCULEE PAR DYNAMIQUE MOLECULAIRE DES DEFAUTS FORMES PENDANT DES CASCADES DE DEPLACEMENT A DIFFERENTES ENERGIES DANS LE FER <sup>[138]</sup> .....	47
FIGURE 23 : SCHEMA DESINTEGRATION DE <sup>22</sup> NA .....	48
FIGURE 24: PROFIL D'IMPLANTATION DES POSITONS DANS LE FER POUR DIFFERENTES ENERGIES INCIDENTES	51
FIGURE 25: REPRESENTATION DE LA FONCTION D'ONDE D'UN POSITON LIBRE DANS LES ETATS DE BLOCH DANS LE NICKEL <sup>[150]</sup> .....	53
FIGURE 26: POSITON LIBRE DANS UN ETAT LOCALISE DANS UNE LACUNE DANS LE NICKEL <sup>[150]</sup> .....	54
FIGURE 27: SCHEMA D'ACQUISITION D'UN SPECTRE D'ELARGISSEMENT DOPPLER .....	55
FIGURE 28: SPECTRE BRUT D'ELARGISSEMENT DOPPLER D'UN ECHANTILLON DE FER VIERGE .....	56
FIGURE 29: SPECTRE D'ELARGISSEMENT DOPPLER OBTENU APRES SOUSTRACTION DU BRUIT DE FOND ET POSITIONNEMENT DES FENETRES DU DETECTEUR POUR LA MESURE DE S ET W .....	57
FIGURE 30: ÉVOLUTION DES PARAMETRES S (W) EN FONCTION DE LA TAILLE DES DEFAUTS LACUNAIRES DANS LE SILICIUM <sup>[151]</sup> .....	60
FIGURE 31: REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UN MODELE VEPFIT .....	62
FIGURE 32: MESURE EXPERIMENTALE AJUSTEE AVEC LE LOGICIEL VEPFIT .....	63
FIGURE 33: SCHEMA D'UN MODELE A UN PIEGE PROFOND POUR LES POSITONS.....	64
FIGURE 34: VARIATION DU PARAMETRE S EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN MONOLACUNE DE FER CALCULE A L'AIDE D'UN MODELE A UN SEUL PIEGE PROFOND .....	66
FIGURE 35: SCHEMA GENERAL DU MIXAGE COLLISIONEL .....	68
FIGURE 36: (A) IMAGE D'UN FOND DE CRATERE SANS SOUFFLAGE D'OXYGENE, (B) IMAGE DE FOND DE CRATERE AVEC SOUFFLAGE D'OXYGENE .....	70
FIGURE 37: IMAGE IONIQUE CHECKERBOARD, ANALYSE D' <sup>16</sup> O AVEC UNE FENETRE DE SELECTION SUR UN GRAIN ACQUIS AVEC UN BOMBARDEMENT DE CS <sup>+</sup> .....	72
FIGURE 38: (A) PROFIL D'YTTRIUM BRUT APRES ANALYSE SIMS, (B) PROFIL CALIBRE EN PROFONDEUR ET EN CONCENTRATION D'YTTRIUM .....	74
FIGURE 39: IMAGE DE FOND DE CRATERE APRES MESURE GRAIN A GRAIN AU PROFILOMETRE .....	75
FIGURE 40: COMPARAISON DES SIGNAUX DE MATRICE DE FER (A) EN MODE SECONDAIRE POSITIF, (B) EN MODE SECONDAIRE NEGATIF.....	77
FIGURE 41: SCHEMA PROCESSUS (A) EXCITATION PAR RAYON X ET (B) DESEXCITATION ATOMIQUE.....	80
FIGURE 42: SPECTRE XAS AU SEUIL K DU CHROME (5989 EV) COLLECTE EN TRANSMISSION .....	81
FIGURE 43: SCHEMA DE LA MESURE EN FLUORESCENCE D'UN ECHANTILLON .....	82
FIGURE 44 : (A) IMAGE EN « MODE CHECKERBOARD » DU PROFIL OXYGENE DANS L'ECHANTILLON EFDA A UN INSTANT T , (B) IMAGE OPTIQUE DU CRATERE D'ANALYSE DANS UN GRAIN SUR L'ECHANTILLON EFDA...	86
FIGURE 45: PROFILS DE CONCENTRATION EN OXYGENE IMPLANTE A 650 KEV A LA FLUENCE DE 2.2 10 <sup>15</sup> AT.CM <sup>-2</sup> MESURE APRES IMPLANTATION DANS L'ECHANTILLON EFDA.....	87
FIGURE 46 : IMAGE CHECKERBOARD DU PROFIL OXYGENE DANS L'ECHANTILLON GOODFELLOW A UN INSTANT T POUR : (A) GRAIN 1, (B) GRAIN 2, (C) GRAIN 3 ET (D) IMAGE OPTIQUE DU CRATERE D'ANALYSE DANS L'ECHANTILLON GOODFELLOW .....	88
FIGURE 47 : PROFIL DE CONCENTRATION EN OXYGENE IMPLANTE A 650 KEV A LA FLUENCE DE 2.2 10 <sup>15</sup> AT.CM <sup>-2</sup> MESURE APRES IMPLANTATION DANS L'ECHANTILLON GOODFELLOW .....	89
FIGURE 48 : PROFIL DE CONCENTRATION D'OXYGENE DANS DES ECHANTILLONS EFDA IMPLANTES OXYGENE 2.2 10 <sup>15</sup> AT. CM <sup>-2</sup> ,650 KEV A DIFFERENTES TEMPERATURES : (A) 200 °C , (B) 300 °C ET (C) 550 °C ET (D) TOUTES TEMPERATURES.....	94
FIGURE 49 : PROFIL DE CONCENTRATION D'OXYGENE DANS UN ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE 2.2 10 <sup>15</sup> AT.CM <sup>-2</sup> A 650 KEV MESURES APRES IMPLANTATION ET RECUIT A 550 °C.....	95
FIGURE 50 : PROFIL D'OXYGENE MESURE A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE ET APRES RECUIT A 550 °C SUR UN ECHANTILLON EFDA IMPLANTE YTTRIUM 1.2 MEV A LA FLUENCE DE 2.10 <sup>15</sup> AT.CM <sup>-2</sup> .....	99
FIGURE 51 : PROFIL D'OXYGENE MESURE A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE ET APRES RECUIT A 550 °C SUR UN ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE YTTRIUM 1.2 MEV A LA FLUENCE DE 2.10 <sup>15</sup> AT.CM <sup>-2</sup> .....	101

FIGURE 52 : PROFILS DE CONCENTRATION D'OXYGENE MESURES EN SIMS DANS UN ECHANTILLON IMPLANTE TITANE A LA FLUENCE DE $3.10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ A 700 KEV MESURES APRES RECUIT A 450 °C PUIS 550 °C .....	102
FIGURE 53 : PROFILS DE CONCENTRATION D'OXYGENE DANS UN ECHANTILLON CO-IMPLANTE YTTRIUM 1.2MEV- $2.10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ ET OXYGENE 285KEV- $2.7 10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ MESURE APRES IMPLANTATION	106
FIGURE 54 : PROFILS DE CONCENTRATION D'OXYGENE DANS UN ECHANTILLON CO-IMPLANTE YTTRIUM 1.2MEV- $2.10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ ET OXYGENE A $2.7 10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ , 285 KEV A DIFFERENTES TEMPERATURES: (A) 200°C ,(B) 350°C ET (C) 450°C ET (D) 550°C .....	108
FIGURE 55 : PROFILS SIMS D'YTTRIUM IMPLANTE A 1.2 MEV A LA FLUENCE DE $2 10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ MESURES APRES IMPLANTATION DANS L'ECHANTILLON EFDA COMPARE AU PROFIL SRIM THEORIQUE.....	112
FIGURE 56:PROFIL SIMS D'YTTRIUM IMPLANTE A 1.2 MEV A LA FLUENCE DE $2 10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ MESURES APRES IMPLANTATION DANS L'ECHANTILLON GOODFELLOW COMPARE AU PROFIL SRIM THEORIQUE ET MARLOWE .....	113
FIGURE 57 : CLICHE OPTIQUE D'UN CRATERE APRES ACQUISITION D'UN PROFIL D'YTTRIUM MESURE (A) DANS L'ECHANTILLON GOODFELLOW,(B) DANS L'ECHANTILLON EFDA .....	114
FIGURE 58 : PROFIL DE CONCENTRATION D'YTTRIUM DANS UN ECHANTILLON EFDA IMPLANTE $2 10^{15} \text{AT. CM}^{-2}$ , $1.2 \text{MEV}$ MESURES APRES IMPLANTATION ET RECUIT A 550 °C .....	115
FIGURE 59 : PROFIL DE CONCENTRATION D'YTTRIUM DANS UN ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE $2 10^{15}$ $\text{AT. CM}^{-2}$ , $1.2 \text{MEV}$ MESURES APRES IMPLANTATION ET RECUIT A 550 °C .....	116
FIGURE 60 : PROFIL DE CONCENTRATION D'YTTRIUM DANS UN ECHANTILLON CO — IMPLANTE YTTRIUM 1.2MEV- $2.10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ ET OXYGENE 285KEV- $2.7 10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ MESURE APRES IMPLANTATION .....	118
FIGURE 61 : PROFIL DE CONCENTRATION D'YTTRIUM DANS UN ECHANTILLON CO-IMPLANTE YTTTRIUM 1.2MEV- $2.10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ ET OXYGENE 285KEV- $2.7 10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ MESURE APRES RECUIT A 550 °C .....	119
FIGURE 62 : PROFIL DE CONCENTRATION DE TITANE MESURE A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE ET COMPARE AU PROFIL SRIM CORRESPONDANT .....	121
FIGURE 63 : PROFIL DE CONCENTRATION DE TITANE DANS UN ECHANTILLON DE FER IMPLANTE AVEC UNE FLUENCE DE $3.10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ A 700KEV A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE ET APRES RECUIT A 550 °C.....	122
FIGURE 64 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION D'ECHANTILLONS DE FER MESUREES A L'ETAT LAMINE ET APRES RECUIT A 750 °C : (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS ; (B) S (W).....	127
FIGURE 65 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES POSITONS D'UN ECHANTILLON LAMINE RECUIT ENTRE LA MESURE A TEMPERATURE AMBIANTE ET 550 °C : (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS 20 ° C-350 °C ; (B) S (W) ENTRE 20 ° C-350 °C ; (C) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS 350 ° C-550 °C ; (D) S (W) ENTRE 350°C-550°C.....	130
FIGURE 66 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION EN FONCTION DE LA PROFONDEUR POUR CHAQUE RECUIT DETERMINEES PAR VEPFIT DE L'ECHANTILLON DE FER LAMINE.....	131
FIGURE 67: CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION OBTENUES PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 400 NM POUR L'ECHANTILLON DE FER LAMINE RECUIT JUSQU'A 550°C (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W).....	132
FIGURE 68: CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES POSITONS MESUREES SUR UN ECHANTILLON D'OXYDE DE FER $\text{Fe}_x\text{O}_y$ , (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS ; (B) S (W) .....	135
FIGURE 69 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES POSITONS MESUREES SUR UN ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTES Y 1.2MEV AVEC UNE FLUENCE DE $2.10^{15} \text{AT/CM}^2$ , (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS; (B) S (W) .....	137
FIGURE 70 : (A) MODELE VEPFIT A QUATRE COUCHES SUPERPOSE AU PROFIL DE CONCENTRATION DE L'YTTRIUM IMPLANTE A UNE FLUENCE DE $2.10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ ET UNE ENERGIE DE 1.2 MEV, AINSI QU'AU PROFIL DE DPA CALCULE PAR SRIM POUR CES CONDITIONS D'IMPLANTATIONS, (B) S (W) EN FONCTION DE TROIS PROFONDEURS :50NM, 250NM ET 800NM .....	138
FIGURE 71: CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES POSITONS MESUREES SUR DEUX ECHANTILLONS EFDA ET GOODFELLOW IMPLANTES Y 1.2MEV AVEC UNE FLUENCE DE $2.10^{15} \text{AT/CM}^2$ , (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS ; (B) S (W) .....	139

FIGURE 72 : (A) MODELE VEPFIT A QUATRE COUCHES SUPERPOSE AU PROFIL DE CONCENTRATION DE L'YTTRIUM IMPLANTE A UNE FLUENCE DE $2.10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ ET UNE ENERGIE DE 1.2 MEV, AINSI QU'AU PROFIL DE DPA CALCULE PAR SRIM POUR CES CONDITIONS D'IMPLANTATIONS SUR L'ECHANTILLON EFDA & GOODFELLOW, (B) S (W) EN FONCTION DE TROIS PROFONDEURS :50NM, 250NM ET 800NM .....	140
FIGURE 73 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES POSITONS MESUREES SUR UN ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE TITANE 700KEV AVEC UNE FLUENCE DE $3.10^{15} \text{AT/CM}^2$ , (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS; (B) S (W) .....	142
FIGURE 74 : (A) MODELE VEPFIT A QUATRE COUCHES SUPERPOSE AU PROFIL DE CONCENTRATION DU TITANE IMPLANTE A UNE FLUENCE DE $3.10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ A UNE ENERGIE DE 700 KEV, AINSI QU'AU PROFIL DE DPA CALCULE PAR SRIM POUR CES CONDITIONS D'IMPLANTATIONS, (B) S (W) EN FONCTION DE TROIS PROFONDEURS :50NM, 250NM ET 600NM .....	143
FIGURE 75 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES POSITONS MESUREES SUR UN ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE O A 650 KEV AVEC UNE FLUENCE DE $2.2 \cdot 10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ , (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS; (B) S (W) .....	144
FIGURE 76 : (A) MODELE VEPFIT A TROIS COUCHES POUR L'ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE O 650 KEV SUPERPOSE AU PROFIL DE CONCENTRATION DE L'OXYGENE A UNE FLUENCE DE $2.210^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ , AINSI QU'AU PROFIL DE DPA CALCULE PAR SRIM POUR CES CONDITIONS D'IMPLANTATIONS ; (B) S (W) EN FONCTION DE DEUX PROFONDEURS :50 NM ET 500 NM. ....	145
FIGURE 77 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES POSITONS MESUREES SUR DEUX ECHANTILLONS EFDA ET GOODFELLOW IMPLANTES O A 650 KEV AVEC UNE FLUENCE DE $2.2 \cdot 10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ , (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS ; (B) S (W) .....	146
FIGURE 78: (A) MODELE VEPFIT A TROIS COUCHES SUPERPOSE AU PROFIL DE CONCENTRATION DE L'OXYGENE IMPLANTE A UNE FLUENCE DE $2.2 \cdot 10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ ET UNE ENERGIE DE 650 KEV, AINSI QU'AU PROFIL DE DPA CALCULE PAR SRIM POUR CES CONDITIONS D'IMPLANTATIONS POUR LES ECHANTILLONS EFDA & GOODFELLOW ; (B) S (W) EN FONCTION DE DEUX PROFONDEURS :50 NM ET 500 NM.....	147
FIGURE 79 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES POSITONS MESUREES SUR DEUX ECHANTILLONS GOODFELLOW CO-IMPLANTES : YTTRIUM 1.2 MEV- $2.10^{15} \text{AT/CM}^2$ & OXYGENE 285KEV- $2.7 \cdot 10^{15} \text{AT/CM}^2$ . ET YTTRIUM 1.2MEV- $2.10^{15} \text{AT/CM}^2$ & OXYGENE 285KEV- $1.8 \cdot 10^{15} \text{AT/CM}^2$ , COMPARE A L'ECHANTILLON IMPLANTE UNIQUEMENT YTTRIUM 1.2 MEV- $2.10^{15} \text{AT/CM}^2$ (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS ; (B) S (W) .....	149
FIGURE 80 : (A) MODELE VEPFIT A QUATRE COUCHES SUPERPOSE AU PROFIL DE CONCENTRATION DE L'YTTRIUM IMPLANTE A UNE FLUENCE DE $2.10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ ET UNE ENERGIE DE 1.2 MEV (COURBE NOIRE), AINSI QU'AU PROFIL D'OXYGENE IMPLANTE A 285 KEV A LA FLUENCE DE $1.8 \cdot 10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ (TRIANGLE BLEU) ET PROFIL D'OXYGENE A LA FLUENCE DE $2.7 \cdot 10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ (CARRE ROUGE) CALCULE PAR SRIM POUR CES CONDITIONS D'IMPLANTATIONS ; (B) S (W) EN FONCTION DE TROIS PROFONDEURS :50 NM, 250 NM ET 600 NM. ....	150
FIGURE 81: REPRESENTATION DE L'EPaisseur DE COUCHE EN FONCTION DU TAUX DE DOMMAGE MAXIMUM GENERE PAR CHAQUE IMPLANTATION .....	152
FIGURE 82: (A) REPRESENTATION DU PARAMETRE S EN FONCTION DU TAUX DE DOMMAGE MAXIMUM GENERE PAR DIFFERENTES IMPLANTATIONS, (B) S (W) POUR LA DERNIERE COUCHE DE CHAQUE TYPE D'IMPLANTATION .....	153
FIGURE 83: (A) SPECTRE EN ENERGIE DES PKA GENERES PAR L'IMPLANTATION DE TITANE A 700KEV , D'YTTRIUM A 1.2 MEV ET D'OXYGENE A 650 KEV DANS LE FER CALCULE PAR SRIM, (B) NOMBRE D'ATOMES DEPLACE PAR FRACTION DE PKA.....	155
FIGURE 84: SIMULATION SRIM DU PARCOURS DES IONS POUR CHAQUE IMPLANTATION REALISEE DANS LE FER ( $E_D=40\text{EV}$ ) ENTRE LA SURFACE ET 500 NM: (A) O 650KEV ,(B) TI 700KEV , (C) Y 1.2 MEV. LES CERCLES BLANCS REPRESENTENT DES CASCADES DE COLLISION GENEREES PAR LE PREMIER ATOME DE RECU (PKA) .....	157
FIGURE 85: S (W) EN FONCTION DE TROIS PROFONDEURS :50 NM, 250 NM ET 800 NM POUR CHAQUE FLUENCE D'YTTRIUM ETUDIEE : $1.10^{14} \text{AT.CM}^{-2}$ , $2.10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ ET $3.10^{15} \text{AT.CM}^{-2}$ .....	160

FIGURE 86: S (W) EN FONCTION DE TROIS PROFONDEURS POUR L'IMPLANTATION TI $3.10^{15}AT.CM^{-2}$ COMPARE AUX CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DE L'IMPLANTE Y $10^{14}AT.CM^{-2}$ ET Y $3.10^{15}AT.CM^{-2}$ .....	161
FIGURE 87: S (W) EN FONCTION DE TROIS PROFONDEURS :50 NM, 250 NM ET 600 NM POUR UN ECHANTILLON IMPLANTE Y A UNE FLUENCE DE $2.10^{15}AT.CM^{-2}$ ET UNE ENERGIE DE 1.2 MEV (POINTS NOIRS), ET LES ECHANTILLONS CO-IMPLANTES Y A LA MEME FLUENCE AVEC UNE FLUENCE EN OXYGENE DIFFERENTE IMPLANTE A 285 KEV A LA FLUENCE DE $1.8 10^{15}AT.CM^{-2}$ (POINTS VERTS), ET A LA FLUENCE DE $2.7 10^{15}AT.CM^{-2}$ (POINTS ROUGES).....	163
FIGURE 88: S (W) EN FONCTION DE DEUX PROFONDEURS POUR L'IMPLANTATION O $2.2.10^{15}AT.CM^{-2}$ A 650 KEV POUR L'ECHANTILLON GOODFELLOW.....	163
FIGURE 89 : S (W) POUR L'IMPLANTATION O $2.2.10^{15}AT.CM^{-2}$ A 650 KEV POUR L'ECHANTILLON GOODFELLOW EN MODELE TROIS COUCHES COMPARES A UN MODELE QUATRE COUCHES .....	164
FIGURE 90:EVOLUTION DES CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DE L'ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE YTTRIUM A 1.2 MEV A LA FLUENCE DE $2.10^{15}AT.CM^{-2}$ RECUIT JUSQUE 550 °C PENDANT UNE HEURE SOUS VIDE: (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS, (B) S (W) .....	169
FIGURE 91: CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DETERMINEES PAR VEPFIT POUR L' ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE YTTRIUM A 1.2 MEV A LA FLUENCE DE $2 10^{15} AT.CM^{-2}$ ENTRE RT-550°C, SUPERPOSEES AU PROFIL SIMS DE L'YTTRIUM A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE .....	171
FIGURE 92: CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DE L'ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE Y $2.10^{15}AT.CM^{-2}$ -1.2MEV OBTENUES PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 800 NM ENTRE LA MESURE A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE ET APRES RECUIT A 550°C (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (B) S (W) .....	172
FIGURE 93 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION OBTENUES PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 50 NM POUR (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ,(B) S (W) DANS L'ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE Y $2.10^{15}AT.CM^{-2}$ -1.2MEV.....	173
FIGURE 94 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION OBTENUES PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 250 NM POUR (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE), (B) S (W) DANS L'ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE Y $2.10^{15}AT.CM^{-2}$ -1.2MEV .....	174
FIGURE 95: ÉVOLUTION DES CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES ECHANTILLONS EFDA & GOODFELLOW IMPLANTES YTTRIUM A 1.2 MEV A LA FLUENCE DE $2.10^{15}AT.CM^{-2}$ RECUIT JUSQU'A 550 °C PENDANT UNE HEURE SOUS VIDE : (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS ENTRE RT-350 °C, (B) S (W) ENTRE RT-350 °C, (C) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS ENTRE 350 °C ET 550 °C , (D) S (W) ENTRE 350 °C ET 550 °C.....	175
FIGURE 96:CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DETERMINEES PAR VEPFIT POUR LES ECHANTILLONS EFDA/GOODFELLOW IMPLANTES YTTRIUM A 1.2 MEV A LA FLUENCE DE $2 10^{15} AT.CM^{-2}$ ENTRE RT-550°C, SUPERPOSEES AU PROFIL SIMS DE L'YTTRIUM A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE .....	176
FIGURE 97: CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION OBTENUES PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 800 NM POUR (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, S (W) DANS LES ECHANTILLONS EFDA ET GODDFELLOW IMPLANTE Y 1.2MEV.....	177
FIGURE 98 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION OBTENUES PAR VEPFIT DANS LES ECHANTILLONS EFDA ET GOODFELLOW IMPLANTE Y 1.2MEV : (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE A 50 NM,(B) S (W) A 50 NM , (C) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE A 250 NM , (D) S (W) A 250 NM.....	178
FIGURE 99 : ÉVOLUTION DES CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DE L'ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE TITANE A 700 KEV A LA FLUENCE DE $3.10^{15}AT.CM^{-2}$ RECUITS JUSQU'A 550 °C PENDANT UNE HEURE SOUS VIDE : (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS, (B) S (W).....	180
FIGURE 100:CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION EN FONCTION DE LA PROFONDEUR POUR CHAQUE TEMPERATURE DE RECUIT DETERMINEES PAR VEPFIT POUR L'ECHANTILLON IMPLANTE TITANE A 700 KEV A LA FLUENCE DE $3.10^{15}AT.CM^{-2}$ SUPERPOSEES AU PROFIL SIMS DE TITANE A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE	180
FIGURE 101:CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION OBTENUE PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 600 NM POUR L'IMPLANTATION TI $3.10^{15} AT/CM^2$ , 700 KEV ENTRE RT-550 °C (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W) .....	181

FIGURE 102 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION OBTENUES PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 50 NM L'IMPLANTATION TI $3.10^{15}$ AT/CM <sup>2</sup> , 700 KEV ENTRE RT-550°C, (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W).....	182
FIGURE 103:CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION OBTENUE PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 250 NM POUR L'IMPLANTATION TI $3.10^{15}$ AT/CM <sup>2</sup> , 700 KEV ENTRE RT-550 °C: (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (B) S (W) .....	183
FIGURE 104 : ÉVOLUTION DES CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DE L'ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE EN OXYGENE A 650 KEV A LA FLUENCE DE $2.2 \cdot 10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> RECUIT JUSQU'A 550 °C PENDANT UNE HEURE SOUS VIDE : (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS, (B) S (W) .....	185
FIGURE 105:CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DE L'ECHANTILLON GOODFELLOW EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DETERMINEES PAR VEPFIT POUR LES ECHANTILLONS EFDA/GOODFELLOW IMPLANTES OXYGENE A 650 KEV A LA FLUENCE DE $2.2 \cdot 10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> SUPERPOSEES AU PROFIL SIMS DE L'OXYGENE A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE.....	186
FIGURE 106 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DE L'ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE O 650KEV- $2.2 \cdot 10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> OBTENUES PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 50 NM ENTRE RT ET 550 °C : (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W) .....	187
FIGURE 107 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DE L'ECHANTILLON GOODFELLOW IMPLANTE O 650KEV- $2.2 \cdot 10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> OBTENUE PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 500 NM ENTRE RT ET 550 °C : (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE , (B) S (W) .....	188
FIGURE 108: COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES ECHANTILLONS EFDA-GOODFELLOW IMPLANTES EN OXYGENE A 650 KEV A LA FLUENCE DE $2.2 \cdot 10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> POUR ENTRE RT ET 550 °C PENDANT UNE HEURE SOUS VIDE : (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS ENTRE RT-300°C, (B) S (W) ENTRE RT-300°C , (C) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS ENTRE 300°C-550°C ,(D) S (W) ENTRE 300°C-550°C.....	189
FIGURE 109: CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DETERMINEES PAR VEPFIT POUR LES ECHANTILLONS EFDA/GOODFELLOW IMPLANTES OXYGENE A 650 KEV A LA FLUENCE DE $2.2 \cdot 10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> SUPERPOSEES AU PROFIL SIMS DE L'OXYGENE A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE .....	190
FIGURE 110: COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES ECHANTILLONS EFDA-GOODFELLOW IMPLANTES EN OXYGENE $2.2 \cdot 10^{15}$ AT/CM <sup>2</sup> A 650 KEV OBTENUES PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 50 NM ENTRE RT-550°C : (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W) .....	191
FIGURE 111: COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES ECHANTILLONS EFDA-GOODFELLOW IMPLANTES EN OXYGENE $2.2 \cdot 10^{15}$ AT/CM <sup>2</sup> A 650 KEV OBTENUES PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 500 NM ENTRE RT-550°C : (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W) .....	192
FIGURE 112 : ÉVOLUTION DES CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DE L'ECHANTILLON GOODFELLOW CO-IMPLANTE YTTRIUM A 1.2 MEV A LA FLUENCE DE $2.10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> ET OXYGENE A 285 KEV A LA FLUENCE DE $2.7 \cdot 10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> RECUIT JUSQUE 550°C PENDANT UNE HEURE SOUS VIDE: (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS, (B) S (W) .....	194
FIGURE 113:CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION EN FONCTION DE LA PROFONDEUR POUR CHAQUE TEMPERATURE DE RECUIT DETERMINEES PAR VEPFIT POUR L'ECHANTILLON CO-IMPLANTE YTTRIUM 1.2MEV A LA FLUENCE DE $2.10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> ET OXYGENE 285KEV A LA FLUENCE DE $2.7 \cdot 10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> SUPERPOSEES AU PROFIL SIMS DE L'OXYGENE ET DE L'YTTRIUM A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE .....	195
FIGURE 114 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION OBTENUE PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 800 NM POUR LA CO-IMPLANTATION YTTRIUM 1.2MEV- $2.10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> ET OXYGENE 285KEV- $2.7 \cdot 10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W).....	196
FIGURE 115 : CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION OBTENUE PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 50 NM POUR LA CO-IMPLANTATION YTTRIUM 1.2MEV- $2.10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> ET OXYGENE 285KEV- $2.7 \cdot 10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> :(A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W) .....	197
FIGURE 116:CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION OBTENUE PAR VEPFIT A UNE PROFONDEUR DE 250 NM POUR LA CO-IMPLANTATION YTTRIUM 1.2MEV- $2.10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> ET OXYGENE 285KEV- $2.7 \cdot 10^{15}$ AT.CM <sup>-2</sup> :(A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W).....	198

FIGURE 117 : COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION : (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W) A 800 NM POUR L'IMPLANTATION TI  $3.10^{15}AT.CM^{-2}$ , Y  $2.10^{15}AT.CM^{-2}$  ET Y ( $2.10^{15}AT.CM^{-2}$ ) & O ( $2.710^{15}AT.CM^{-2}$ ) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, ..... 200

FIGURE 118: EVOLUTION DE LA FRACTION DE CONCENTRATION DE CLUSTERS LACUNAIRES VN EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE RECUIT DANS L'ECHANTILLON IMPLANTE Y 1.2 MEV A LA FLUENCE DE  $2X10^{15}CM^{-2}$  EVALUEE POUR DEUX VALEURS DU COEFFICIENT DE PIEGEAGE DES CLUSTERS. .... 201

FIGURE 119 : COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE A 50 NM POUR L'IMPLANTATION TI  $3.10^{15}AT.CM^{-2}$ , Y  $2.10^{15}AT.CM^{-2}$  ET Y ( $2.10^{15}AT.CM^{-2}$ ) & O ( $2.710^{15}AT.CM^{-2}$ ) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W) ..... 203

FIGURE 120 : COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION, (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE A 250 NM POUR L'IMPLANTATION TI  $3.10^{15}AT.CM^{-2}$ , Y  $2.10^{15}AT.CM^{-2}$  ET Y ( $2.10^{15}AT.CM^{-2}$ ) & O ( $2.710^{15}AT.CM^{-2}$ ) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W) ..... 207

FIGURE 121 : COMPARAISON DES CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION, (A) S EN FONCTION DE LA TEMPERATURE A 50 NM ET 500 NM POUR L'ECHANTILLON IMPLANTATE O 650 KEV  $2.2 10^{15}AT.CM^{-2}$  EN FONCTION DE LA TEMPERATURE, (B) S (W) ..... 210

FIGURE 122 : PROFIL DE CARBONE DANS LES ECHANTILLONS IMPLANTE O 650 KEV A LA FLUENCE DE  $2.2 10^{15}AT.CM^{-2}$  A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE ET APRES RECUIT A  $550^{\circ}C$ ..... 221

FIGURE 123 : (A) PROFILS DE CARBONE DANS LES ECHANTILLONS EFDA & GOODFELLOW IMPLANTES Y 1.2MEV A LA FLUENCE DE  $2.10^{15}AT.CM^{-2}$  A L'ETAT TEL QU'IMPLANTE ET APRES RECUIT A  $550^{\circ}C$ , (B) COMPARAISON DES PROFILS DE CARBONE ET D'OXYGENE MESURES DANS DES GRAINS IDENTIQUES APRES RECUIT A  $550^{\circ}C$  DANS L'ECHANTILLON GOODFELLOW..... 222

FIGURE 124 : PROFIL DE CONCENTRATION DU CARBONE DANS L'ECHANTILLON IMPLANTE TITANE  $3.10^{15} AT.CM^{-2}$  APRES IMPLANTATION ET RECUIT A  $550^{\circ}C$  ..... 223

FIGURE 125 : PROFIL DE CARBONE DANS L'ECHANTILLON CO-IMPLANTE YTTRIUM 1.2MEV- $2.10^{15} AT.CM^{-2}$  ET OXYGENE A  $2.7 10^{15} AT.CM^{-2}$ , 285 KEV A DIFFERENTES TEMPERATURES : (A)  $200^{\circ}C$ , (B)  $350^{\circ}C$  ET (C)  $450^{\circ}C$  ET (D)  $550^{\circ}C$ ..... 225

FIGURE 126: CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION D'UN ECHANTILLON LAMINE RECUIT ENTRE LA MESURE A TEMPERATURE AMBIANTE ET  $550^{\circ}C$  : (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS ; (B) S (W)..... 227

FIGURE 127: CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION DES ECHANTILLONS EFDA ET GOODFELLOW IMPLANTE Y 1.2MEV- $2.10^{15}AT.CM^{-2}$  APRES IMPLANTATION: (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS ; (B) S (W) ..... 229

FIGURE 128: CARACTERISTIQUES D'ANNIHILATION D'UN ECHANTILLON D'YTTRIUM PUR A L'ETAT RECU PUIS APRES RECUIT A  $1300^{\circ}C$  PENDANT UNE HEURE SOUS VIDE, ET D'UN ECHANTILLON DE TITANE PUR A L'ETAT RECU PUIS APRES RECUIT A  $1100^{\circ}C$  PENDANT UNE HEURE SOUS VIDE : (A) S EN FONCTION DE L'ENERGIE INCIDENTE DES POSITONS ; (B) S (W) ..... 235



# William ASPLET

## Etude des interactions entre les défauts lacunaires et les solutés Y, O, Ti pour mieux comprendre leur rôle dans la formation des nanoparticules d'oxydes dans les aciers ODS

Cette thèse est dédiée à l'étude des interactions entre les défauts lacunaires et les solutés (Y, Ti, O) pour mieux comprendre la formation des nanoparticules d'oxyde dans les aciers ODS (Oxide Dispersion Strengthened). Ces aciers sont envisagés comme matériau de structure dans la prochaine génération de réacteurs nucléaires fission et fusion. Leurs bonnes propriétés reposent essentiellement sur une répartition homogène de nanoparticules ( $Y_xTi_yO_z$ ) de très faible taille. Cependant, l'obtention de cette répartition n'est pas encore maîtrisée et le mécanisme de formation de ces nanoparticules n'est pas encore bien défini. Des modèles théoriques montrent que la présence de lacunes pendant l'étape de broyage pourrait impacter la formation de ces nanoparticules. Cette étude fait suite à la thèse de C. He et apporte de nouveaux résultats et de nouvelles interprétations et conclusions. Des implantations avec des ions Y, Ti, O ont été réalisées afin de simuler l'étape de broyage de ces aciers ODS. Elles ont permis d'introduire des défauts et les solutés désirés dans la matrice de fer  $\alpha$ . Nous avons ensuite étudié les interactions entre les solutés et les défauts générés dans la matrice. La nature des défauts induits a été étudiée en fonction de l'ion implanté et de traitements thermiques après implantation par spectroscopie d'annihilation de positons (PAS) et corrélée avec les profils en profondeur des solutés obtenus par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS). Les caractéristiques d'annihilation de certains défauts encore inconnues ont pu être déterminées. Les mesures SIMS ont montré que le titane ne migre pas entre 100 et 450°C et que l'oxygène présente un comportement complexe de migration et de piégeage dépendant de la température et de la microstructure des matériaux. Les résultats PAS montrent que les implantations ioniques conduisent à la formation de clusters lacunaires, de complexes lacunes-solutés et de dislocations dont la proportion change en fonction de la profondeur et de la nature de l'ion implanté. Les clusters de lacunes  $V_n$  et les dislocations sont détectés au-delà du pic d'implantation avec une fraction plus importante pour les dislocations indiquant que les défauts ont pu migrer pendant l'implantation. La proportion des complexes lacunes-solutés est maximale dans la zone d'arrêt des ions. Elle est en accord avec les énergies de liaison théoriques des complexes lacunes-soluté. La nature et la distribution des défauts formés évoluent en fonction de la température de recuit. Les clusters lacunaires  $V_n$  disparaissent entre RT et 300°C alors que les dislocations sont éliminées à partir de 400°C. Des phases oxydes sont détectées pour des recuits à 500 et 550°C en lien avec la contamination en oxygène. Des défauts dont la nature est non identifiée ont été mis en évidence pour des recuits réalisés entre 300 et 400°C dans les implantations O, Y et Y+O.

**Mots-clés : Fer, implantation, défauts lacunaires, Oxygène, Yttrium, Titane, Spectroscopie d'Annihilation de Positons (PAS), Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS).**

### Experimental study of the interaction of vacancy defects with Y, O and Ti solutes to better understand their roles in the nanoparticles formation in ODS steels

This PhD thesis is dedicated to the study of interaction between vacancies and Y, Ti, O solutes for a better understanding of formation of oxide nanoparticles in ODS steel (Oxide Dispersion Strengthened). These ODS steels are considered as structural material for the next generation of fission and fusion nuclear reactors. Their good properties are induced by the fine dispersion of low size oxide nanoparticles. However, obtaining this distribution is not mastered and atomic scale clustering is not yet defined. Furthermore, it was shown by theoretical models that the presence of vacancy during mechanical alloying could affect the formation of these nanoparticles. This study follows upon on a previous study made by C.He, and bring new results, new interpretation and conclusions. Some implantations with Y, Ti, O ions with several energy have been made in order to simulate the mechanical alloying step used for ODS steel fabrication. These irradiations have induced defects and solutes into the iron matrix. Then we characterized samples using positron annihilation spectroscopy (PAS) and secondary ion mass spectrometry (SIMS). The nature of defects was studied according to nature of the implanted ion and the annealing temperature by PAS and correlated to depth profiles of solutes obtained by SIMS. Annihilation characteristics of some defects still unknown were able to be determined thanks to positron lifetime measurements. SIMS analysis showed that titanium doesn't migrate for annealing experiments between 100°C and 450°C and that oxygen show a complex behavior of migration and trapping dependent on the microstructure of the material. PAS results show that ionic implantations produce vacancy clusters, dislocations and solutes-vacancies complex. Their proportion changes as a function of depth and nature of these irradiations. Vacancy clusters and dislocations are detected deeper than the implantation peak with a higher fraction for the dislocations indicating that the defects were able to migrate during implantations. The fraction of vacancy-solutes complexes is the highest in the ion stopping zone and is in a good agreement with the theoretical binding energy of vacancies-solutes complex. The nature and the distribution of the defects evolve according to the annealing temperature. Vacancy clusters disappear between RT and 300°C while the dislocations are eliminated from 400°C. Oxide phases are detected for annealing at 500 and 550°C in relation with the oxygen contamination during these annealings. Some defects which the nature is not yet identified were highlighted for annealing between 300 and 400°C for Y, O and Y+O irradiations

**Keywords: Iron, implantation, vacancy defects, Oxygen, Yttrium, Titanium, Positron Annihilation Spectroscopy (PAS) , Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS).**



**CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux :  
Haute Température et Irradiation  
3À Rue de la Férollerie 45071 Orléans, France**

