



UNIVERSITE de CAEN / BASSE-NORMANDIE

U.F.R. de Sciences

Ecole doctorale S.I.M.E.M.

Laboratoire CRISMAT / ENSICAEN



## THÈSE

présentée par

M<sup>elle</sup>. Sandrine Miro

et soutenue le 10 décembre 2004

en vue de l'obtention du

**DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN**

Spécialité : Milieux denses et Matériaux (TH 201)

(arrêté du 25 Avril 2002)

Etude de l'endommagement et de la diffusion de  
l'hélium dans des fluoroapatites

### Membres du jury :

Directeur de thèse :

M. Francis Studer

Directeur de Recherche

CNRS, Caen

Rapporteurs :

M. Gilbert Blondiaux

Directeur de Recherche

CNRS, Orléans

M. Lionel Thomé

Directeur de Recherche

CNRS, Orsay

Examineurs :

M. Jean-Marc Costantini

Ingénieur-Chercheur

CEA

M. Dominique Grebille

Professeur

ENSICAEN

M. Denis Pelloquin

Chargé de Recherche

CNRS, Caen

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Etat de l'art</b>	
<b>I-Les déchets nucléaires</b> .....	<b>5</b>
I-1-Les différentes catégories de déchets nucléaires.....	5
I-2-La gestion des déchets nucléaires .....	7
I-3-Description des sources de rayonnement et de leurs effets.....	8
I-3-1-Sources de rayonnements.....	8
I-3-2-Dommages d'irradiation.....	8
I-3-3-Effets de l'hélium .....	9
<b>II-Irradiation des matériaux</b> .....	<b>10</b>
II-1-Théorie classique des collisions élastiques.....	10
II-1-1-Energie transmise par un ion incident à une cible : $T(\theta)$ dans le repère du laboratoire.....	10
II-1-2-Système relatif de référence.....	11
II-1-3-Introduction de la notion de section efficace .....	13
II-1-4-Pouvoir d'arrêt élastique .....	14
II-2-Pertes d'énergie par chocs nucléaires .....	15
II-2-1-Evaluation du pouvoir d'arrêt nucléaire.....	15
II-2-2-Section efficace de déplacement - Endommagement.....	16
II-2-3-Simulation Monte Carlo .....	19
II-3-Pertes d'énergie par chocs électroniques .....	20
II-3-1-Evaluation du pouvoir d'arrêt électronique.....	20
II-3-2-Terms correctifs.....	21
II-3-3-Dommages induits par excitations électroniques.....	23
II-4-Comparaison entre pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire.....	25
II-5-Modèles de création de traces latentes.....	25
II-5-1-Modèle de l'explosion coulombienne .....	26
II-5-2-Modèle de la pointe thermique .....	27
II-6-Analyse de l'endommagement .....	29
II-6-1-Détermination de la fraction endommagée.....	29
II-6-2-Exemple d'analyse.....	29
II-6-3-Techniques d'analyse de l'endommagement.....	31
<b>III-Le choix de la fluoroapatite</b> .....	<b>33</b>
III-1-Structure et substitutions possibles dans les apatites.....	33
III-1-1 Structure .....	33
III-1-2-Substitutions possibles .....	34
III-2-Propriétés remarquables des apatites.....	35
III-2-1-Stabilité en température .....	35
III-2-2-Stabilité chimique des apatites.....	36

III-2-3-Stabilité sous rayonnement radioactif.....	36
III-3-Etude des analogues naturels.....	37
III-3-1-Les britholites du môle In Ouzzal.....	37
III-3-2-Les apatites d'Oklo .....	38
IV-Endommagement et diffusion de l'hélium : Revue des travaux antérieurs...	39
IV-1-Etude de l'endommagement.....	39
IV-1-1-Détermination du rayon des traces latentes.....	39
IV-1-2-Gonflement sous irradiation.....	41
IV-1-3-Mécanismes de restauration thermiquement activées.....	42
IV-1-4-Mécanisme de restauration induite par l'ionisation .....	45
IV-2-Etude de la diffusion de l'hélium .....	46
IV-2-1-Mécanismes de diffusion .....	46
IV-2-2-Détermination de la diffusion thermique.....	47
V-Conclusions et but de l'étude .....	49

## CHAPITRE II : Techniques expérimentales et Préparation des échantillons

### PARTIE A : Techniques expérimentales..... 55

I-Microscopie électronique en transmission .....	56
I-1-Principe de la microscopie électronique en transmission .....	56
I-2-Les interactions électrons-matière .....	56
I-3-Mode diffraction et mode image.....	57
I-4-Conditions expérimentales.....	58
I-4-1-Préparation des grilles de microscopie électronique.....	58
I-4-2-Appareillage.....	59
II-Spectrométrie Raman .....	60
II-1-Principe de la spectrométrie Raman .....	60
II-2-Aspect classique.....	61
II-3-Aspect quantique .....	63
II-4-Appareillage.....	65
III-Diffraction X.....	68
III-1-Principe de la diffraction X .....	68
III-2-Détermination de l'épaisseur sondée.....	69
III-3-Méthode d'affinement sur polycristaux .....	71
III-3-1-Formalisme Rietveld .....	71
III-3-2-Programme d'affinement .....	73
III-4-Appareillage .....	74
III-4-1-Diffractomètre Philips X'Pert MRD .....	74

III-4-2-Diffractomètre texture.....	75
IV-Analyse par réaction nucléaire .....	77
IV-1-Principe de l'analyse par réactions nucléaires .....	77
IV-1-1-Bases physiques de la méthode .....	77
IV-1-2-Les différentes interactions nucléaires.....	78
IV-2-Caractéristiques de l'analyse par réaction nucléaire (NRA) .....	79
IV-2-1-Propriétés de la NRA.....	79
IV-2-2-La réaction nucléaire ${}^3\text{He}(d, p){}^4\text{He}$ .....	80
IV-3-Appareillage .....	81
IV-3-1-Accélérateur .....	82
IV-3-2-Aimant d'analyse.....	82
IV-3-3-Ligne de faisceau.....	83
IV-3-4-Enceinte d'analyse .....	83
IV-3-5-Mesure de courant.....	84
IV-3-6-Caractéristiques des installations utilisées. ....	84
<b>PARTIE B : Préparation des échantillons .....</b>	<b>86</b>
I- Monocristaux de fluoroapatite.....	87
I-1-Choix des monocristaux.....	87
I-2-Découpe des monocristaux .....	87
I-3-Polissage et recuit.....	88
I-3-1-Polissage.....	88
I-3-2-Recuit .....	88
II-Céramiques frittées d'apatite.....	89
II-1-Synthèse.....	89
II-1-1-Céramiques frittées synthétisés .....	89
II-1-2-Précurseurs.....	89
II-1-3-Mise en forme .....	90
II-1-4-Traitement thermique .....	90
II-2-Caractérisation .....	90
II-2-1-Diffraction X.....	90
II-2-2-EDS (Spectrométrie à Dispersion d'Energie) .....	93
II-2-3-MEB (Microscopie Electronique à Balayage) .....	93
II-2-4-Mesure de la porosité .....	95
III-Irradiation.....	97
III-1-Les accélérateurs .....	97
III-1-1-Le GANIL .....	97
III-1-2-Le VIVITRON.....	98
III-2-Caractéristiques des irradiations réalisées.....	100
III-2-1-Choix des ions .....	100
III-2-2-Choix des fluences.....	100
III-2-3-Détermination du parcours des ions et des pertes d'énergies .....	100
III-2-4-Dommages induits.....	101

<b>CHAPITRE III : Etude de l'endommagement des monocristaux de fluoroapatite</b>	
<b>PARTIE A : Etude des déformations par diffraction X</b> .....	<b>108</b>
I-Monocristaux analysés .....	109
II-Protocole expérimental.....	110
II-1-Choix des réflexions .....	110
II-2-Détermination des valeurs angulaires.....	111
II-3-Repérage des zones analysées .....	111
II-4-Analyse des échantillons vierges .....	113
II-4-1-Analyse parallèle à $\vec{c}$ .....	113
II-4-2-Analyse perpendiculaire à $\vec{c}$ .....	115
III-Influence de l'orientation : Irradiations avec des ions Au .....	117
III-1-Irradiation parallèle à $\vec{c}$ .....	117
III-1-1-Etude en incidence symétrique.....	119
III-1-2-Etude en incidence asymétrique de 5° .....	120
III-1-3-Mesure de la déformation .....	121
III-2- Irradiation perpendiculaire à $\vec{c}$ .....	122
III-3-Comparaison des deux orientations d'irradiation.....	127
IV-Influence de la perte d'énergie électronique.....	129
IV-1-Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions I et Kr129	
IV-2-Simulation des reculs $\alpha$ : Irradiation avec des ions C.....	134
IV-3-Comparaison des différentes irradiations.....	138
V-Discussion .....	140
<b>PARTIE B : Etude par micro-spectrométrie Raman</b> .....	<b>141</b>
I-Monocristaux analysés .....	142
II-Protocole expérimental.....	143
II-1-Le groupement $\text{PO}_4^{3-}$ .....	143
II-2-Analyse des échantillons vierges .....	144
II-3-Quantification de l'endommagement .....	146
III-Influence de l'orientation : Irradiation avec des ions Au.....	148
III-1-Position de la contribution cristalline.....	149
III-2-Position de la contribution amorphe.....	150
III-3-Largeur à mi-hauteur de la contribution cristalline .....	150
III-4-Largeur à mi-hauteur de la contribution amorphe.....	151
III-5-Fraction d'endommagement.....	152

IV-Influence de la perte d'énergie électronique.....	153
IV-1-Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions I et Kr153	
<i>IV-1-1-Position de la contribution cristalline.....</i>	<i>154</i>
<i>IV-1-2-Position de la contribution amorphe.....</i>	<i>155</i>
<i>IV-1-3-Largeur à mi-hauteur de la contribution cristalline .....</i>	<i>155</i>
<i>IV-1-4-Largeur à mi-hauteur de la contribution amorphe .....</i>	<i>156</i>
<i>IV-1-5-Fraction d'endommagement.....</i>	<i>156</i>
IV-2-Simulation des reculs $\alpha$ : Irradiation avec des ions C.....	158
V-Discussion .....	160

## **CHAPITRE IV : Etude de l'endommagement des céramiques frittées de fluoroapatite**

<b>PARTIE A : Etude par microscopie électronique en transmission.....</b>	<b>164</b>
I-Echantillons analysés.....	165
II-Protocole expérimental.....	166
II-1-Contraintes expérimentales.....	166
II-2-Mode opératoire.....	166
III-Influence de la perte d'énergie électronique: Nd <sub>6</sub> .....	167
III-1-Composition Nd <sub>6</sub> irradiée 10 <sup>11</sup> Kr.cm <sup>-2</sup> .....	167
<i>III-1-1-Détermination de la fluence d'irradiation .....</i>	<i>167</i>
<i>III-1-2-Morphologie de la trace.....</i>	<i>167</i>
<i>III-1-3-Détermination du diamètre des traces latentes.....</i>	<i>168</i>
<i>III-1-4-Phénomène de recristallisation et de réendommagement.....</i>	<i>169</i>
III-2-Composition Nd <sub>6</sub> irradiée 10 <sup>12</sup> Kr.cm <sup>-2</sup> .....	171
III-3-Composition Nd <sub>6</sub> irradiée 10 <sup>11</sup> Xe.cm <sup>-2</sup> .....	171
IV-Influence de la composition.....	173
IV-1-Composition Nd <sub>0</sub> irradiée 10 <sup>11</sup> Kr.cm <sup>-2</sup> .....	173
IV-2- Composition Nd <sub>0</sub> irradiée 10 <sup>11</sup> Xe.cm <sup>-2</sup> .....	175
IV-3- Composition Nd <sub>0</sub> irradiée 10 <sup>11</sup> Pb.cm <sup>-2</sup> .....	176
V-Discussion .....	178
<b>PARTIE B : Etude par diffraction X.....</b>	<b>180</b>
I-Céramiques frittées analysées.....	181
II-Protocole expérimental.....	182
II-1-Calibration de l'instrument.....	182
II-2-Exemple de spectres obtenus par analyse combinée .....	183
<i>II-2-1-Echantillon Nd<sub>0</sub> vierge .....</i>	<i>183</i>
<i>II-2-2-Echantillons Nd<sub>0</sub> irradiés avec des ions Kr.....</i>	<i>185</i>

III-Influence de la perte d'énergie électronique : Nd <sub>0</sub> .....	187
III-1- Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions Kr et I187	
<i>III-1-1- Irradiation avec des ions Kr</i> .....	187
<i>III-1-2-Irradiation avec des ions I</i> .....	191
III-2- Irradiation à forte perte d'énergie électronique: Irradiation avec des ions Au	
.....	193
IV-Influence de la composition.....	196
IV-1-Composition Nd <sub>1</sub> .....	196
<i>IV-1-1-Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions I et Kr</i>	197
<i>IV-1-2-Irradiation à forte perte d'énergie électronique : Irradiation avec des ions Au</i>	
.....	202
IV-2-Composition Nd <sub>6</sub> .....	203
<i>IV-2-1-Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions I</i> .....	203
<i>IV-2-2-Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions Au</i> .....	207
V-Discussion .....	210
<b>PARTIE C : Etude par micro-spectrométrie Raman</b> .....	<b>211</b>
I-Céramiques frittées analysées.....	212
II-Protocole expérimental.....	213
II-1-Analyse des échantillons vierges .....	213
II-2-Quantification de l'endommagement .....	215
III-Influence de la perte d'énergie électronique.....	217
III-1-Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions Kr et I217	
<i>III-1-1-Irradiation avec des ions Kr</i> .....	217
<i>III-1-2-Irradiation avec des ions I</i> .....	220
III-2-Irradiation à forte perte d'énergie électronique: Irradiation avec des ions Au	
.....	222
III-3-Simulation des reculs α : Irradiation avec des ions C .....	225
IV-Influence de la composition.....	227
V-Discussion .....	233

## CHAPITRE V : Diffusion de l'hélium

<b>PARTIE A : Profil d'implantation</b> .....	<b>236</b>
I- Préparation des échantillons .....	237
II-Acquisitions des données .....	238
II-1-Etude avec un millifaisceau .....	238
II-2-Etude avec un microfaisceau .....	240

III-Traitement des données .....	246
III-1-Elaboration du modèle.....	246
III-2-Code de calcul AGEING.....	247
IV-Analyse des résultats .....	249
<b>PARTIE B : Diffusion thermique.....</b>	<b>251</b>
I-Préparation des échantillons .....	252
II-Acquisitions des données .....	253
III-Traitement des données .....	254
III-1-Modèle utilisé.....	254
III-2- Utilisation du code de calcul AGEING.....	254
IV-Analyse des résultats .....	255
<b>PARTIE C : Diffusion sous irradiation.....</b>	<b>259</b>
I-Préparation des échantillons .....	260
II-Acquisitions des données .....	261
II-1-Etude avec un millifaisceau .....	261
II-2-Etude avec un microfaisceau .....	263
III-Traitement des données .....	268
III-1-Elaboration du nouveau modèle .....	268
III-2-Code de calcul AGEING 2 .....	269
IV-Analyse des résultats .....	270
IV-1-Validation du nouveau modèle.....	270
IV-2-Résultats obtenus.....	271
V-Discussion .....	274
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>277</b>

# Introduction générale

# Introduction générale

Pour poursuivre son développement et continuer à utiliser l'énergie nucléaire, l'industrie nucléaire doit satisfaire à des objectifs fondamentaux, comme l'étude et le développement des solutions techniques efficaces et sûres pour gérer les déchets radioactifs. Il s'agit de réduire leur quantité et leur nocivité, les conditionner, les entreposer ou les stocker en profondeur. Les recherches dans ce domaine s'inscrivent dans le cadre de la loi 91-1381, adoptée le 30 Décembre 1991. Cette loi, aussi connue sous le nom de "loi Bataille", prévoit un important programme de recherches comportant 3 axes : 1) la séparation et la transmutation 2) le stockage en formation géologique profonde des déchets de "haute activité et à vie longue" 3) le conditionnement de ces déchets et leur entreposage qui peut être aussi de longue durée. Cette loi fixe un moratoire de quinze ans pour établir un bilan des recherches.

Pour répondre aux exigences de l'axe 3 de cette loi, une démarche scientifique a été mise en œuvre pour développer de nouvelles céramiques spécifiques capables de confiner des déchets radioactifs de haute activité pour des durées comparables au temps d'extinction de leur radioactivité. Actuellement, ces déchets de haute activité sont incorporés dans des verres borosilicatés. Par son caractère amorphe, le verre accepte bien la diversité des éléments présents dans le combustible usé. Les atomes sont incorporés dans le verre en formant des liaisons avec les principaux constituants. Ce matériau est bien adapté pour le conditionnement d'éléments à vie courte comme certains produits de fission. En revanche, pour le conditionnement d'éléments à vie longue comme certains actinides, la relative solubilité de cette matrice peut poser des problèmes. C'est pourquoi le conditionnement spécifique a été envisagé.

Une fois extraits du flux général des déchets sous forme de produits purs et en petites quantités, les radionucléides à vie longue (actinides mineurs, iode et césium) peuvent bénéficier de ce conditionnement spécifique. Ainsi, les matrices de stockage doivent être capables d'incorporer dans leur structure les radionucléides et doivent résister aux agressions internes et externes pour éviter les risques liés à la dispersion des radionucléides dans la biosphère. Les agressions internes proviennent des sources de rayonnement qui sont principalement la radioactivité  $\beta^-$  émise par les produits de fission, la radioactivité  $\alpha$  principal mode de désintégration des radionucléides, sans oublier une plus faible contribution des fragments de fission qui résulte de la fission spontanée des radionucléides. Les effets de ces sources de rayonnement sont principalement l'amorphisation (changement de phase cristal-amorphe) et la production de défauts d'irradiation induit par le noyau de recul  $\alpha$  et les fragments de fission. Ces phénomènes d'amorphisation s'accompagnent toujours de contraintes mécaniques qui peuvent aussi produire un endommagement mécanique des matrices de stockage. A ces phénomènes, il faut ajouter les phénomènes liés à l'accumulation des noyaux d'hélium provenant de la désintégration  $\alpha$ . Cette accumulation peut aussi conduire à un endommagement mécanique du matériau : gonflement, fragmentation des grains de la céramique, polygonisation... Un Groupement de Recherches (GdR Nomade) comprenant des laboratoires du CEA et du CNRS a été mis en place afin de coordonner ces études au plan fondamental.

Dans le cadre de l'étude des matrices de confinement des radionucléides séparés, les apatites présentent un très grand intérêt. En effet, des observations géologiques ont montré qu'elles possèdent de remarquables propriétés. Leur structure permet d'incorporer de nombreux éléments chimiques. De ce fait, plusieurs formulations chimiques peuvent être définies pour conditionner l'iode, le césium et les actinides mineurs trivalents. De plus, les apatites présentent une grande stabilité thermique et chimique dans les conditions géologiques d'un stockage. Enfin, l'étude des apatites naturelles a mis en évidence leur grande stabilité en milieu radioactif. Ainsi, certaines apatites naturelles, ayant inclus dans leur structure de nombreux radionucléides, ont été retrouvées ayant reçu une dose d'amorphisation de deux à trois fois la dose nécessaire à l'amorphisation sans pour autant être dans un état métamicté (optiquement isotropes et amorphes aux rayons X). Un phénomène d'auto-guérison semble avoir opéré. L'étude de ces analogues naturels a aussi montré que la fluoroapatite présentant les meilleures caractéristiques est la fluoroapatite monosilicatée.

Les études recensées dans la littérature, réalisées dans l'objectif d'un stockage des radionucléides dans les fluoroapatites sont nombreuses mais ne concernent que peu de compositions différentes. Néanmoins, ces études ont permis de mettre en évidence le recuit des défauts nucléaires sous faisceau électronique [i, ii] et sous particules  $\alpha$  [iii, iv] et l'influence de la composition chimique sur ces phénomènes. De plus, l'influence de l'orientation cristalline sur l'endommagement a été mise en évidence [v]. Enfin, des études ont permis de déterminer les mécanismes de diffusion de l'hélium et l'énergie d'activation et le coefficient de diffusion associé [vi, vii, viii]. En revanche, aucune analyse systématique n'a permis de coupler l'étude de l'influence de l'orientation cristalline, de la perte d'énergie électronique, et de la composition chimique sur l'endommagement et sur la diffusion de l'hélium.

Pour cela, notre objectif a été d'étudier d'une part, l'influence de l'orientation cristalline et de la perte d'énergie électronique sur les phénomènes d'endommagement (amorphisation et contrainte) dans des monocristaux naturels de fluoroapatite et l'influence de la perte d'énergie électronique et de la composition sur des céramiques frittées de fluoroapatite. D'autre part, nous avons étudié la diffusion thermique et sous irradiation de l'hélium, en fonction de la perte d'énergie électronique et de la composition chimique. Notons que les pertes d'énergies électroniques choisies permettent non seulement de simuler les reculs  $\alpha$  et les produits de fission mais aussi de réaliser une étude plus fondamentale à fortes pertes d'énergie électronique.

Dans le chapitre I, nous rappelons les problèmes liés au stockage des déchets nucléaires. Ces problèmes nous conduisent à rappeler les notions générales sur l'irradiation des matériaux. Ensuite, une description de la structure, des propriétés remarquables des apatites ainsi qu'un rappel des études réalisées sur les analogues naturels permettent de comprendre les éléments qui ont conduit au choix de la fluoroapatite comme matrice possible. Ce chapitre s'achève par une présentation des travaux antérieurs concernant l'étude de l'endommagement et la diffusion de l'hélium, principalement dans des fluoroapatites.

La première partie du chapitre II est consacrée aux rappels théoriques et à la mise en œuvre des techniques expérimentales utilisées lors de ce travail. La deuxième partie de ce chapitre présente les méthodes utilisées lors de la préparation des monocristaux naturels de fluoroapatite et des céramiques frittées de fluoroapatite ainsi que l'ensemble des caractérisations qui ont été effectuées sur ces céramiques frittées. A la fin de ce chapitre sont présentées les conditions et les caractéristiques des différentes irradiations réalisées.

Le chapitre III présente l'étude de l'endommagement des monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango, en fonction de l'orientation cristalline et de la perte d'énergie électronique. Cette étude commence par une analyse des déformations induites par l'irradiation par diffraction des rayons X. Elle est complétée par une analyse en micro-spectrométrie Raman, qui permet d'étudier l'influence de la perte d'énergie électronique et de l'orientation cristalline sur la fraction d'endommagement.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de l'endommagement des céramiques frittées de fluoroapatite, en fonction de la composition chimique et de la perte d'énergie électronique. Après l'étude des traces latentes, en microscopie électronique en transmission, créées par l'irradiation aux ions lourds, ce chapitre présente les études réalisées en diffraction des rayons X, permettant d'en déduire la fraction d'endommagement et les déformations induites par l'irradiation. Cette étude est complétée par une analyse en micro-spectrométrie Raman qui donne accès notamment à la détermination de la fraction d'endommagement.

Enfin, le chapitre V aborde l'étude de la diffusion de l'hélium dans des céramiques frittées de fluoroapatite. Dans la première partie de ce chapitre, le profil d'implantation est caractérisé. La deuxième partie de ce chapitre présente l'étude réalisée sur la diffusion thermique de l'hélium dans ces céramiques. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la diffusion de l'hélium sous irradiation dans ces mêmes céramiques frittées de fluoroapatite.

[1] A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, 1996, *MRS Proceedings* 439.

- [<sup>1</sup>] A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, 1998, *J. Mater. Res.* **12**, N°7, PP.1816-1827.
- [<sup>1</sup>] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1997, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B132**, PP. 447-451.
- [<sup>1</sup>] S. Soulet, 2000, "Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique", *Thèse de l'Université d'Orsay*, PP. 143.
- [<sup>1</sup>] T. A. Paul, P. G. Fitzgerald, 1992, "Transmission microscopic investigation of fission tracks in fluorapatite", *American Mineralogist* **77**, PP. 336-344.
- [<sup>1</sup>] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1998, "Exfoliation and diffusion following helium ion implantation in fluoroapatite: implications for radiochronology and radioactive waste disposal," *Appl. Geochem.* **13**, PP. 707-714.
- [<sup>1</sup>] S. Soulet, 2000, "Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique", *Thèse de l'Université d'Orsay*, PP. 143.
- [<sup>1</sup>] J-M. Costantini, P. Trocelier, J. Haussy, J-J. Grob, 2002, "Nuclear reaction analysis of helium diffusion in britholite", *Nucl. Instr. Meth.* **B195**, PP. 400-407.

# Chapitre I : Etat de l'art



# I-Les déchets nucléaires

Selon la définition de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), est considéré comme déchet radioactif « toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radionucléides en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes considèrent comme admissibles dans des matériaux propres à une utilisation sans contrôle ». Pratiquement, cette matière doit être conditionnée de telle façon que les radionucléides qu'elle contient restent confinés jusqu'à ce que leur radioactivité passe en-dessous d'une valeur limite autorisée. Les déchets nucléaires proviennent de tous les établissements utilisant des matériaux radioactifs, que ce soit dans le domaine de la recherche, de la santé, de l'agriculture ou de l'industrie. Mais la majeure partie des déchets radioactifs (85 %) est d'origine électronucléaire. Actuellement en France, les réacteurs en fonctionnement sont des Réacteurs à Eau sous Pression (REP) qui utilisent pour leur fonctionnement deux types de combustibles : l'UOX, un oxyde d'uranium ( $UO_2$ ) enrichi par un procédé physique en son isotope fissile, l'uranium 235 et le MOX, à base d'oxyde d'uranium ( $UO_2$ ) appauvri et d'oxyde de plutonium ( $PuO_2$ ) issu du retraitement.

## I-1-Les différentes catégories de déchets nucléaires

En France, les déchets nucléaires ont été classés en trois catégories suivant la durée de vie des radionucléides, les constituants et leur degré de nuisance. La durée de vie des radionucléides est caractérisée par leur période de décroissance radioactive, qui indique le temps nécessaire pour que la moitié des radionucléides présents initialement se soient désintégrés. Les déchets nucléaires sont dits à vie longue lorsque leur période de décroissance radioactive dépasse 30 ans et à vie courte dans le cas contraire. Leur degré de nuisance dépend de leur activité, du type de rayonnement,  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ , et du dégagement thermique.

**Les déchets de catégorie A** sont des déchets à *vie courte* de *faible* et de *moyenne activité* ; ils représentent 89 % du volume des déchets radioactifs en France.

- Rayonnement : Ces déchets renferment principalement des radioéléments émetteurs de rayonnement  $\beta$  et  $\gamma$ .
- Origine : Ils proviennent des installations nucléaires, des laboratoires de recherche et des utilisateurs médicaux et industriels de radioéléments.
- Objet : Il s'agit de gants, de filtres, de résines, etc.
- Emplacement : Ils sont stockés en France sur un site de stockage de surface, ceux-ci pouvant être banalisés après une période de surveillance de 300 ans.

**Les déchets de catégorie B** sont des déchets à *vie longue* de *faible* et de *moyenne activité* ; ils représentent 10 % du volume des déchets.

- Rayonnement : Ces déchets contiennent en quantités significatives des radioéléments, généralement des actinides, émetteurs de rayonnement  $\alpha$ .
- Origine : Ils proviennent principalement des usines du cycle du combustible (fabrication, retraitement) et des centres de recherche CEA (Commissariat à l'Energie Atomique).
- Objet : Il s'agit des restes de structures ayant contenu du combustible nucléaire et des déchets solides technologiques de nature diverses, ainsi que des boues issues des stations de traitement des effluents.

- Emplacement : Stabilisés au sein de matrices en bitume, solution aux utilisations de plus en plus limitées, ou à base de ciment, ils font actuellement l'objet d'un entreposage intermédiaire et provisoire dans l'attente d'un exutoire.

**Les déchets de catégorie C** sont des déchets à *vie longue* de *haute activité*, accompagnés d'un fort dégagement de chaleur ; ils représentent 1 % du volume des déchets radioactifs.

- Rayonnement : Ces déchets contiennent des radioéléments émetteurs  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .
- Origine : Ils proviennent du retraitement des combustibles usés issus des centrales nucléaires.
- Objet : Ils sont essentiellement constitués de solutions de produits de fission et d'actinides mineurs. Les caractéristiques de ces déchets à vie longue présents dans un combustible usé à l'oxyde d'uranium (UOX) déchargé à 33 GW.j/t sont récapitulées dans le tableau I-1 [ix].
- Emplacement : Actuellement vitrifiés, ces déchets de haute activité font l'objet d'un entreposage intermédiaire et provisoire dans des installations appropriées, comme les déchets B.

Nature	Elément	Isotope	Période (ans)	Masse (g/t)	Teneur isotopique (%)
Actinides mineurs	Np	237	2 140 000	430	100
		241	432	220	67
	Am	243	7 380	100	31
		243	28,5	0,3	1
	Cm	244	18,1	24	94
		245	8 530	1	5
Produits de fission	Se	79	65 000	4,7	9
	Zr	93	1 500 000	710	20
	Tc	99	210 000	810	100
	Pd	107	6 500 000	200	16
	Sn	126	100 000	20	40
	I	129	15 700 000	170	81
	Cs	135	2 300 000	360	10

Tableau I-1 : Inventaire des principaux éléments à vie longue présents dans un combustible usé à l'oxyde d'uranium (UOX) déchargé à 33 GW.j/t [1].

Notons que ces déchets C ne représentent qu'une faible part de la masse du combustible à base d'UOX (environ 4 %), le reste est constitué d'actinides majeurs qui peuvent être rapidement recyclés. Les actinides majeurs se distinguent par le caractère fissile de certains de leurs isotopes comme l'uranium 235 et le plutonium 239 et la possibilité d'absorber un neutron conduisant à la production d'un nouveau noyau fissile. C'est le cas de l'uranium 238, qui après capture d'un neutron donne naissance au plutonium 239, élément fissile. Le plutonium est aujourd'hui recyclable sous forme de combustible MOX dans une partie du parc (une vingtaine de réacteurs actuellement). L'uranium résiduel peut être pour sa part ré-enrichi et recyclé en lieu et place de l'uranium minier.

## I-2-La gestion des déchets nucléaires

Des difficultés rencontrées à trouver un site pour l'implantation éventuelle d'un centre de stockage de déchets nucléaires de haute activité et à vie longue (déchets B et C) est née la loi 91-1381 du 30 décembre 1991 (aussi connue sous le nom « loi Bataille », du nom de son rapporteur). Cette loi est assortie d'un moratoire de quinze ans sur toute décision sur le devenir à long terme de ces déchets et prévoit pendant cette période un programme de recherche portant sur trois axes :

L'axe 1 porte sur la recherche de solutions permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets ; cet axe a été confié au CEA.

L'axe 2 concerne l'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans des formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains ; il est piloté par l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs).

L'axe 3 porte sur l'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets ; il est également piloté par le CEA.

Dans le cadre de l'axe 3 de la loi de 1991, une démarche scientifique a été mise en œuvre pour développer de nouvelles matrices de confinement des radionucléides séparés, tels que des produits de fission (I, Cs), des actinides mineurs (Np, Am, Cm,) et éventuellement le plutonium Pu [x]. Les principaux critères qui président au choix des nouveaux matériaux qui pourraient être retenus sont [2] : la facilité d'élaboration des phases solides considérées par fusion ou frittage ; la solubilité des actinides et des produits de fission dans ces structures cristallines ; la stabilité chimique et thermique ; la résistance à la corrosion aqueuse ; la stabilité sous les divers rayonnements émis. En se basant sur des analogues naturels et des études en laboratoire, plusieurs types de céramiques oxydes de compositions complexes pouvant accommoder des radionucléides dans leur structure cristalline ont été retenues, dont principalement [2] : la hollandite et l'apatite pour le conditionnement du césium ; l'iodosodalite et l'apatite pour l'iode ; la zirconolite, la titanite, la monazite, l'apatite, et le diphosphate de thorium pour les actinides. Les caractéristiques de ces matériaux sont également à mettre en face des problèmes identifiés lors de leur utilisation par le projet sur le comportement à long terme des colis, c'est-à-dire les risques liés à la dispersion des radionucléides et à l'intégrité des conteneurs [xi]. Pour ce qui concerne la matrice, il est important de se préoccuper des problèmes de diffusion thermiquement activée et athermique, de fracturation, de changements de phase, d'amorphisation et de recristallisation du matériau, et de la dégradation des propriétés thermiques dans la gamme de température entre -20 °C et +200 °C (+500 °C en conditions accidentelles). L'existence de seuils critiques de température pouvant conduire à ces phénomènes est considérée comme une donnée importante devant intervenir dans la recherche et le développement de ces matériaux. Pour ce qui concerne les conteneurs, on retiendra les problèmes de gonflement dû à l'émission de gaz, aux défauts d'irradiation, aux changements de phases et à la dilatation différentielle.

Tous ces aspects concernent la physico-chimie des matériaux. Le rôle des défauts d'irradiation sur les processus de diffusion des radionucléides et des gaz comme l'hélium présents dans la matrice de confinement, et les modifications et réparations de la structure sous auto-irradiation doivent être examinés attentivement.

## **I-3-Description des sources de rayonnement et de leurs effets**

### **I-3-1-Sources de rayonnements**

Les principales sources de rayonnement dans les colis de déchets radioactifs sont la radioactivité  $\beta^-$  émise par les produits de fission, la radioactivité  $\alpha$  principal mode de désintégration des actinides mineurs, sans oublier une plus faible contribution des fragments de fission, qui résultent de la fission spontanée des actinides et des réactions ( $\alpha, n$ ) [3]. La radioactivité  $\beta^-$  s'accompagne d'émission d'électrons énergétiques ( $\leq 3,5$  MeV) et de rayons  $\gamma$ . Des noyaux de recul (dits « reculs  $\beta$  ou  $\gamma$  ») de basse énergie ( $\leq 1$  keV) sont aussi produits. Pour la radioactivité  $\alpha$ , des particules  $\alpha$  de 4,5 à 5,8 MeV, des noyaux de reculs (dits « reculs  $\alpha$  »), des ions de masse  $\approx 240$  u.m.a de 70 à 100 keV, et des rayons  $\gamma$  sont émis. Pour être complet, il faut ajouter à cela une plus faible contribution des fragments de fission, ions de masse  $\approx 100$  u.m.a et de haute énergie ( $\approx 100$  MeV).

## I-3-2-Dommages d'irradiation

Les dommages produits dans la matrice-hôte contenant les radionucléides proviennent principalement des effets d'irradiation par des particules chargées, ions et électrons dans des gammes d'énergie étendues. Il est bien connu que ces particules chargées dissipent leur énergie dans la cible principalement suivant deux mécanismes [xii] :

- par chocs électroniques qui sont des collisions inélastiques entre le projectile incident et les électrons de la cible, conduisant à des effets d'ionisation et d'excitations électroniques,
- par chocs nucléaires qui sont des collisions élastiques entre le projectile incident et les noyaux de la cible, conduisant à des effets balistiques en cascade.

Dans le cas des émetteurs  $\alpha$ , il y a donc un mélange de deux types d'effets à considérer : les processus électroniques et nucléaires. En effet, dans une céramique oxyde, la particule  $\alpha$  dépose principalement son énergie par des chocs électroniques en créant des défauts ponctuels et des agrégats de défauts ponctuels, sur un parcours projeté de 15 à 20  $\mu\text{m}$ , puis par des chocs nucléaires dans la zone d'arrêt. Le noyau de recul  $\alpha$  dépose principalement son énergie par des chocs nucléaires, sur un parcours projeté de 30 à 40 nm. Dans le cas des émetteurs  $\beta$ , il y a aussi un mélange de processus nucléaires dus aux électrons, et de processus électroniques, dus aux électrons et aux photons, mais avec une bien moins grande densité d'excitations que dans le cas des ions. Des défauts ponctuels isolés sont produits par les collisions élastiques dues aux électrons, à la différence des cascades de déplacement, dues aux ions de reculs  $\alpha$ . Les processus nucléaires dus aux reculs  $\beta$  ou  $\gamma$  peuvent être considérés comme négligeables, compte tenu de leurs faibles énergies cinétiques [xiii]. Les fragments de fission produisent aussi des dommages, appelés traces «latentes», lors de chocs électroniques le long de leur parcours d'environ 10  $\mu\text{m}$ , ainsi que des cascades de déplacements dans leur zone d'arrêt. Notons que les traces «latentes» sont des zones endommagées le long du parcours des ions qui ne sont pas observables par microscopie optique.

Le tableau I-2 récapitule les effets d'endommagement attendus dans une matrice de confinement des radionucléides:

Sources radioactives	Rayonnements émis	Processus dominant	Dommages principaux
$\alpha$	Particules $\alpha$ ( $< 6 \text{ MeV}$ )	Electronique+nucléaire	Défauts ponctuels et agrégats de défauts ponctuels
	Reculs $\alpha$ ( $\leq 100 \text{ keV}$ )	Electronique	Cascades de déplacements
$\beta$	Electrons ( $\leq 3,5 \text{ MeV}$ )	Electronique+nucléaire	Défauts ponctuels isolés
	Reculs $\beta$ ou $\gamma$ ( $\leq 1 \text{ keV}$ )	Nucléaire (négligeable)	Cascades de déplacements
	Photons X et $\gamma$	Electronique	Centres paramagnétiques (centres F,...)
Fission	Fragments de fission. ( $\approx 100 \text{ MeV}$ )	Electronique+nucléaire	Traces latentes
	Neutrons rapides	Nucléaire	Cascades de déplacements

Tableau I-2 : Principaux dommages induits dans une matrice de confinement des radionucléides.

## I-3-3-Effets de l'hélium

Il ne faut pas oublier les phénomènes liés à l'accumulation de gaz, comme l'hélium ( $^4\text{He}$ ) provenant de la désintégration  $\alpha$ , qui peut aussi conduire à un endommagement mécanique du matériau : gonflement, fragmentation des grains de la céramique ou polygonisation, fragilisation etc., comme dans le cas des gaz de fission (Xe, Kr) dans l' $\text{UO}_2$  (« effet rim »). Dans le cas des métaux et des semi-

conducteurs, il a été établi que la migration et la coalescence en bulles de l'hélium est en général contrôlée par les amas de lacunes et les défauts étendus en présence, à une température et une concentration d'hélium données [xiv]. Dans le cas des matrices de confinement des actinides, pour des temps de vieillissement longs, la concentration d'hélium peut atteindre des valeurs très significatives (> 1 at. %) [5]. Malheureusement, les données sur la migration de l'hélium sont largement inconnues dans les céramiques considérées, à l'inverse des métaux de transition qui ont été dans l'ensemble bien étudiés de ce point de vue [6].

Les matrices de confinement à élaborer dans le cadre de l'axe 3 de la loi de 1991 sont très sensibles au phénomène d'accumulation de gaz, mais aussi aux dommages induits par les effets d'irradiation. C'est pourquoi, il nous a paru important de consacrer le paragraphe suivant aux notions générales sur l'irradiation des matériaux. Ayant orienté notre étude uniquement sur les effets dus à la radioactivité  $\alpha$  et à la contribution des fragments de fission, seul le cas de l'interaction ion-matière est traité.

## **II-Irradiation des matériaux**

L'interaction ion-matière transforme le matériau. Il est important d'en prévoir les conséquences pour la cible. Pour cela, il faut savoir comment se fait le transfert d'énergie vers les constituants de la cible et comment il donne naissance aux défauts.

Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe I, la particule chargée, en l'occurrence ici l'ion, perd son énergie par chocs électroniques (collisions inélastiques) ou par chocs nucléaires (collisions élastiques). Dans le domaine des basses vitesses, les chocs nucléaires dominent tandis qu'aux grandes vitesses, le ralentissement est gouverné par les chocs électroniques. Ainsi, un projectile rapide au début de son parcours subira successivement un ralentissement dû aux collisions inélastiques au début de son parcours puis un ralentissement dû aux collisions élastiques en fin de parcours.

Dans ce paragraphe, nous décrirons ces deux mécanismes et les dommages qu'ils induisent.

### **II-1-Théorie classique des collisions élastiques**

Dans l'étude de l'endommagement, il est primordial de déterminer l'énergie transférée au noyau-cible  $T$  et de la comparer à l'énergie de seuil de déplacement atomique  $T_d$ .

#### **II-1-1-Energie transmise par un ion incident à une cible : $T(\theta)$ dans le repère du laboratoire**

Lors d'une collision élastique, il y a conservation de l'énergie et conservation de l'impulsion totale. Pour simplifier les calculs de collision élastique, on utilise un système de coordonnées dont l'origine est le centre de masse des particules en collision. On appelle ce système de coordonnées, le système du centre de masse. Le mouvement des particules dans le système du centre de masse peut toujours être transposé dans le système du laboratoire en remarquant que le système du centre de masse se déplace dans le système du laboratoire à une vitesse uniforme  $\vec{v}_c$  qui est celle du centre de masse dans le système du laboratoire.

Pour un projectile (1) de masse  $M_1$ , d'énergie  $E_1$  et de vitesse  $\vec{v}_1$  arrivant sur une cible (2) de masse  $M_2$  et de vitesse  $\vec{v}_2$  supposée initialement au repos (figure II-1), l'énergie  $T$  communiquée à la cible s'écrit :

$$T = T_{\max} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad [\text{II-1}]$$

$$\text{avec } T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_1 \quad ; \quad \text{tg } \theta_1 = \frac{\sin \theta}{\cos \theta + \frac{M_1}{M_2}} \quad ; \quad \theta_2 = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2}$$

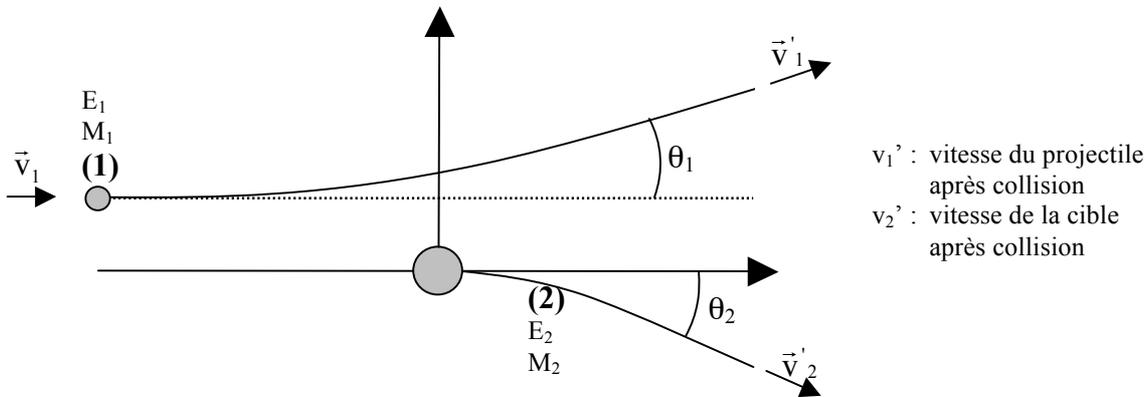


Figure II-1 : Interaction entre deux particules dans le repère du laboratoire.

$\theta$  est l'angle de diffusion dans le centre de masse et  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont respectivement les angles de diffusion du projectile et de la cible dans le repère du laboratoire (figure II-2).

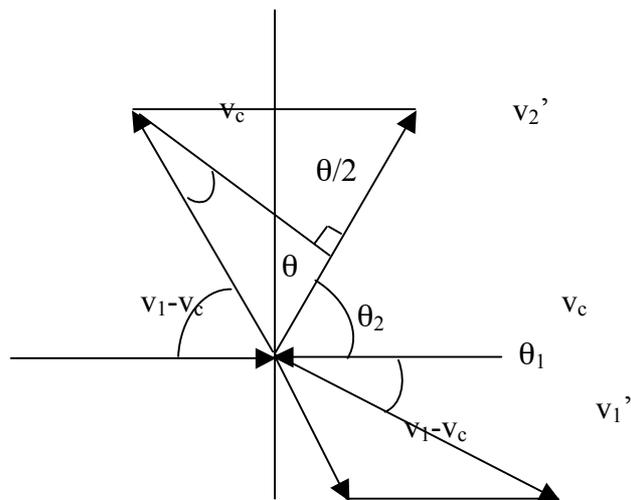


Figure II-2 : Correspondances entre le repère du centre de masse et le repère du laboratoire.

### II-1-2-Système relatif de référence

Dans ce repère relatif, le mouvement est ramené au mouvement d'une particule (1) de masse réduite  $\mu = \frac{M_1M_2}{M_1 + M_2}$  et de vitesse  $\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$  se déplaçant dans le champ central d'une particule (2) (figure II-3).

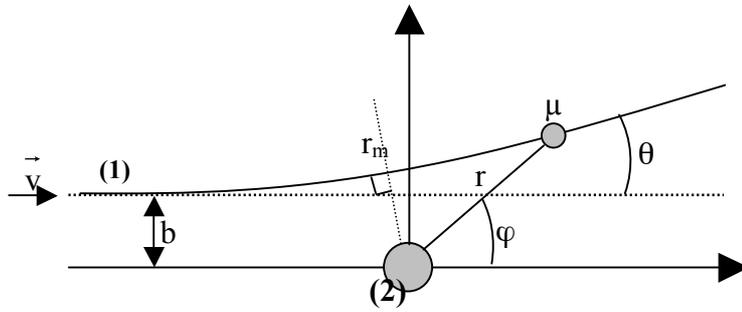


Figure II-3 : Interaction entre deux particules dans le repère relatif.

Les équations décrivant la conservation de l'énergie cinétique  $E_r$  et du moment angulaire, permettent de trouver l'équation du mouvement de la particule :

$$\frac{dr}{dt} = \pm v \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_r} - \frac{b^2}{r^2}} \quad [\text{II-2}]$$

où  $E_r = E_1 \frac{M_2}{M_1 + M_2}$ ,  $b$  le paramètre d'impact,  $r$  la distance entre les deux particules et  $V(r)$  le potentiel d'interaction.

De cette équation nous pouvons tirer deux grandeurs importantes qui sont la distance minimale d'approche  $r_m$  entre les deux particules qui est obtenue lorsque  $\frac{dr}{dt} = 0$ ,

$$1 - \frac{V(r_m)}{E_r} - \frac{b^2}{r_m^2} = 0 \quad [\text{II-3}]$$

et l'angle de diffusion  $\theta$  qui est égal à  $\pi - 2 \int_{r_m}^{\infty} d\varphi$ , d'où l'intégrale de diffusion :

$$\theta = \pi - 2 \int_{r_m}^{\infty} \frac{b dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{V(r)}{E_r} - \frac{b^2}{r^2}}} \quad [\text{II-4}]$$

La grandeur  $r_m$  est une grandeur importante car sa comparaison avec les grandeurs caractéristiques des particules déterminera les conditions de la collision.

## II-1-3-Introduction de la notion de section efficace

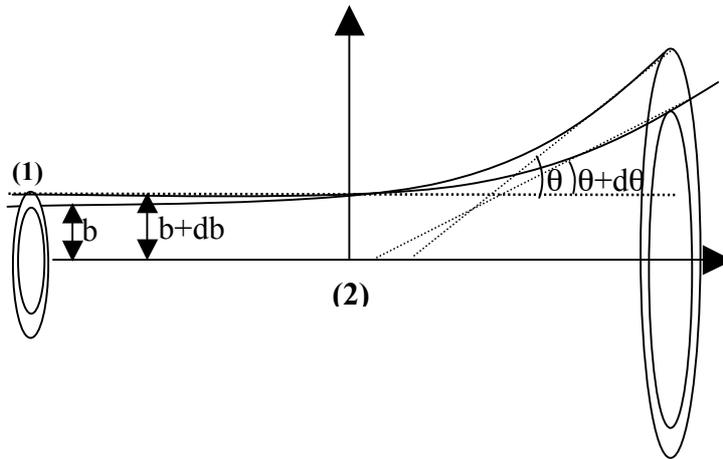


Figure II-4 : Caractérisation classique de l'interaction entre deux corps en fonction du paramètre d'impact  $b$ , de l'angle de diffusion  $\theta$ .

Soit  $\phi$  le flux homogène d'ions-projectiles ( $\phi$  en ions.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>). Le nombre de particules (par unité de temps) qui passe à une distance  $b$  à  $db$  près du noyau cible s'écrit :  $\phi \times 2\pi b db$ . Le nombre de particules (par unité de temps) diffusées dans l'angle solide  $d\Omega$  est par définition :  $\phi \times \sigma(\theta) d\Omega$  avec  $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$  et  $\sigma(\theta)$  la section efficace différentielle pour la diffusion dans la direction  $\theta$ , qui est la densité de probabilité pour qu'une particule soit diffusée dans la direction  $\theta$ .

La conservation du nombre de particules permet d'écrire :  $\phi \times 2\pi b db = \phi \times \sigma(\theta) d\Omega$ . Donc,  $\sigma(\theta)$  s'écrit :  $\sigma(\theta) = \frac{b}{\sin\theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right|$ .

De la section efficace différentielle, on peut déduire d'autres quantités qui seront plus utilisées dans les expériences d'irradiation, par exemple, la section efficace différentielle en énergie qui représente la probabilité de transférer à la cible une énergie  $T$  à  $dT$  près :  $d\sigma(E_1, T) = \sigma(\theta) 2\pi \sin\theta d\theta$ . Comme  $dT = \frac{1}{2} T_{\max} \sin\theta d\theta$  on obtient la relation :

$$d\sigma(E_1, T) = \sigma(\theta) \frac{4\pi}{T_{\max}} dT \quad [\text{II-5}]$$

Tous ces développements sont complètement généraux car ils ne font pas intervenir le type de potentiel d'interaction entre les particules. Ce potentiel d'interaction s'exprime de façons différentes suivant le modèle que l'on considère : modèle des sphères dures, coulombien ou coulombien écranté. Ici, nous avons choisi de nous placer dans le modèle de Rutherford dont le potentiel coulombien s'écrit :

$V(r) = \frac{Q_1 Q_2}{r}$  avec  $Q_1$  la charge de la particule projectile de masse  $M_1$ , d'énergie  $E_1$  et  $Q_2$  la charge de la cible de masse  $M_2$ , supposée initialement au repos.

L'intégrale de diffusion  $\sigma(\theta)$  a alors une solution analytique :  $b = \frac{Q_1 Q_2}{2E_1 \tan^2(\frac{\theta}{2})}$

Or,  $d\sigma(E_1, T) = \sigma(\theta) \frac{4\pi}{T_{\max}} dT$  et  $T = T_{\max} \sin^2 \frac{\theta}{2}$

Ce qui va nous permettre d'en déduire immédiatement une expression pour la section efficace différentielle énergétique calculée par Rutherford [xv]:

$$d\sigma(E_1, T) = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{\pi M_1}{M_2} \frac{(Q_1 Q_2)^2}{E_1 T^2} dT \quad \text{[II-6]}$$

Le résultat essentiel est que  $\sigma$  est proportionnel à  $1/T^2$ .  $\sigma$  est donc d'autant plus grande que  $T$  est petite, autrement dit les faibles transferts d'énergie et donc aussi les faibles valeurs de  $\theta$  sont les plus probables. Ainsi, l'essentiel des collisions se feront avec un angle de diffusion  $\theta$  presque nul, ce qui correspondra (équation II-1) à  $\theta_1$  presque nul et  $\theta_2$  à peu près égal à  $\pi/2$  (figure II-5).

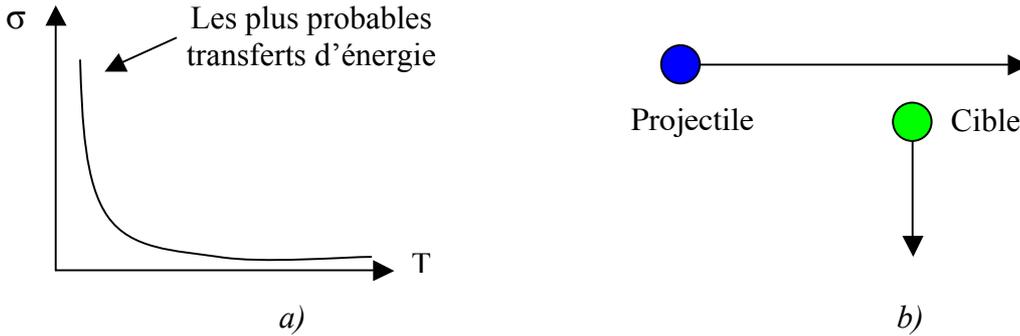


Figure II-5 : a)  $\sigma(T)$ , b) Type de collision le plus probable.

### II-1-4-Pouvoir d'arrêt élastique

C'est la perte d'énergie par unité de longueur du projectile par collisions. Il s'écrit :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = n_{at} \int_{T_{min}}^{T_{max}} T d\sigma(E_1, T) \quad \text{[II-7]}$$

avec  $n_{at}$  : densité atomique de la cible

En substituant  $d\sigma(E_1, T)$  par son expression (équation II-6) et en écrivant  $E_1 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2$ , nous obtenons :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = n_{at} \left(\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\pi}{M_2 v_1^2} \int_{T_{min}}^{T_{max}} \frac{dT}{T} \quad \text{[II.8a]}$$

$$\text{Soit,} \quad -\left(\frac{dE}{dx}\right) = n_{at} \left(\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\pi}{M_2 v_1^2} \ln \frac{T_{max}}{T_{min}} \quad \text{[II.8b]}$$

La borne inférieure  $T_{min}$  est nécessaire pour éviter la divergence de l'intégrale, et se justifie physiquement par les effets d'écran à grandes distances et les seuils quantiques minima de transfert d'énergie.

L'interaction d'une particule chargée avec un atome induit, outre l'énergie communiquée à l'ensemble, de nombreuses modifications internes de l'atome cible. Pour des raisons de simplification, le transfert d'énergie à l'ensemble de l'atome est décomposé entre deux parties : d'une part, la partie inélastique qui correspond aux excitations des degrés de liberté interne (excitations électroniques et

ionisations) et d'autre part la partie élastique qui est responsable de la mise en mouvement du centre de masse de l'atome (essentiellement le noyau).

## II-2-Pertes d'énergie par chocs nucléaires

### II-2-1-Evaluation du pouvoir d'arrêt nucléaire

Dans le cas des interactions nucléaires,  $Q_2 = Z_2 e$  ( $Z_2$  : numéro atomique de la cible), la relation [II-8b] conduit donc à l'expression :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = n_{\text{at}} Z_2^2 \left(\frac{Q_1 e}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\pi}{M_2 v_1^2} \ln \frac{T_{\text{max}}}{T_{\text{min}}} \quad \text{[II-9]}$$

L'emploi d'un potentiel coulombien représentatif des interactions entre l'ion incident et l'atome cible est incorrect car il ne prend pas en compte l'effet d'écran des électrons orbitaux de la cible et du projectile et il est par conséquent surévalué. Cette correction est apportée par le potentiel de Thomas-Fermi  $V(r)$ , caractérisé par une fonction d'écrantage  $\varphi(r/a_{\text{TF}})$  dans laquelle  $a_{\text{TF}}$  et  $r$  sont respectivement le rayon d'écrantage et la distance entre l'ion et le noyau [xvi].

$$V(r) = \varphi\left(\frac{r}{a_{\text{TF}}}\right) \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \quad \text{[II-10]}$$

Selon Biersack [xviii], le dépôt d'énergie par chocs nucléaires est donné par la relation :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = 4\pi n_{\text{at}} a_{\text{TF}} \left(\frac{M_1}{M_1 + M_2}\right) Z_1 Z_2 e^2 \frac{\log(\epsilon)}{2\epsilon(1 - \epsilon^{-1,49})} \quad \text{[II-11]}$$

$$\text{avec } \epsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{a_{\text{TF}}}{Z_1 Z_2 e^2} E_1$$

La figure II-6 nous donne quelques exemples de pouvoir d'arrêt nucléaire en fonction de l'énergie incidente [9].

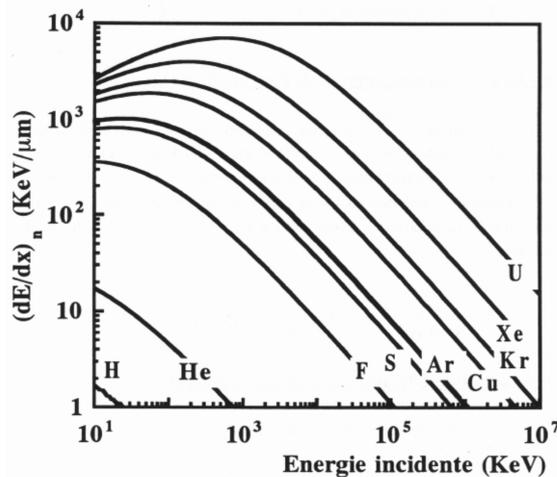


Figure II-6: Pertes d'énergie par chocs nucléaires pour des ions dans une cible de  $Y_3Fe_5O_{12}$  déduites du code de calcul Trim[9].

Les courbes  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n(E)$  présentent un maximum appelé pic de Bragg. Ce pic existe pour chaque irradiation, même s'il n'est pas toujours visible sur la figure II-6.

## II-2-2-Section efficace de déplacement - Endommagement

### A-Mécanisme de base

A la suite d'un choc élastique, si l'énergie qui est transmise à l'atome cible T est inférieure à l'énergie de seuil de déplacement atomique  $T_d$ , l'atome ne quitte pas son site mais oscille autour de sa position d'équilibre, l'énergie est donc dissipée par les vibrations du réseau (production de phonons thermiques). Si au contraire l'énergie transmise T est très supérieure à  $T_d$ , trois cas se présentent :

1. L'énergie T transmise à l'atome primaire est insuffisante pour déplacer d'autres atomes, il se placera en position interstitielle, laissant une lacune sur son site initial : on a ainsi créé une paire de Frenkel (figure II-7). Pour obtenir une paire de Frenkel stable, il faut que l'interstitiel soit suffisamment loin de sa lacune pour sortir de son volume de recombinaison.

*Remarque : Dans les oxydes, comme il y a un taux de sites vacants de 15 à 17 % (appelés lacunes de Shottky), les interstitiels sont peu probables. Par contre, on peut y trouver des centres F ou centres colorés (électrons piégés sur une lacune).*

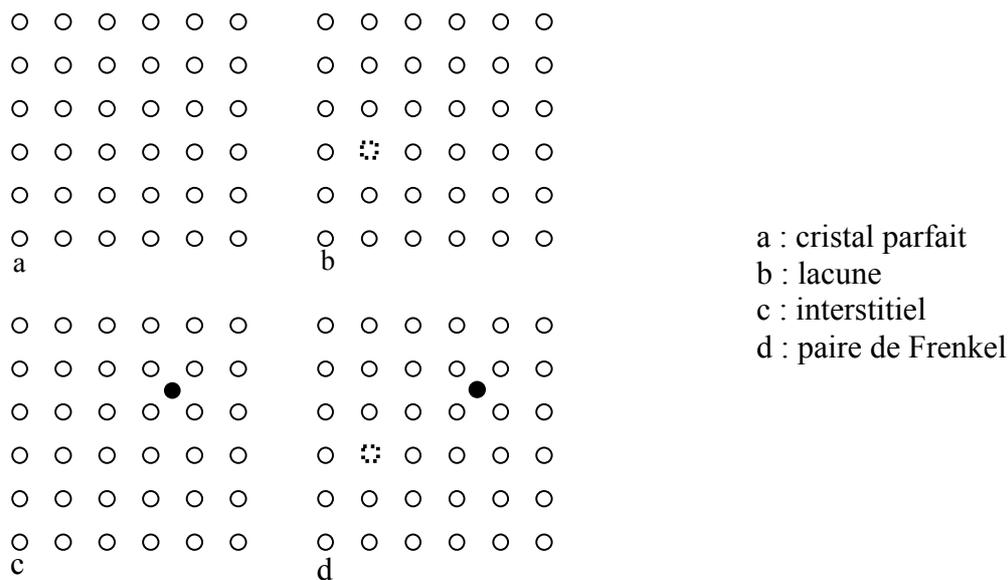


Figure II-7 : Nature des défauts créés lors d'une collision élastique.

2. L'énergie T transmise à l'atome primaire est grande (dizaine de keV), le primaire pourra alors lui-même éjecter d'autres atomes et développer des séquences de collisions.

⇒ Cascade de déplacements.

3. L'énergie T transmise à l'atome primaire est très grande, les primaires pourront céder une partie de leur énergie à des atomes secondaires qui engendreront chacun une cascade de déplacements.

⇒ Chapelets de cascades de déplacements.

### B-Section efficace de déplacements

La section efficace différentielle  $d\sigma(E_1, T)$  permet de calculer le libre parcours moyen  $\lambda$ , la section efficace totale de déplacements et le nombre moyen d'atomes déplacés  $N_d$ .

Libre parcours moyen : C'est la distance moyenne entre deux chocs successifs entre le projectile et les noyaux de la cible.

$$\lambda = \frac{1}{n_{\text{at}} \sigma(E_1)} \quad [\text{II-12}]$$

avec  $\sigma(E_1) = \int_{T_d}^{T_{\text{max}}} d\sigma(E_1, T) dT$ .

Ce paramètre peut nous donner des informations sur les épaisseurs de matériaux à irradier pour éviter que la majeure partie des ions traversent le matériau sans qu'il y ait collision.

Section efficace totale de déplacements : La section efficace totale de déplacements ou la probabilité pour qu'un premier atome frappé par un ion d'énergie  $E_1$  soit déplacé de son site s'écrit:

$$\sigma_d(E_1) = \int_{T_d}^{T_{\text{max}}} N_d(T) d\sigma(E_1, T) dT \quad [\text{II-13}]$$

Nombre moyen d'atomes déplacés : Soit  $N_d(T)$  le nombre d'atomes de la cible déplacés par un primaire d'énergie  $T$ . Ce nombre a été déterminé par Kinchin et Pease (figure II-8) [xviii].

$$N_d(T) = \begin{cases} 0 & \text{si } T < T_d \\ 1 & \text{si } T < T < 2.5T_d \\ T/2.5T_d & \text{si } T > 2.5T_d \end{cases}$$

avec  $T_d$  l'énergie seuil de déplacement des atomes dans la cible.

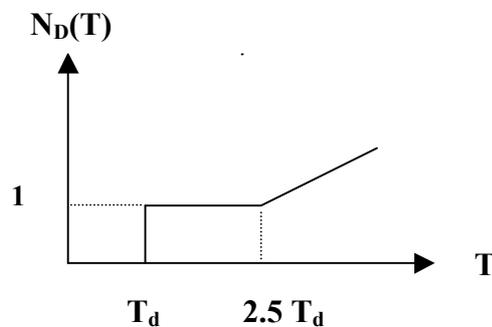


Figure II-8:  $N_d(T)$  selon le modèle de Kinchin-Pease [10].

Ce nombre  $N_d(T)$  nous donne des renseignements sur la taille de la cascade et sur la répartition des défauts créés par collisions nucléaires. A partir de  $N_d(T)$ , nous pouvons aussi définir le nombre moyen d'atomes  $N_d$  déplacés par un primaire. La concentration d'atomes déplacés s'exprime souvent en déplacements par atome ou dpa :

$$\text{dpa} = \sigma_d \times \phi t$$

- $\sigma_d$  = section efficace totale de déplacements en barns
- $\phi t$  = fluence, avec  $\phi$  = flux ( $\text{p/cm}^2/\text{s}$ ) et  $t$  = durée de l'irradiation

Exemple :

- si  $\text{dpa} = 1$             tous les atomes ont en moyenne été déplacés une fois
- si  $\text{dpa} = 50$             tous les atomes ont en moyenne été déplacés cinquante fois

Une accumulation de défauts créés par chocs nucléaires peut conduire à l'amorphisation. Cela dépend fortement de la nature de la cible. Le tableau II-1 indique pour différents matériaux s'il peut y avoir amorphisation.

Nature du matériau		Amorphisation par chocs nucléaires
Métaux	Purs	En général non
	Alliages	En général oui
Isolants	Ioniques (NaCl, LiF)	Non
	Iono-covalents	Oui si le caractère covalent est assez important
	Covalents (Diamant)	Oui
Semi-conducteur		Tout dépend des cas

Tableau II-1 : Amorphisation due aux défauts créés par chocs nucléaires en fonction de la nature des matériaux.

### II-2-3-Simulation Monte Carlo

Une simulation à l'aide du code SRIM 2000/TRIM [xix], permet, en entrant la nature de l'ion incident et son énergie, la nature, la densité et la stœchiométrie de la cible, de prévoir le pouvoir d'arrêt électronique, nucléaire ainsi que de nombreuses autres informations comme la taille des cascades et la profondeur de pénétration des ions dans le matériau.

#### A-Collisions nucléaires

On peut prévoir les mouvements atomiques résultant de collisions nucléaires, c'est à dire les conséquences pour la cible. La figure II-9 est un exemple de cascades obtenues par SRIM2000 dans l'apatite avec des ions  $^{12}\text{C}$  d'énergie 12 MeV.

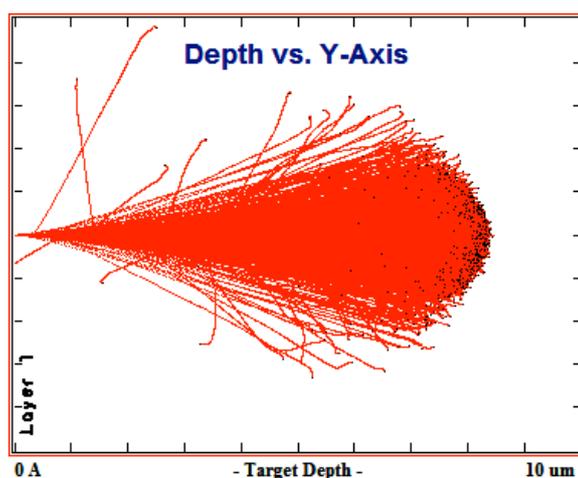


Figure II-9 : Cascades dans l'apatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  produites par des ions  $^{12}\text{C}$  d'énergie 12 MeV déduites du calcul de SRIM2000 [11].

#### B-Parcours de l'ion

On appelle parcours de l'ion dans un matériau la distance qu'il peut parcourir avant de s'arrêter, correspondant à l'équilibre thermique avec le milieu environnant (phénomène de thermalisation). On

distingue la valeur moyenne de la longueur projetée du parcours ( $R_p = \int_0^{E_0} -\frac{1}{\left(\frac{dE}{dx}\right)} dx$ ) qui correspond en

fait à la profondeur de pénétration de l'ion par rapport à la surface d'entrée dans le matériau, et le parcours transverse ( $R_T$ ) qui mesure le déplacement de l'ion dans un plan perpendiculaire à la surface du matériau. Le calcul des parcours tient compte des effets combinés des pertes d'énergie électronique et nucléaire. Pour une cible polyatomique, il suffit de pondérer les pertes d'énergie induites par chaque type d'atome  $i$  selon leur densité volumique  $N_i$  et leurs masses molaires  $A_i$  respectives.

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n N_i A_i \left(\frac{dE}{dx}\right)_i \quad [\text{II-14}]$$

Soit

$$R_p = M \sum_{i=1}^n \left[ \frac{N_i A_i}{\left(R_p\right)_i} \right]^{-1} \quad [\text{II-15}]$$

avec,  $M = \sum_{i=1}^n N_i A_i$

## II-3-Pertes d'énergie par chocs électroniques

### II-3-1-Evaluation du pouvoir d'arrêt électronique

Les collisions électroniques sont des interactions inélastiques entre le projectile et les atomes ou les électrons de la cible au cours desquelles il peut y avoir échange de charges entre le projectile et les atomes de la cible excitations d'électrons de la cible ou ionisations d'atomes. Mais, si les particules incidentes ont une énergie très supérieure à l'énergie de liaison des électrons atomiques et si les chocs donnent lieu à des transferts d'énergie de liaison, les électrons atomiques peuvent être considérés comme libres et indépendants. Ceci revient à traiter les chocs inélastiques comme des chocs élastiques.

De la même façon que nous avons établi la section efficace d'interaction de Rutherford dans le cas des chocs nucléaires et le pouvoir d'arrêt nucléaire, nous pouvons en déduire la section efficace d'interaction dans le cas des chocs électroniques.

A cause de la faible masse des électrons, la perte d'énergie à chaque collision est très faible (par rapport à l'énergie de l'ion incident) et l'ion n'est que peu dévié. Le rapport de masse ( $\frac{M_1}{m_e}$ ) entre un ion et un électron étant très élevé, on a alors :

$$T_{\max} = \frac{4M_1 m_e}{(M_1 + m_e)^2} E_1 \approx 2m_e v_1^2 \quad [\text{II-16}]$$

Une collision peut être considérée comme inélastique dès qu'il est possible d'arracher un électron à l'atome. La quantité  $T_{\min}$  de l'expression [II-8b] est alors égale à l'énergie de première ionisation  $I$ . Le pouvoir d'arrêt électronique à partir de [II-8b] peut donc s'écrire :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = n_{\text{at}} \left(\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\pi}{M_2 v_1^2} \ln \frac{T_{\max}}{I} \quad [\text{II-17a}]$$

on obtient,

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = n_{at} \left(\frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\pi}{M_2 v_1^2} \ln \frac{2m_e v_1^2}{I} \quad [\text{II-17b}]$$

*C'est la formule de Bethe.*

Cette formule n'est valable qu'à condition que la vitesse de la particule incidente  $v_1$  soit grande devant la vitesse  $v_0$  des électrons de la cible les moins liés (vitesse de Bohr)<sup>[xx]</sup>.

### II-3-2-Terms correctifs

Afin d'étendre le domaine de validité de la formule de Bethe, plusieurs termes correctifs ont été proposés : charge effective et correction de couches profondes vers les basses vitesses, et correction relativiste et de densité pour les hautes vitesses.

#### A-Charge effective $Z_1^*$

Lorsqu'un ion lourd de haute énergie pénètre dans la matière, il est tout d'abord dépouillé de ses électrons, puis en ralentissant, il capture à nouveau des électrons et prend une charge d'équilibre, fonction de sa vitesse  $v_1$ . La charge  $Q_1$  n'est plus égale à  $Z_1 e$  mais doit être remplacée par  $Q_1 = Z_1^* e$  dans la relation II-14b <sup>[xxi]</sup>. Tous les électrons dont la vitesse est inférieure à celle du projectile sont éjectés. L'expression de la charge effective d'un ion proposé par Bohr <sup>[xxii]</sup> est :

$$Z_1^* = \frac{Z_1^{1/3} v_1}{V_0} \quad \text{Si } v_1 \ll v_0 Z_1^{2/3} \quad [\text{II-18}]$$

$$Z_1^* = Z_1 \quad \text{Si } v_1 \gg v_0 Z_1^{2/3} \quad [\text{II-19}]$$

#### B-Correction de couches profondes

Lorsque la vitesse du projectile est plus grande que celle des électrons externes mais de l'ordre de grandeur ou plus petite que celle des électrons des couches profondes (K,L), le traitement en perturbation de l'excitation de ces électrons n'est pas correct. Mais comme la contribution de ces couches profondes au pouvoir d'arrêt est faible devant celle des autres couches, on peut en tenir compte en introduisant une correction de couches profondes en  $\left(-\frac{C}{Z_2}\right)$ . Cette correction prend de plus en plus d'importance lorsque

la vitesse du projectile diminue  $\left(C \approx \frac{1}{v_1^2}\right)$ . Ce terme C est déduit de façon empirique.

#### C-Correction de densité et correction relativiste

Effet de densité : La polarisation du milieu par le projectile, en produisant un écrantage, diminue la contribution des interactions à grand paramètre d'impact. Cet effet dépend de la densité de la cible, la polarisation sera plus importante dans une cible dense que dans le gaz (d'où le terme de correction de densité  $\delta$ ).

Correction relativiste : Cet effet doit être rajouté pour des énergies supérieures au GeV.

#### D-Formule finale

En tenant compte des corrections énumérées précédemment, on obtient finalement la formulation suivante pour le pouvoir d'arrêt inélastique.

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = 2 n_{at} Z_2 \left(\frac{Q_1 e}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\pi}{M_2 v_1^2} \left[ \ln \frac{2 m e v_1^2}{I} - \frac{v_1}{C} + \ln \left( \frac{1}{1 - \left(\frac{v_1}{C}\right)^2} \right) - \frac{C}{Z_2} - \delta \right] \quad [\text{II-20}]$$

La figure II-10 est un exemple de perte d'énergie par excitations électroniques pour différents ions.

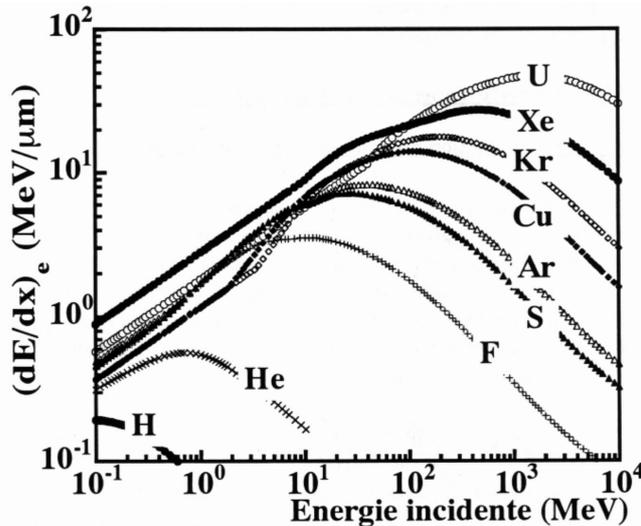


Figure II-10 : Perte par excitation électronique  $-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$  pour divers ions et pour des protons (H) en fonction de l'énergie incidente dans une cible de  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Ces courbes ont été déduites du code de calcul TRIM91 [9].

Les courbes  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_e(E)$  présentent aussi un maximum appelé pic de Bragg.

A haute vitesse :  $v_1 \gg v_0 Z_1^{2/3}$ ,  $-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$  est proportionnel à  $\frac{\ln(E_1)}{E_1} \Rightarrow -\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$  diminue quand E augmente.

Autrement dit, la perte d'énergie électronique augmente quand la particule est ralentie. Le projectile est épluché de ses électrons.

Aux vitesses intermédiaires :  $v_1 \approx v_0 Z_1^{2/3}$ , la quantité  $Z_1$  introduit un terme en  $\left(\frac{v_1}{v_0}\right)^2$ , et la perte d'énergie varie comme  $\ln(E_1)$  et décroît lorsque l'énergie décroît. C'est le domaine des interactions coulombiennes, c'est le domaine des plus fortes interactions et où il y a le plus d'ionisations. C'est là où se trouve le pic de Bragg en  $v_1 \approx v_0 Z_1^{2/3}$ .

Au faibles vitesses :  $v_1 \ll v_0 Z_1^{2/3}$ , les cortèges électroniques se réorganisent et il faut alors décrire l'interaction par la formation d'une quasi-particule. Les états électroniques deviennent des orbitales moléculaires. Cette interaction concerne les électrons de valence. C'est aussi dans ce domaine des faibles vitesses que l'on retrouve les chocs nucléaires.

### II-3-3-Dommages induits par excitations électroniques

Le dépôt d'énergie par excitations électroniques, localisé le long du parcours de l'ion, conduit à l'éjection de nombreux électrons et à une ionisation multiple des atomes de la cible. La description de ce qui suit reste controversée. Différents modèles et mécanismes ont été proposés. Après relaxation de cette énergie, des défauts stables appelés traces latentes peuvent être observés dans la plupart des matériaux

isolants. Ils sont formés d'une zone cylindrique, le long du parcours des ions, fortement endommagée, de plus faible densité atomique et entourée d'une couronne moins affectée, ce qui peut être observé au microscope électronique. Les premières observations ont été faites en 1959 par Silk et Barnes dans du mica, et pour des fragments de fission [xxiii].

La figure II-11 donne un exemple de ce que l'on observe en microscopie électronique dans un oxyde  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , irradié par des ions xénon de 3,1 GeV [xxiv].

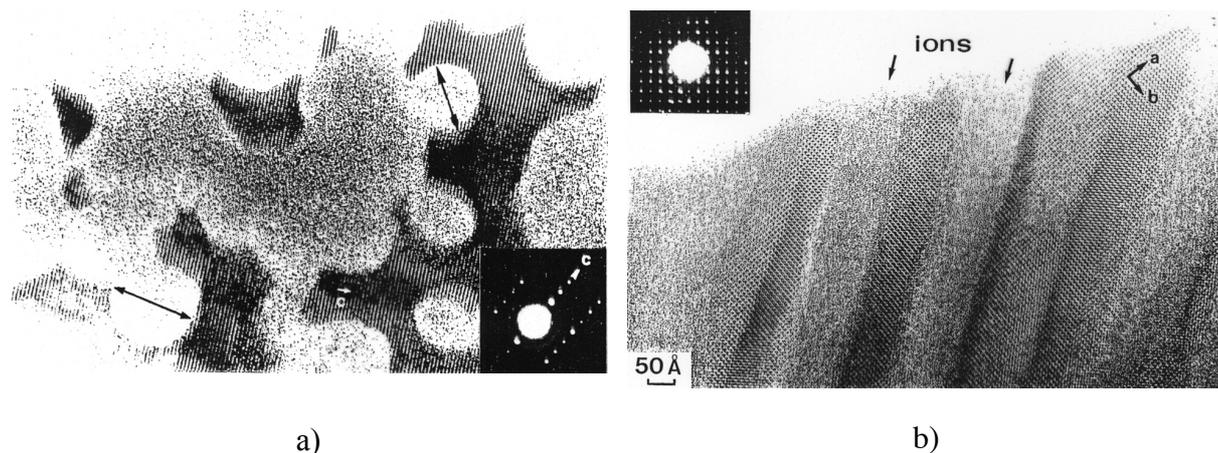


Figure II-11 : Traces latentes, observées en microscopie électronique à transmission, a) parallèlement à la direction d'irradiation et b) perpendiculairement à la direction d'observation, sur un échantillon de  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , irradié avec des ions Xe de 3,1 GeV [16].

Le processus de formation d'une trace latente peut être décrit selon deux approches différentes. La première consiste à ne voir en celle-ci qu'une succession d'événements individuels, isolés les uns par rapport aux autres, la deuxième à considérer un ensemble d'événements collectifs. Lors d'une irradiation photonique (UV, X,  $\gamma$ ) ou électronique, l'énergie déposée est si faible que seules les excitations ionisantes conduisent à la formation de défauts stables ; on dit que ces matériaux se radiolysent. Une succession d'événements individuels n'est concevable que dans des matériaux radiolysables, par exemple NaCl (halogénures alcalins et cristaux ioniques). Les mécanismes d'endommagement restent inchangés, seule intervient leur répartition.

Mais, certains matériaux (tableau II-2) a priori non radiolysable, peuvent devenir sensible à la radiolyse pour des excitations électroniques supérieures à celles créées par les photons (par exemple avec les ions lourds). Le matériau est donc sensible aux excitations électroniques à partir d'un certain seuil de création de défauts. Il faut dans ce cas envisager un processus de type collectif.

Nature du matériau		Endommagement par excitations électroniques
Métaux		En général pas de défauts mais dommages possibles à très fort $(dE/dx)_e$ avec des ions lourds ou des agrégats
Isolants	Ioniques (ex : NaCl, LiF)	Création de centres F, etc.
	Covalents (ex : Diamant)	Matériaux en général amorphisables aux très fortes excitations électroniques.

Semi- conducteurs	En général pas d'effet mais effets possibles aux très fortes excitations électroniques (ex : InSb)
-------------------	--

Tableau II-2 : Endommagement dû aux excitations électroniques en fonction de la nature des matériaux.

## II-4-Comparaison entre pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire

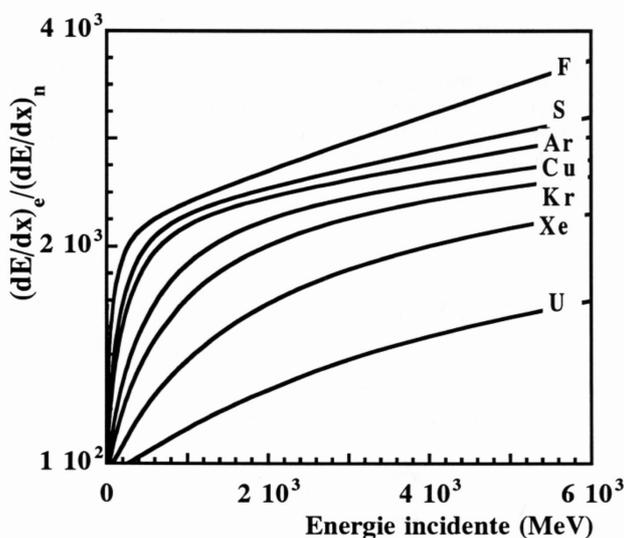


Figure II-12 : Rapport entre la perte d'énergie par excitation électronique  $-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e$  et la perte d'énergie par chocs nucléaires  $\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$  pour divers ions et pour des protons (H) en fonction de l'énergie incidente dans une cible de  $Y_3Fe_5O_{12}$ . Ces courbes ont été déduites du code de calcul TRIM91 [9].

Dans le cas d'une cible de  $Y_3Fe_5O_{12}$ , il apparaît clairement que la perte d'énergie par chocs nucléaires est négligeable devant la perte d'énergie électronique pour les énergies supérieures à 200 keV/u.m.a ; c'est à dire sur la quasi totalité du parcours des ions.

Le dommage induit par les ions lourds dans ce type d'oxyde est donc majoritairement issu du mécanisme de perte par excitation électronique.

## II-5-Modèles de création de traces latentes

Lors de la création de traces latentes, la relaxation de l'énergie est difficile à suivre expérimentalement, à moins d'utiliser des techniques très spécifiques comme des spectroscopies résolues en temps [xxv]. En  $10^{-11}$  s le processus est terminé et le matériau est relaxé. Alors que des théories proposées pour rendre compte du transfert d'énergie de la particule incidente à la cible sont bien connues et vérifiées, les conséquences pour la cible font l'objet de controverses. Nous proposons dans ce paragraphe une brève description des modèles les plus couramment avancés.

### II-5-1-Modèle de l'explosion coulombienne

Ce modèle, proposé en 1965 par Fleischer et coll. [xxvi] pour rendre compte de la sensibilité d'un matériau à la révélation chimique des traces, schématisé sur la figure II-13, peut être décrit de la façon suivante :

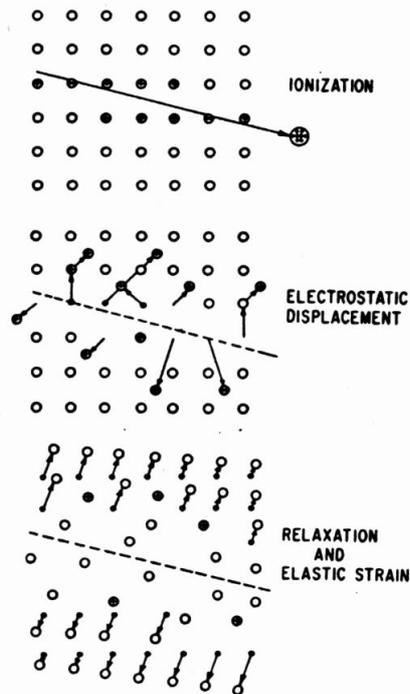


Figure II-13 : Représentation schématique de la formation d'une trace, lors du passage d'un ion lourd de grande énergie dans un solide inorganique [xxvii].

Lorsqu'un ion de grande énergie pénètre dans la matière, il perd tout d'abord tous ses électrons. Le projectile fortement chargé positivement interagit avec les électrons des atomes cibles et crée sur son passage un cylindre constitué d'ions positifs multichargés. Cette accumulation de charges entraîne une forte répulsion coulombienne entre les ions qui peut conduire à une véritable explosion locale. Enfin, les électrons reviennent de façon à conserver l'uniformité de la densité électronique du matériau. En dépit de ces phénomènes de relaxation opérant après le passage de l'ion, il peut en résulter une trace latente de forme cylindrique constituée d'un cœur de faible densité atomique entouré d'une couche contenant des ions en positions interstitielles, responsables de distorsions locales et de contraintes. L'endommagement induit par l'ion lourd incident est alors fonction du taux d'ionisation primaire  $J$ , qui représente le nombre d'ions primaires formés par unité de parcours. La formation de traces latentes est effective lorsque le taux d'ionisation primaire est supérieur à une valeur seuil notée  $J_c$  déterminée par des techniques de révélation chimique [18]. Mais, cette notion de seuil est intimement liée à la notion de sensibilité d'un détecteur de traces particulier vis-à-vis de l'enregistrement des traces latentes et à la potentialité du révélateur utilisé. Pour expliquer la différence de sensibilité entre détecteurs, conjointement au nombre d'ionisation, Fleischer et coll. [18] ont énoncé deux autres critères de formation des traces latentes. Le premier critère prend en compte les forces de répulsions coulombiennes. Ces forces qui prennent effet dans la région ionisée par l'ion incident doivent être supérieures aux forces de liaisons du réseau, représentées par le module d'Young, pour qu'il y ait formation de traces latentes. Le second critère est lié aux électrons libres. Si ces électrons ont une mobilité suffisante pour venir compenser dans un temps très court, la charge positive créée par le passage de l'ion, l'explosion coulombienne n'aura pas lieu, ce qui est le cas dans les métaux. Par contre, pour des isolants ou des semi conducteurs ayant une résistivité élevée, le temps mis par les électrons pour venir faire écran est beaucoup plus grand ; l'explosion coulombienne a lieu et il y a formation de défauts.

Cependant, dès le début des années 1970, plusieurs observations ont remis en cause la notion de seuil des traces ainsi que la description de la trace, assimilée à un défaut unique attaquant :

- La vitesse d'attaque varie continûment le long de la trace sans effet de seuil [xxviii].
- La sensibilité d'un matériau dépend fortement des conditions d'attaque et d'observation. Ainsi, dans un échantillon de mica des attaques chimiques ont permis d'observer des traces à des énergies très inférieures et très supérieures aux seuils prévus [xxix]. La notion de seuil paraît

donc être également imputable à la sensibilité du révélateur vis-à-vis des traces latentes, et ne semble pas appropriée pour décrire clairement leur mécanisme de formation.

- Des études menées par Dartyge [xxx] par diffusion de rayons X aux petits angles sur des traces latentes d'ions lourds dans différents minéraux mettent en évidence que les traces latentes sont constituées par deux types de défauts : les défauts ponctuels et les défauts étendus, dont la formation n'est pas décrite par le modèle de la pointe d'explosion ionique.

Enfin, ce modèle d'explosion coulombienne a également été repris et généralisé par Lesueur et al. [xxx<sup>i</sup>] aux matériaux métalliques qui présentent un endommagement par excitation électronique, en prenant en compte la simultanéité des répulsions. Le champ électrique local associé à la forte densité d'ionisation induit une force radiale sur les atomes ionisés, qui se traduit par une onde de choc. Cette onde de choc peut déstabiliser les matériaux qui présentent une transition à haute pression.

## II-5-2-Modèle de la pointe thermique

C'est un modèle qui a été proposé par Desauer en 1923 [xxx<sup>ii</sup>] et appliqué pour la première fois aux métaux par Seitz et Koehler en 1959 [xxx<sup>iii</sup>]. Il consiste à supposer que l'énergie de la particule incidente, cédée aux atomes du réseau via l'interaction électrons-phonons, est convertie en énergie thermique. Si la région cylindrique le long du parcours de l'ion atteint une température supérieure à la température de fusion du matériau, il y a fusion de la région cylindrique. Ce cylindre fondu se refroidit rapidement, il y a un phénomène de trempe qui peut donner lieu à une recristallisation. Une étude menée par Sigrist et Balzer [xxx<sup>iv</sup>] montre qu'une relation peut effectivement être établie entre l'enregistrement des traces et la conductivité thermique des matériaux. Ainsi, pour des matériaux possédant une grande diffusivité thermique, comme les semi-conducteurs Si ou Ge, il n'y a pas formation de traces (sauf aux très fortes pertes d'énergie électronique), la chaleur étant évacuée trop rapidement du cœur de la trace. En revanche, une mauvaise diffusion dans le cas des matériaux à faible conductivité thermique conserve la structure amorphe du cylindre affecté par le passage de l'ion lourd. L'élévation de température provoquée par le couplage électrons-phonons et le refroidissement du matériau obéissent à un système de deux équations non linéaires, dont tous les paramètres sont dépendants de la température. En 1992, Toulemonde et al. [xxx<sup>v</sup>] appliquent ce système d'équations, qui n'a pas été résolu dans un cas général, à des cas particuliers qui autorisent des approximations. En 1995, Szenes [xxx<sup>vi</sup>, xxx<sup>vii</sup>] propose une approche plus phénoménologique du modèle de pointe thermique en posant deux hypothèses : il approxime l'accroissement et la baisse de température par une distribution gaussienne et temporelle et suppose que le volume de la phase amorphe, créée le long du trajet de la particule, est égal au volume maximal de la région fondue. Cette dernière hypothèse autorise la comparaison entre la section de la région fondue  $\pi R_0^2$ , calculée à partir du modèle, et des mesures expérimentales de la section amorphisée des traces latentes  $\pi R_e^2$ . Szenes prévoit dans son modèle que l'évolution du rayon efficace d'amorphisation  $R_e$  en fonction de la perte d'énergie électronique  $S_e$  est décrite par deux régimes : pour  $S_{et} < S_e < 2,7 S_{et}$  ( $S_{et}$  : valeur seuil de  $S_e$ ),  $R_e^2$  évolue de façon logarithmique avec  $S_e$  et pour  $S_e > S_{et}$ ,  $R_e^2$  est linéaire en fonction de  $S_e$ . Notons que ce modèle a pu être vérifié avec succès dans divers isolants magnétiques et supra-conducteurs à haute  $T_c$  après leur irradiation.

Néanmoins, la principale difficulté du modèle de la pointe thermique est la non connaissance de l'interaction électron-phonons dans le cas des isolants. Ce paramètre est déduit de l'ajustement des résultats de calculs aux résultats expérimentaux. De plus, les constantes physiques des matériaux et les équations de diffusion de chaleur employées sont celles d'un système macroscopique à l'équilibre thermique alors que l'on veut décrire un système microscopique qui se trouve hors équilibre thermodynamique.

D'autres modèles tels que le modèle excitonique et le modèle des potentiels interatomiques modifiés ont été proposés. Le premier prend en compte les excitons autopiégés. L'interaction primaire entre la radiation ionisante et le solide produit des électrons, des trous et des excitons (électrons liés dans le champ Coulombien d'un trou localisé). Le piégeage des excitons, qui retiennent une quantité d'énergie d'excitation électronique considérable suivie d'un dépiégeage, permet de transférer cette énergie

d'excitation au réseau pour former des défauts. Cette localisation de l'énergie d'excitation électronique cause une distorsion du réseau. Le second modèle considère la perturbation des potentiels interatomiques de l'ensemble des atomes ionisés le long du parcours du projectile. En raison de ces potentiels perturbés, les atomes relaxent vers une autre position d'équilibre. Il en résulte une expansion du réseau qui produit une contrainte interne. Si cette contrainte interne n'est pas isotrope, des déplacements atomiques peuvent être induits [xxxviii].

Notons que les modèles présentés ne sont pas forcément incompatibles : le modèle de l'explosion coulombienne et le modèle de la pointe thermique opèrent à des échelles de temps différentes.

## II-6-Analyse de l'endommagement

### II-6-1-Détermination de la fraction endommagée

#### A- Modèle de simple impact : Loi de simple impact

Dans un modèle de simple impact, c'est à dire lorsqu'un seul impact suffit à amorphiser la structure, la fraction endommagée peut être reliée à la fluence totale  $\phi t$  des ions lourds incidents par la relation de Poisson (appliquée par Gibbons [31]) correspondant à un phénomène aléatoire :  $F_d = 1 - e^{-A\phi t}$ , où A est la section efficace d'amorphisation. Dans l'hypothèse d'un modèle cylindrique de traces, A est définie par :  $A = \pi R_c^2$ . La précédente équation devient :

$$F_d = 1 - e^{-\pi R_c^2 \phi t} \quad \text{[II-21]}$$

Cette relation impose que le taux de dommage maximum soit égal à 1. Or, dans le cas de phénomène de recristallisation sous faisceau d'ions, ce qui va être le cas dans nos échantillons, ce taux de dommage, B, pourra être inférieur à 1. C'est pourquoi, nous utiliserons la relation suivante :

$$F_d = B(1 - e^{-\pi R_c^2 \phi t}) \quad \text{[II-22]}$$

#### B- Modèle à n impacts

Dans un modèle à n impacts, c'est-à-dire lorsqu'il faut n impacts successifs pour amorphiser une structure, la fraction endommagée est donnée par la relation [xxxix, xl]:

$$F_d = B \left( 1 - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(A\phi t)^k}{k!} \exp(-A\phi t) \right) \quad \text{[II-23]}$$

### II-6-2-Exemple d'analyse

De nombreuses données ont été collectées depuis quelques années concernant l'irradiation des matériaux par les ions lourds. L'utilisation des facilités offertes par les grands accélérateurs a permis l'irradiation de nombreux matériaux par des ions lourds de nature variée, en utilisant des gammes d'énergies et de fluences d'irradiation très larges, aboutissant à la constitution d'une importante banque de données. Voici deux exemples des travaux entrepris :

- Une étude systématique dans un large domaine de perte d'énergie électronique qui va de 6 à 28 MeV/ $\mu$ m, c'est-à-dire de l'Argon de 44 MeV/u.m.a au Xénon de 27 MeV/u.m.a [33-45] a été entreprise au CIRIL en collaboration avec le CRISMAT. Cette étude a porté essentiellement sur l'irradiation des matériaux qui ne s'endommagent pas à la suite d'excitations individuelles. Ce sont des

oxydes frittés ferrimagnétiques ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ,  $BaFe_{12}O_{19}$ ,  $NiFe_2O_4$  et  $MgFe_2O_4$ ). Des études directes par M.E.H.R (Microscopie Electronique à Haute Résolution) du rayon des traces latentes ont été entreprises dans des grenats ferrimagnétiques et des hexaferrites de baryum  $Y_3Fe_5O_{12}$  [liv]. Les valeurs obtenues ont ensuite été comparées aux rayons efficaces d'endommagement  $R_e$  correspondants, déterminés par spectroscopies Mossbauer et R.B.S canalisée [46]. Les résultats obtenus en microscopie électronique en moyenne et haute résolution permettent de distinguer quatre domaines de valeurs de rayon efficace (figure II-14) et montrent clairement le passage de défauts sphériques vers les défauts cylindriques continus lorsque le rayon augmente. Le passage des défauts cylindriques discontinus aux cylindriques continus correspond au seuil de révélation chimique des traces, seuil souvent utilisé pour caractériser la sensibilité des matériaux aux ions lourds de grande énergie. Les courbes ont été tracées pour deux régimes de vitesses à valeurs de  $(dE/dx)_e$  comparables. Ces deux régimes sont définis à partir du rapport de la vitesse de l'ion incident sur la vitesse de la lumière ( $\frac{v}{c}$ ). Dans le régime des basses vitesses :  $0,041 < \frac{v}{c} < 0,078$ , dans le régime des hautes vitesses,  $0,10 < \frac{v}{c} < 0,15$ . Enfin, à droite de la figure est représentée la morphologie des défauts en fonction de  $(dE/dx)_e$ .

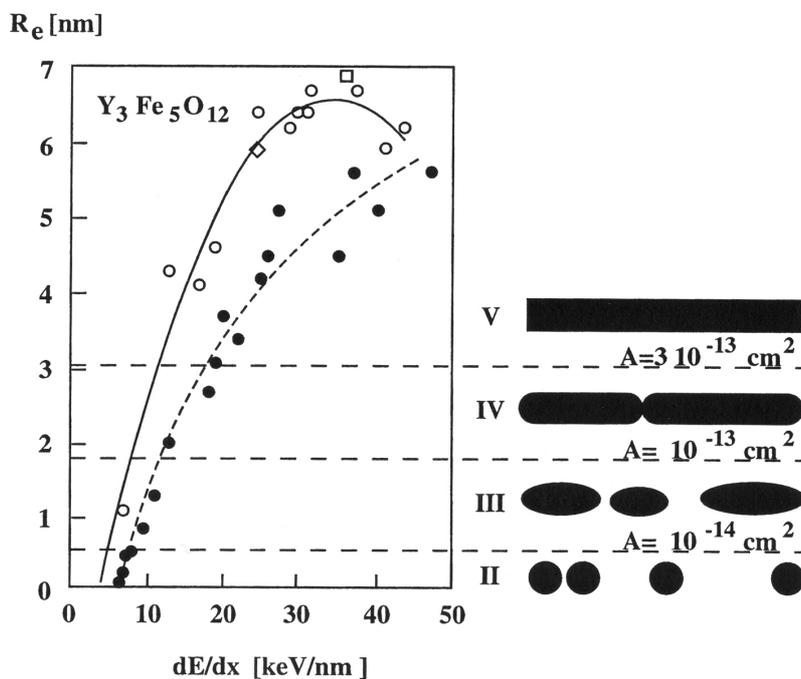


Figure II-14: Evolution du rayon efficace  $R_e$  en fonction de  $(dE/dx)_e$  dans les isolants magnétiques. Les points vides représentent le régime des basses vitesses de pénétration de l'ion ( $0,041 < \frac{v}{c} < 0,078$ ) et les points remplis celui des hautes vitesses ( $0,10 < \frac{v}{c} < 0,15$ ). La morphologie de l'endommagement semble uniquement contrôlé par la valeur de  $R_e$ , pour les deux régimes de vitesse [46].

- L'endommagement induit dans les isolants irradiés par les ions lourds rapides a toujours été corrélé à la valeur du dépôt d'énergie électronique  $(dE/dx)_e$  indépendamment de la distribution initiale radiale de l'énergie déposée autour du trajet de l'ion incident. Meftah [liv] a clairement fait apparaître le rôle de la vitesse dans la création de la trace latente : pour une valeur donnée de la perte d'énergie électronique, l'efficacité est plus grande avec des ions de faibles vitesses qu'avec des ions de grandes vitesses.

## II-6-3-Techniques d'analyse de l'endommagement

L'analyse de l'endommagement consiste à mettre en évidence qualitativement ou quantitativement les perturbations engendrées par le passage de l'ion incident au sein du matériau. Ainsi, toute technique d'analyse des traces latentes doit en premier lieu être adaptée à l'étude des propriétés chimiques, cristallographiques ou mécaniques de ce matériau. De plus, chaque technique d'analyse possède une limite de détection propre, en deçà de laquelle les traces latentes ne sont plus détectables, même si elles sont présentes dans le matériau. La limite de détection d'une technique est donc assujettie, d'une part à l'endommagement et d'autre part à la densité surfacique ou volumique des traces latentes dans le matériau.

Le tableau II-3 présente de manière non exhaustive les techniques d'analyse les plus couramment utilisées. Ces techniques ainsi que les réponses qu'elles permettent d'obtenir sont très diverses.

TECHNIQUE	MATERIAUX	SENSIBILITE	REMARQUES
		<b>TRACES REVELEES</b>	
Microscopie optique	Tous	Jusqu'à $10^7 \sim \text{tr.cm}^{-2}$	- Technique de détection simple à mettre en oeuvre - Accès aux traces révélées

<b>M.E.B</b>	Tous	Jusqu'à $10^7 \sim \text{tr.cm}^{-2}$	- Mesure du diamètre et de la longueur projetée des traces révélées - Mesure du diamètre des traces révélées
<b>M.E.T</b>	Tous	Jusqu'à $10^7 \sim \text{tr.cm}^{-2}$	- Techniques des double-répliques Pt/C indispensable pour un échantillon massif
<b>TRACES LATENTES</b>			
<b>M.E.T</b>	Echantillons minces	$10^7$ à $10^{11} \text{ tr.cm}^{-2}$	-Difficultés possibles liées aux recuits des défauts sous le faisceau électronique
<b>M.E.H.R</b>	Echantillons minces	$10^7$ à $10^{11} \text{ tr.cm}^{-2}$	Difficultés possibles liées aux recuits des défauts sous le faisceau électronique
<b>S.T.M</b>	Echantillons conducteurs	$10^7$ à $10^{11} \text{ tr.cm}^{-2}$	-Analyse surfacique
<b>A.F.M</b>	Tous	$10^7$ à $10^{11} \text{ tr.cm}^{-2}$	-Analyse surfacique
<b>Diffraction X</b>	Echantillons polycristallins	$10^{11}$ à $10^{15} \text{ tr.cm}^{-2}$	-Analyse volumique
<b>Diffusion aux petits angles</b>	Echantillons cristallins	$10^{11}$ à $10^{15} \text{ tr.cm}^{-2}$	-Analyse volumique
<b>Spectrométrie Mossbauer</b>	Echantillons cristallins avec Fe, Sn ou Eu	$10^{11}$ à $10^{15} \text{ tr.cm}^{-2}$	-Analyse volumique
<b>Spectrométrie R.B.S canalisée</b>	Echantillons monocristallins	$10^{11}$ à $10^{15} \text{ tr.cm}^{-2}$	-Analyse volumique
<b>Spectrométrie I.R et Raman</b>	Tous	$10^{11}$ à $10^{15} \text{ tr.cm}^{-2}$	-Analyse volumique

*Tableau II-3 : Principales techniques d'analyse des traces nucléaires et domaines d'application.*

## III-Le choix de la fluoroapatite

Parmi les matrices étudiées, les apatites présentent un réel intérêt de par leur grande capacité à inclure dans leur structure de nombreux éléments chimiques, et de par leur grande stabilité thermique et chimique dans les conditions géologiques d'un stockage. De plus, ces minéraux présentent la propriété d'être très stables en milieu radioactif. C'est l'étude d'apatites naturelles qui a mis en évidence cette remarquable propriété.

### III-1-Structure et substitutions possibles dans les apatites

Le terme apatite désigne une famille de composés de formule chimique  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$  qui cristallisent dans le système hexagonal de groupe d'espace  $P6_3/m$  [lv]. Me représente un cation,  $XO_4$  un groupement anionique et Y un anion.

#### III-1-1 Structure

L'arrangement quasi-compact des ions  $XO_4$  constitue le squelette de la structure apatitique (figures III-1 et III-2) [lvii]. Cet assemblage rigide fait apparaître deux types de tunnels :

- Le premier, de diamètre égal à environ 2,5 Å, dans le cas de l'apatite phosphocalcique, est occupé par des cations Me. Ces cations au nombre de 4 par maille, présentent une symétrie de site  $C_3$ , situés sur les sites I (ou 4f), on les notera MeI. Les cations MeI sont situés aux côtes 0 et  $\frac{1}{2}$  de la maille suivant l'axe c. Entourés de 9 atomes d'oxygène, leur coordinence est de 9.
- Le second, de diamètre plus grand que le précédent, 3 à 4,5 Å dans le cas de l'apatite phosphocalcique, contient les 6 autres cations Me par maille. Ils sont situés à la périphérie du tunnel et présentent une symétrie de site Cs, situés sur les sites II (ou 6h), on les notera MeII. Les cations MeII sont situés aux côtes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  de la maille suivant l'axe c, et forment des triangles équilatéraux alternés autour de l'axe hélicoïdal. Entourés par 6 O et un anion Y, leur coordinence est de 7. Les anions Y sont distribués le long de l'axe de ces tunnels, et leur localisation le long de l'axe sénaire hélicoïdal varie suivant leur nature. La dimension de ce tunnel leur confère une certaine mobilité et autorise divers échanges [lviii].

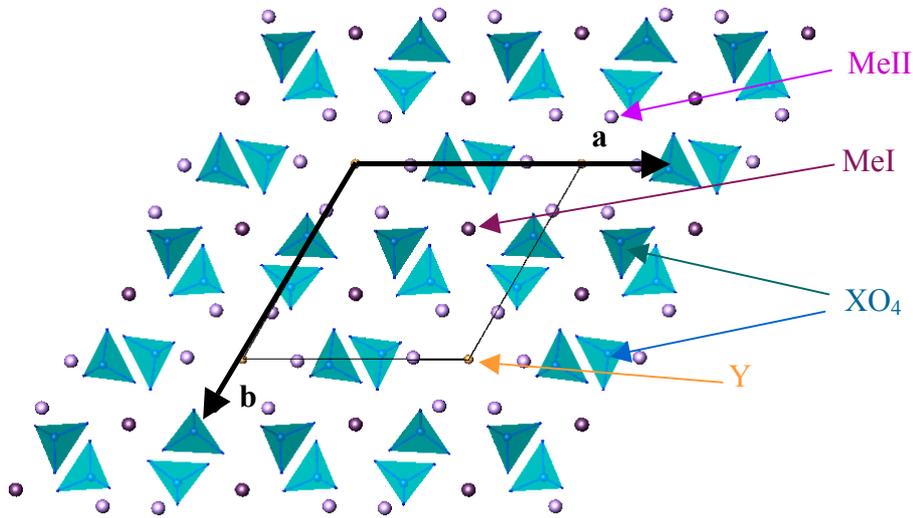


Figure III-1 : Projection sur le plan [001] de la structure apatitique.

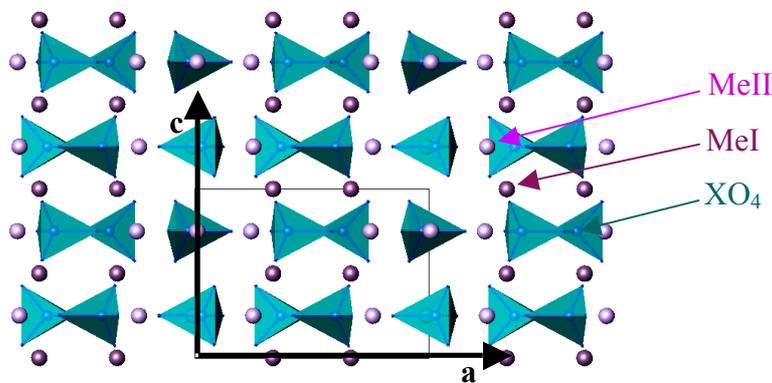


Figure III-2 : Projection sur le plan [010] de la structure apatitique.

### III-1-2-Substitutions possibles

La structure apatitique permet de nombreuses substitutions qui conduisent à la formation de solutions solides totales ou partielles. Le tableau III-1 présente une liste non exhaustive des différentes substitutions possibles dans les différents sites cationiques (Me), tétraédriques ( $XO_4$ ) et anioniques Y.

Nous pouvons remarquer que Me représente un cation divalent ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , etc.) pouvant être remplacé par un cation monovalent ( $Na^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ , etc.) ou un cation trivalent ( $Nd^{3+}$ ,  $Am^{3+}$ ,  $Cm^{3+}$ , etc.),  $XO_4$  un anion trivalent ( $PO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$ , etc.) pouvant être substitué par un groupement tétravalent ( $SiO_4^{4-}$ ,  $GeO_4^{4-}$ , etc.) voire bivalent ( $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ , etc.) et Y un anion monovalent ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ , etc.) et parfois bivalent ( $O^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , etc.).

Valence	$Me_{10}$	$(XO_4)^6$	$Y_2$
Monovalent	$Na^+$ , $K^+$ , $Rb^+$ et $Cs^+$		$F^-$ , $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ et $OH^-$

<b>Bivalent</b>	Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> et Eu <sup>2+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> O <sup>2-</sup> et CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<b>Trivalent</b>	Al <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup> , Am <sup>3+</sup> et Cm <sup>3+</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> et AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
<b>Tétravalent</b>		SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> et GeO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>

Tableau III-1 : Liste non exhaustive des différentes substitutions possibles dans les apatites.

Ces différentes substitutions doivent être couplées pour conserver l'électroneutralité de la structure apatitique. De plus, elles peuvent entraîner une variation des paramètres de maille a et c en fonction de la taille des ions substitués.

De nombreux éléments chimiques rentrent donc dans la structure des composés de type apatitique. De ce fait, plusieurs formulations chimiques ont été définies pour conditionner **I**, **Cs**<sup>+</sup> et les actinides mineurs trivalents. L'iodoapatite Pb<sub>10</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>4,8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>1,2</sub>I<sub>2</sub> est la composition retenue pour le conditionnement de **I**. L'insertion de **Cs**<sup>+</sup> dans la structure apatitique a également été examinée. La modélisation atomistique ab-initio a permis d'orienter le choix vers des apatites entièrement phosphatées telles que Ca<sub>8</sub>NdCs(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub> pour conditionner **Cs**<sup>+</sup>. Nous allons voir que les propriétés remarquables et l'observation d'analogues naturels ont montré que les actinides mineurs trivalents possèdent une forte affinité pour la fluoroapatite monosilicatée. Ainsi, la composition retenue est la britholite monosilicatée de formule Ca<sub>9</sub>Nd(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)F<sub>2</sub>, l'ion néodyme, Nd<sup>3+</sup>, simulant la présence des actinides mineurs **Am**<sup>3+</sup> et **Cm**<sup>3+</sup>.

## III-2-Propriétés remarquables des apatites

### III-2-1-Stabilité en température

Les apatites peuvent être préparées à haute température ; leur stabilité, du moins à température inférieure à 1 200 °C est donc acquise. Mais, la stabilité des apatites va dépendre de leur composition.

Ainsi, l'hydroxyapatite phosphocalcique commence à se transformer au dessus de 1 000 °C en oxy-hydroxyapatite en perdant de l'eau, puis se décompose de façon complexe au-delà de 1 250 °C [lix]. Cette température de décomposition atteint 1 200 °C pour la fluoroapatite phosphocalcique et 1 500 °C pour les apatites silicatées [lx]. *Les apatites fluorées se révèlent plus stables que les apatites hydroxylées ou les apatites chlorées mais moins stables que les apatites contenant des ions silicates.*

### III-2-2-Stabilité chimique des apatites

La plupart des apatites naturelles sont des composés sédimentaires ; on peut donc penser qu'ils sont relativement insolubles. Par ailleurs, la composition chimique des apatites doit jouer un rôle majeur vis à vis de la résistance à la dissolution.

Ainsi, des travaux d'Elliot [52] ont montré que l'apatite est extrêmement peu soluble en milieu neutre ou basique. De plus, Valyashko et coll. [lxi] ont mis en évidence (figure III-3) la solubilité rétrograde (la solubilité des apatites diminue lorsque la température augmente). Notons que cette solubilité est aussi rétrograde en pression. La figure III-3 illustre la variation des produits de dissolution en fonction de la nature des apatites. Ainsi, des trois apatites présentes, la fluoroapatite se révèle être la moins soluble quelle que soit la température et la chloroapatite, la plus soluble. En milieu acide, des études menées par Duff [lxii] ont permis de mettre en évidence que *la fluoroapatite est dans ce milieu plus stable que l'hydroxyapatite ou que la chloroapatite*. Enfin, les travaux de Carpéna [lxiii] mettent en évidence une

augmentation de la résistance chimique avec l'introduction d'anion silicate dans la fluoroapatite phosphocalcique.

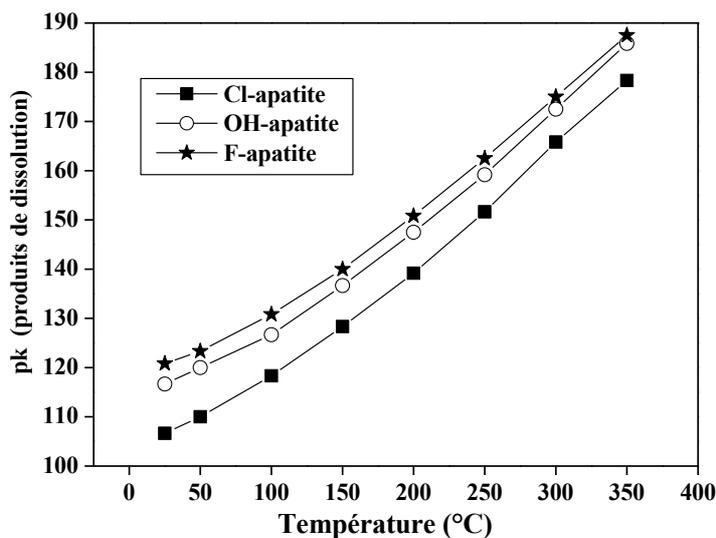


Figure III-3 : Variation des produits de dissolution en fonction de la température [54].

### III-2-3-Stabilité sous rayonnement radioactif

Le terme apatite créé en 1808 par Werner vient du grec "apataein" qui signifie tromper. En effet, on peut confondre une apatite avec des pierres précieuses telles que la tourmaline, l'aigue-marine ou l'améthyste, car ces minéraux ont pu inclure au cours des temps géologiques de nombreux éléments notamment des actinides. Leur réseau cristallin a alors été le siège de réactions de fission naturelle et de radioactivité  $\alpha$ . Pourtant, les apatites restent un minéral très rarement décrit comme étant dans un état métamict. (Le phénomène de métamictisation est la détérioration du réseau cristallin provoqué par la radioactivité qui rend les minéraux optiquement isotropes et amorphes aux rayons X.) Les apatites possèdent, dès lors qu'elles sont dans un milieu naturel, une structure cristalline dans laquelle les dégâts d'irradiation sont instables. Une légère augmentation de température suffit pour que les atomes déplacés par les fragments de fission ou par les particules  $\alpha$  reviennent à leur position d'équilibre. De nombreuses études de recuit thermique ont permis d'expliquer ce phénomène appelé phénomène d'auto-guérison qui est régi par une loi d'Arrhénius. Par exemple, il suffirait de maintenir une apatite phosphocalcique à 100 °C pendant un million d'années ou à 130 °C pendant 10 000 ans pour guérir 50 % des dégâts d'irradiation dues aux traces de fission [lxiv]. Ce qui n'est pas le cas du zircon ( $ZrSiO_4$ ) qu'il faudrait maintenir à 350 °C pendant 10 000 ans pour obtenir la même restauration. En ce qui concerne les dégâts provoqués par les noyaux de recul  $\alpha$ , ils sont instables à la température ordinaire dans l'apatite, alors qu'il faut 300 millions d'années dans le zircon pour que 50 % d'entre eux s'autoguérissent [lxv]. Ainsi, dans un stockage de déchets radioactifs de haute activité, l'augmentation de la température provoquée par la radioactivité des déchets sera un élément favorable qui augmentera la stabilité de l'apatite par rapport aux dégâts d'irradiation.

Cette stabilité est améliorée par la présence de fluor et les substitutions sur le site cationique [lxvi]. Ainsi, une fluoroapatite guérit plus facilement ses défauts qu'une apatite chlorée ou hydroxylée, et une apatite substituée sur son site cationique plus vite qu'une apatite non substituée.

### III-3-Etude des analogues naturels

#### III-3-1-Les britholites du môle In Ouzzal

Lorsqu'une apatite possède dans sa structure au moins un groupement silicate, elle est dénommée britholite. L'observation de ces britholites ayant inclus une quantité non négligeable de terres rares (La, Ce et Nd) et d'actinides (U et Th) a permis de mettre en évidence deux phénomènes :

- Tout d'abord, certaines britholites du môle In Ouzzal ont reçu une dose 2 à 3 fois supérieure à la dose critique d'amorphisation sans pour autant être métamictes. Ces doses critiques d'amorphisation sont de  $5 \cdot 10^{18}$  événements  $\alpha/g$  pour une apatite totalement phosphatée [lxvii, lxviii] et  $10^{19}$  événements  $\alpha/g$  pour une apatite totalement silicatée [5, lxix]. Il semble y avoir eu un phénomène d'auto-guérison.
- Une étude des traces de fission de l'uranium dans ces matériaux a montré que *plus ces britholites étaient riches en terres rares, en actinides et en groupements silicatés, moins ce phénomène de recuit était présent* [lxx, lxxi, lxxii].

Notons que dans tous les gisements de britholites découverts dans le monde (une dizaine seulement), il n'a été découvert que des britholites dont le rapport  $PO_4/SiO_4$  était proche de 1, c'est-à-dire seul témoin de l'existence de la solution solide en milieu naturel [lxxiii].

#### III-3-2-Les apatites d'Oklo

Les propriétés principales et la structure des apatites étant maintenant connues, on pourra ainsi mieux apprécier l'histoire des apatites d'Oklo. Il y a une trentaine d'années, on découvrait le phénomène d'Oklo [lxxiv]. En 1972, l'analyse isotopique du rapport  $^{235}U/^{238}U$  dans un laboratoire d'analyse de Pierrelate révèle une proportion en poids d'uranium 235 très inférieure au pourcentage universel. On conclut que des réactions nucléaires de fission avaient eu lieu il y a deux milliards d'années dans ce gisement d'uranium du Gabon. A cette époque, le rapport isotopique  $^{235}U/^{238}U$  était identique à la valeur du rapport isotopique de l'uranium enrichi actuellement utilisé pour fabriquer les combustibles des réacteurs à eau sous pression (REP). Différents foyers de réactions nucléaires se sont déclenchés à trois kilomètres sous terre grâce à différents facteurs : la présence d'eau qui a pu jouer le rôle de modérateur, la température et l'absence de substance neutrophage. De gros cristaux d'apatites formés dans certaines zones d'activité ont bien cristallisé pendant les réactions nucléaires, en incorporant une multitude d'éléments tels que des actinides majeurs (U, Pu) et des produits de fission (Sr, I, Zr, Hf ...) [lxxv]. Les quantités d'uranium et de thorium incorporées sont en réalité très faibles [66]. En conséquence, les doses d'irradiations  $\alpha$  ne représentent que  $8 \cdot 10^{18}$  événements  $\alpha/g$ , ce qui n'est guère plus d'une fois la dose nécessaire à l'amorphisation du matériau. Cette dose ne permet donc pas de conclure sur la résistance à long terme à l'auto-guérison, à la différence des britholites du môle In Ouzzal. On peut seulement dire que ces minéraux formés pendant les réactions nucléaires, ont confiné des faibles quantités d'actinides sur des périodes de temps géologiques en résistant à des taux d'irradiation externe élevés, mais également à la température et à la corrosion aqueuse [lxxvi, lxxvii, lxxviii].

En étudiant les propriétés remarquables des apatites, nous avons pu voir que *les fluoroapatites se révèlent plus stables, thermiquement et chimiquement, que les hydroxyapatites ou que les chloroapatites. De plus, la résistance chimique augmente avec l'introduction d'anion silicate dans la fluoroapatite phosphocalcique et la stabilité sous rayonnement est améliorée par la présence de fluor et les substitutions sur le site cationique. Enfin, l'étude des analogues naturels a permis de constater que les seuls témoins de la solution solide étaient des britholites dont le rapport  $PO_4/SiO_4$  était proche de 1.*

En conséquence, la composition de l'apatite choisie comme matrice possible qui présente toutes ces caractéristiques est :  $Ca_9An_1(SiO_4)_1(PO_4)_5F_2$  (dans le cas d'actinides trivalents, An). Elle est :

- majoritairement fluorée : la teneur en fluor pouvant varier de 1,5 à 2,
- principalement phosphatée,
- incorpore les actinides sur les sites cationiques Me, les compensations de charge se faisant par les groupements silicates,
- le rapport An/Ca ne dépasse pas 10 %.

# IV-Endommagement et diffusion de l'hélium : Revue des travaux antérieurs

De nombreux travaux antérieurs ont tenté d'éclairer les phénomènes d'endommagement et de diffusion de l'hélium dans les apatites. Ces travaux, faisant appel à différentes techniques et conditions expérimentales, sont présentés dans ce paragraphe.

## IV-1-Etude de l'endommagement

### IV-1-1-Détermination du rayon des traces latentes

#### A- Observation de traces latentes par microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique en transmission présente l'avantage de pouvoir observer directement les traces latentes créées par *perte d'énergie électronique*. Cependant, l'observation de ces traces est difficile à mettre en œuvre : elle nécessite soit des échantillons minces soit des échantillons broyés en fine poudre. De plus, les traces latentes se recuisent et disparaissent très facilement sous le faisceau électronique et sont souvent accompagnées d'un phénomène de radiolyse. Les observations des traces latentes sont néanmoins possibles dans la plupart des matériaux en étant conscient de ces phénomènes et en adoptant éventuellement des conditions expérimentales très précises pour réduire leurs effets.

Paul et coll. en 1992 [<sup>lxix</sup>] ont visualisé par MET des traces latentes dans des cristaux de *fluoroapatite de Durango* ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ) générées par fissions d'atomes d'uranium 235 induites par une irradiation de neutrons thermiques. Le faisceau électronique provenant d'un Jeol Jem-2000Fx a été optimisé afin de pouvoir réaliser une analyse prolongée des traces latentes : énergie des électrons inférieure à 200 keV, faible ouverture de faisceau électronique (40  $\mu$ m), flux maximal de  $10^6$  électrons/nm<sup>2</sup> et utilisation d'une grille de béryllium recouverte de carbone placée sur les grilles d'observation pour améliorer la conduction. Des observations du diamètre des traces latentes ont alors pu mettre en évidence que l'extension radiale de l'endommagement lors du passage d'un ion lourd dans la matière est fortement dépendante du réseau cristallin. Ainsi, les traces orientées perpendiculairement à l'axe c ont une valeur de diamètre comprise entre 3 et 9 nm, contre 5 à 13 nm pour celles orientées parallèlement à l'axe c.

En 2004, Jaskierowicz et coll. [<sup>lxxx</sup>] ont étudiés des traces latentes créées par des clusters de  $C_{60}$  de 30 MeV sur des cristaux de *fluoroapatite de Durango* ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ). Leurs observations ont été réalisées à l'aide d'un CM30 Philips à 300 kV. Les auteurs ont observé des traces continues et des traces discontinues sur leur longueur et une section efficace de différentes formes (gouttes, cylindriques et hexagonales) présentant une valeur de diamètre comprise entre 8 et 16 nm. Enfin, les auteurs avancent l'hypothèse que ces traces latentes ne soient pas constituées de matière amorphe mais plutôt de gaz.

#### B- Détermination du rayon effectif d'amorphisation par DRX et RBS

Une première étude menée par Villa et coll. en 1999 [<sup>lxxxi</sup>] avait permis d'évaluer sur des cristaux de *fluoroapatite de Durango* ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ), irradiés avec des ions Kr, le rayon effectif d'amorphisation  $R_e$  pour différentes pertes d'énergie électronique  $(dE/dx)_e$  par RBS-canalitée, l'amorphisation se faisant

par pertes d'énergie électroniques. Les rayons effectifs d'amorphisation ont été déduits en affinant les fractions cristallines  $F_C$  par une *loi de Poisson*. Ces fractions cristallines sont déduites de la relation :  $F_C = 1 - F_D$  avec  $F_D = (Y_I - Y_C)/(Y_R - Y_C)$ , où  $F_D$  est la fraction d'endommagement,  $Y_I$  et  $Y_C$  représentent respectivement le rendement de rétrodiffusion du cristal irradié et du cristal vierge, orientés en canalisation, et  $Y_R$  le rendement de rétrodiffusion du cristal vierge orienté aléatoirement. Les auteurs ont mis en évidence l'augmentation de  $R_e$  avec  $(dE/dx)_e$ . La détermination de  $R_e$  a été associée à l'observation de la morphologie des traces par révélation chimique ( $HNO_3$  à 22 °C pendant 45 s). La figure IV-1 représente l'évolution de  $R_e$  en fonction de  $(dE/dx)_e$  ainsi que la morphologie supposée des traces associées.

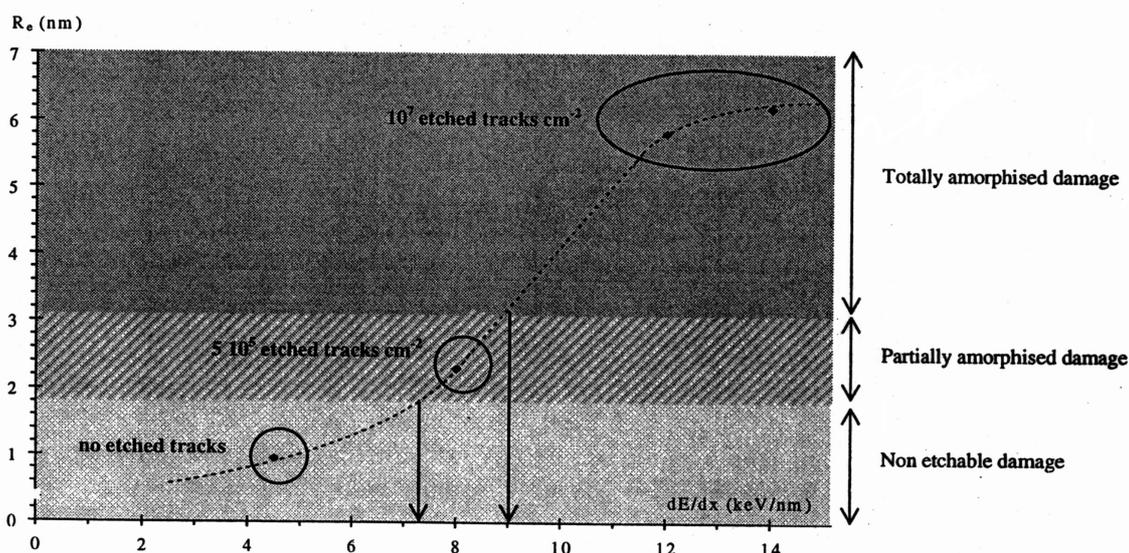


Figure IV-1 : Evolution de  $R_e$  dans des apatites irradiées par des ions  $^{86}Kr$  en fonction de la perte d'énergie électronique  $(dE/dx)_e$ . Les expériences de révélation chimique permettent d'associer la morphologie du dommage à chaque  $(dE/dx)_e$  : amorphisation totale pour  $R_e = 6,3$  nm et  $5,8$  nm; dommages partiellement amorphisés pour  $R_e = 2,3$  nm et pas de dommages révélés pour  $R_e = 0,9$  nm [73].

Une autre étude a été menée par Tisserand et coll. en 2003 [lxxxii] pour comparer l'amorphisation de ces mêmes cristaux de *fluoroapatite de Durango* ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ) étudiés en RBS-canalisé avec l'amorphisation d'apatites *frittées monosilicatées* ( $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$ ) mesurée par DRX (Diffraction des Rayons X) en fonction de la perte d'énergie électronique  $(dE/dx)_e$ . Les auteurs observent un bon accord entre le rayon effectif d'amorphisation pour une même perte d'énergie électronique entre les apatites frittées monosilicatées et les monocristaux de Durango (tableau IV-1). Les rayons effectifs d'amorphisation ont aussi été déduits en affinant les fractions cristallines  $F_C$  par une *loi de Poisson*. Les fractions cristallines ont été définies en DRX comme le rapport entre l'intensité d'un pic enregistré sur un échantillon irradié et l'intensité de ce même pic enregistré sur un échantillon vierge. Notons que certaines valeurs de rayon effectif d'amorphisation précédées d'une astérisque (\*) dans le tableau IV-1 ont été déterminées par Villa et coll. en 1999 [73].

DRX	$S_e$ (keV.nm <sup>-1</sup> )	$R_e$ (nm)	RBS	$S_e$ (keV.nm <sup>-1</sup> )	$R_e$ (nm)
$^{48}Ca$	4,2	$1,0 \pm 0,1$	-	-	-
$^{36}Ar$	4,4	$1,2 \pm 0,1$	$^{86}Kr$	*4,5	$0,9 \pm 0,3$
$^{48}Ca$	5,9	$2,2 \pm 0,1$	-	-	-
$^{48}Ca$	7,6	$2,6 \pm 0,1$	$^{86}Kr$	*8	$2,0 \pm 0,4$
$^{78}Kr$	10,1	$3,6 \pm 0,2$	-	-	-
$^{74}Ge$	10,7	$3,5 \pm 0,1$	$^{86}Kr$	11,7	$5,5 \pm 0,8$

$^{78}\text{Kr}$	10,7	$2,9 \pm 0,1$	$^{86}\text{Kr}$	*12	5,8
$^{78}\text{Kr}$	13,7	$4,8 \pm 0,1$	$^{86}\text{Kr}$	*14,1	$5,1 \pm 1,1$
$^{124}\text{Xe}$	20	$4,1 \pm 0,1$	-	-	-
$^{124}\text{Xe}$	20	$4,6 \pm 0,4$	-	-	-

Tableau IV-1 : Valeurs obtenues par DRX [74] du rayon effectif d'amorphisation ( $R_e$ ) pour des fluoroapatites monosilicatées irradiées avec des ions lourds et comparées aux résultats obtenus sur des fluoroapatites complètement phosphatées irradiées avec des ions Kr par RBS [73].

## IV-1-2-Gonflement sous irradiation

Notons que l'irradiation est généralement accompagnée d'un gonflement en volume des céramiques variant de 5 à 20 % suivant les matériaux [5]. Ce gonflement macroscopique est la résultante de trois effets :

- 1) la transformation de phase cristal-amorphe, la nouvelle phase étant beaucoup moins dense,
- 2) l'augmentation de la maille du réseau cristallin due à l'accumulation de défauts ponctuels,
- 3) des défauts étendus tels que les dislocations, les bulles de gaz ou bien les microfissures.

En général, le premier effet est responsable de l'essentiel du gonflement. Mais, si la céramique n'est que peu endommagée, l'expansion des paramètres de la maille élémentaire prend une part importante du gonflement macroscopique. Ainsi, une étude de Weber et coll. sur la britholite  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopée en  $^{244}\text{Cm}$  a montré que même si l'amorphisation n'est pas totale avec  $1.10^8$  événements  $\alpha/\text{g}$ , l'augmentation des paramètres de maille est maximum et contribue à la hauteur de 1,3 % à 5 % de gonflement macroscopique obtenu à ce niveau de dose [lxxxiii]. Les particules  $\alpha$  créent une centaine de paires de Frenkel par ion le long de leurs parcours qui contribuent à cette augmentation de volume de la maille élémentaire [lxxxiv]. Lorsque le processus d'amorphisation se poursuit, la contribution de la maille élémentaire [lxxxv] décroît jusqu'à zéro, tandis que le gonflement macroscopique atteint 9,4 % à saturation pour cette composition particulière d'apatite [lxxxvi]. Dans la plupart des études sur les effets de la décroissance  $\alpha$ , la fraction d'augmentation de volume provoquée par les défauts étendus est négligeable, sauf en cas de formation de bulles d'hélium ou de fissuration de la matrice [5].

## IV-1-3-Mécanismes de restauration thermiquement activées

Les études entreprises jusqu'à présent ont permis de donner l'évolution de la morphologie des traces latentes et des traces révélées lors d'un recuit thermique et enfin de faire une comparaison du mécanisme de recuit pour différentes compositions d'apatite.

### A- Evolution de la morphologie des traces lors d'un recuit thermique

Une étude de Paul en 1993 [lxxxvii] a consisté à observer dans de mêmes conditions de recuit des traces révélées et des traces latentes créées par pertes d'énergie électronique dans des cristaux naturels de fluoroapatites de Durango ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ). Dans cette étude, les échantillons ont d'abord été recuits (5 h à 650 °C) pour éliminer toutes traces naturelles, puis de nouvelles traces ont été générées par fissions d'atomes d'uranium 235 par neutrons thermiques jusqu'à obtenir une densité surfacique de  $10^9$  traces. $\text{cm}^{-2}$ . Les apatites ont ensuite subi un traitement thermique à différentes températures et durées de recuit. Après ce traitement, une partie des échantillons a subi une révélation chimique ( $\text{HNO}_3$  à 25 °C pendant 20 s) et l'autre partie a été préparée pour l'observation par TEM ; elles ont alors été broyées en fine poudre puis déposées sur une grille de carbone. Les traces révélées ont été observées avec un microscope optique Nikon Labophot-Pol et les traces latentes avec un microscope électronique en transmission Jeol Jem-2000 Fx équipé d'un porte-objet refroidissant. Des observations ont alors pu être effectuées en parallèle pour

différentes conditions de recuit (différentes températures et durées de recuit). Elles suggèrent que le taux de recuit n'est pas le même dans les deux cas. Par exemple, pour un recuit à 450 °C pendant 5 h les traces révélées ont complètement disparues alors que subsistent des traces latentes. Le degré de recuit déterminé en révélation chimique des traces de fission dans les apatites est donc surestimé. Cette étude a permis de schématiser la morphologie des traces au cours du recuit (figure IV-2). Initialement, la trace est continue. Au début du recuit, sa taille diminue puis sa surface devient irrégulière. Il apparaît alors une segmentation de la trace qui a été révélée par diffraction X aux petits angles (Dartyge et coll., 1981 [lxxxviii]). Puis, la taille des segments diminue et leur forme se rapproche d'une sphère. Le diamètre de ces sphères se réduit pour atteindre une valeur minimale de 30 Å. Finalement, ces sphères subissent un recuit total instantané.

Lors d'un recuit thermique, il apparaît donc des zones de matériaux recristallisés, qui peuvent être détectées par révélation chimique lorsqu'elles sont suffisamment concentrées le long de la trace latente.

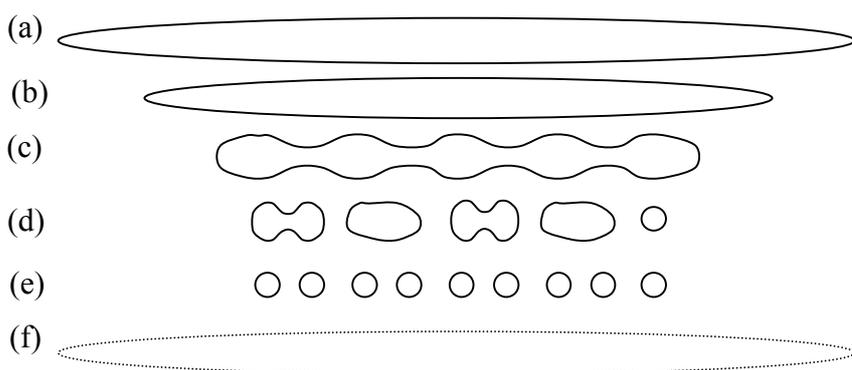


Figure IV-2 : Schéma illustrant les différents stades de recuit d'une trace de fission, reconstruits à l'aide de l'étude de la révélation chimique et des observations en MET. a) Trace initiale avant recuit. b) Raccourcissement initial de la longueur de la trace. c) Développement d'une morphologie irrégulière de la trace. d) Segmentation de la longueur de la trace. e) Espacement des segments optimisé et forme du segment se rapprochant d'une sphère. f) Recuit instantané des sphères [79].

Une autre étude a été menée par Villa et coll. en 2000 [lxxxix] sur des cristaux naturels de fluoroapatite de Durango ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ) irradiés avec des ions  $^{86}Kr$ . Cette étude a consisté à déterminer l'évolution du rayon effectif d'amorphisation  $R_e$  en fonction du temps de recuit pour différentes pertes d'énergies électroniques par spectroscopie RBS-canalisée. Les auteurs (tableau IV-2) montrent que  $R_e$  diminue avec l'augmentation du temps de recuit à 300 °C.

(dE/dx) <sub>e</sub> (keV.nm <sup>-1</sup> )	Temps de recuit (min)	$R_e$ (nm)	Densité de traces (cm <sup>-2</sup> )
14	0	6,3	1,2×10 <sup>7</sup>
	360	3,8	-
	4700	3,0	1,2×10 <sup>7</sup>
	5400	1,2	0
12	0	5,8	2×10 <sup>7</sup>
	360	3,4	-
	4700	2,4	9×10 <sup>6</sup>
	5400	1,7	0
8	0	2,3	5×10 <sup>5</sup>
	30	1,3	-
	90	0,7	0
4.5	0	0,9	-
	60	0,3	-

Tableau IV-2 : Evolution du diamètre effectif des traces et de la densité des traces en fonction du temps de recuit pour un recuit à 300 °C et pour différentes pertes d'énergies électroniques [81].

## B- Comparaison du mécanisme de recuit pour différentes compositions d'apatites

En 1994, Wang et coll. [xc] ont comparé l'amorphisation et la recristallisation d'une *fluoroapatite de Durango* ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) et d'une *britholite à six silicates* ( $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ) par microscopie électronique à transmission. Les échantillons ont été irradiés avec des ions Kr de 1,5 MeV à des températures variables (de 15 K à 680 K) au HVEM-Tandem Facility du laboratoire national d'Argonne, puis les observations de microscopie électronique ont été réalisées in situ avec un microscope électronique en transmission Topcon 002B à 200 kV. L'observation révèle un endommagement par *cascades de collisions nucléaires*, l'énergie d'irradiation étant trop faible pour provoquer un endommagement par pertes d'énergie électronique. Les auteurs ont montré qu'à des températures inférieures à 350 K,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  s'amorphise à des doses plus faibles que  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  à cause de sa plus faible énergie de déplacement. Par contre, à haute température,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  nécessite des doses plus fortes que  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  pour devenir complètement amorphe, à cause de sa plus faible barrière énergétique de recristallisation. Ces deux phénomènes observés dans  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  ont été associés à la faible énergie des liaisons P-O par rapport aux liaisons Si-O et à la grande mobilité du fluor. Enfin, en utilisant une méthode d'analyse [xci], les auteurs ont déterminé à partir de la courbe représentée figure IV-3 l'énergie d'activation associée au processus de recuit thermique et la température critique au-dessus de laquelle l'amorphisation complète ne peut avoir lieu. L'énergie d'activation de la recristallisation sous irradiation a été évaluée à 0,07 eV pour  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et 0,13 eV pour  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , et la température critique à 475 K pour  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et 711 K pour  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .

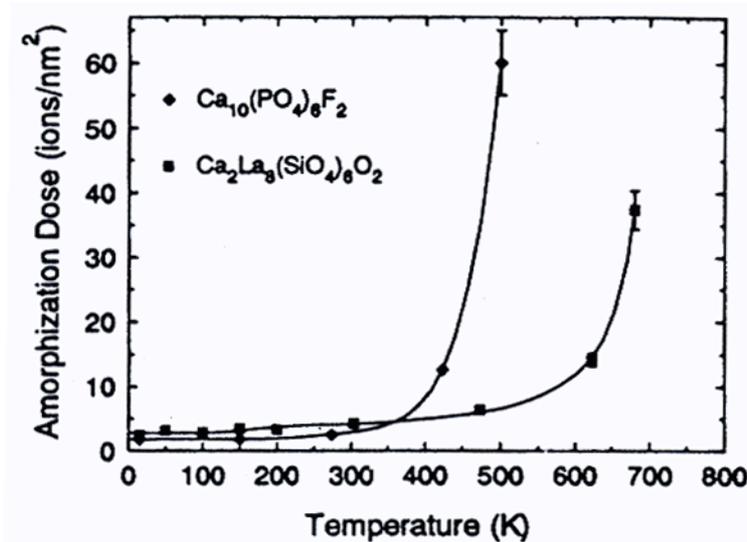


Figure IV-3 : Comparaison de la dépendance en température de la dose critique d'amorphisation, pour  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  sous une irradiation d'ions Kr de 1,5 MeV [82].

## IV-1-4-Mécanisme de restauration induite par l'ionisation

### A- Mise en évidence du recuit par les particules $\alpha$

Ouchani et coll. [xcii] en ont étudié en RBS des monocristaux de *fluoroapatite de Durango* ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) et ont observé le recuit des *défauts nucléaires*, produits par des ions lourds (Pb de 220 keV) simulant les reculs  $\alpha$ , sous irradiation avec des ions hélium d'énergies comprises entre 0,3 et 3,2 MeV. Cet effet est appelé le recuit  $\alpha$ . Il a été montré que dans cette gamme d'énergie, l'évolution du recuit était liée au pouvoir d'arrêt électronique. L'intégrale du pic défaut dû aux atomes de calcium déplacés est représenté par une équation de la forme :  $y = y_0 + y_1 \exp(-f\phi t)$ , où  $y_0$  est la concentration

initiale des défauts dans l'échantillon,  $y_1$  la concentration des défauts introduits par l'implantation d'ions plomb,  $f$  la section efficace de recuit des défauts par les particules  $\alpha$  ayant une énergie donnée et  $\phi t$  la fluence d'ions hélium. L'évolution du désordre en fonction de la dose correspond à une cinétique d'ordre 1, montrant que le mécanisme de recuit se produit en une seule étape : les atomes déplacés retrouvent directement des positions équivalentes à leurs positions d'équilibre initiales. De plus, Ouchani et coll. [84] ont également montré qu'à une température moyenne de stockage égale à 50 °C, l'effet du recuit thermique peut être totalement négligé devant le recuit  $\alpha$ , même quand l'activité  $\alpha$  est réduite d'un facteur 1000 avec le temps. En conséquence, dans le cas de l'immobilisation des actinides dans la structure apatitique, le recuit  $\alpha$  sera le processus de recuit dominant, pouvant permettre à la matrice de conserver sa structure cristalline ou un niveau d'endommagement relativement faible.

### *B- Effet de la composition chimique sur le recuit $\alpha$*

Soulet et coll. [xciii] ont étudié la guérison des *défauts nucléaires* créés par des ions Pb de 320 keV par une irradiation avec des ions He de 100 keV, sur des apatites dont le rapport silicate/phosphate et la substitution OH/F<sup>-</sup> varie ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ,  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ ,  $\text{Ca}_7\text{Nd}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}_2)$ ). Cette étude a été réalisée en utilisant un microscope électronique en transmission, en ligne avec l'implanteur d'ions IRMA permettant des irradiations in situ. Après chaque irradiation, le niveau de désordre est mesuré en utilisant la technique de Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (SAED). Les auteurs ont pu ainsi conclure que l'efficacité du recuit  $\alpha$  diminue avec la substitution en silicate et le remplacement de F<sup>-</sup> par OH<sup>-</sup>.

Notons que ce mécanisme de guérison est similaire au recuit des défauts par un faisceau d'électron, la dose critique d'amorphisation étant toujours plus importante en présence d'un faisceau d'électrons [xciv, xcvi]. Cette variation de dose d'amorphisation suit la densité d'énergie déposée par les électrons dans les zones amorphes comme dans le cas du recuit  $\alpha$ .

### *C- Effet du pouvoir d'arrêt électronique sur le recuit par l'ionisation*

Afin de déterminer la valeur seuil du pouvoir d'arrêt électronique produisant un recuit de la fluoroapatite phosphocalcique, Ouchani et coll. [84] ont irradié un échantillon vierge et un échantillon déjà partiellement endommagé (par des ions plombs de 220 keV) avec des ions bore de 5 MeV déposant 1,4 keV/nm par interactions inélastiques. Les deux échantillons deviennent complètement amorphes après une dose de  $10^{15}$  B/cm<sup>2</sup>. Par ailleurs, les ions d'oxygène de 400 keV déposant 0,8 keV/nm n'amorphisent pas totalement la fluoroapatite malgré un nombre de déplacements par atomes (dpa) supérieur à la dose entraînant l'amorphisation : 0,5 dpa. En conséquence, le phénomène de recuit par ionisation ne se produirait dans la fluoroapatite que sur une plage limitée de perte d'énergie électronique, mais cette étude n'a pas été réalisée sur une large gamme de pertes d'énergie électronique. L'efficacité du recuit peut dépendre de la nature de la particule ionisante et de la composition chimique de la cible.

## **IV-2-Etude de la diffusion de l'hélium**

### **IV-2-1-Mécanismes de diffusion**

Au cours de l'étude du recuit thermique par RBS, Ouchani et coll. ont aussi mis en évidence la présence de cratères [xcvi]. Le mécanisme de formation le plus plausible de ces cratères est une exfoliation du minéral sous l'impact du faisceau d'hélium d'analyse. Cette hypothèse est confirmée par la profondeur des cratères (4  $\mu\text{m}$ ) correspondant bien au parcours projeté des ions hélium. La dose délivrée est  $1,1 \cdot 10^{17}$  He/cm<sup>2</sup>, correspondant à une concentration atomique d'hélium de 5 %. Cette dose ne semble pas varier fortement avec la température ou l'orientation cristalline [xcvii]. L'exfoliation du monocristal de fluoroapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) est un phénomène qui se produit uniquement si le profil d'hélium est distant

d'au moins  $1,5 \mu\text{m}$  de la surface et si la concentration d'hélium n'est pas uniforme. Si ce n'est pas le cas, le mécanisme d'évacuation de l'hélium pourrait être lié à la formation d'un réseau de microcanaux perpendiculaires à la surface et interconnectés sur toute la profondeur implantée dans lesquels le gaz peut circuler et atteindre la surface (figure IV-4a) [xcviii]. Contrairement au monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) Soulet et coll. [85] ont montré que les frittés de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et de  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  résistent à l'accumulation de l'hélium implanté. La microstructure semble donc avoir une influence manifeste sur cette résistance, grâce à une évacuation probable de l'hélium par les joints de grains. Mais, étant donné les résultats obtenus sur le monocristal et les grandes tailles de grains de ces frittés ( $40$  et  $10 \mu\text{m}$ ), l'hélium n'est pas en mesure d'atteindre un joint de grains avec des microcanaux perpendiculaires. Soulet a supposé une géométrie de ces canaux parallèles à la surface qui permettrait ensuite à l'hélium d'atteindre les joints de grains (figure IV-4b)).

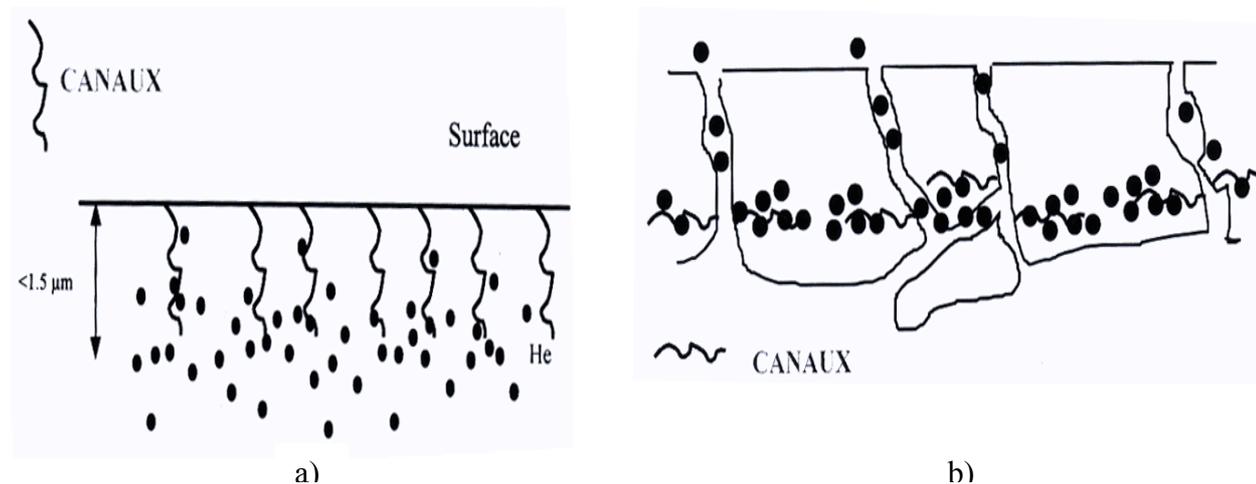


Figure IV-4 : Schéma du principe de l'évacuation de l'hélium implanté a) dans un monocristal, à proximité de la surface, par un réseau de microcanaux. b) dans une céramique, en profondeur, par un réseau de microcanaux et par la diffusion à travers les joints de grains [85].

#### IV-2-2-Détermination de la diffusion thermique

Les premières études de diffusion de l'He dans des apatites ont été réalisées par Zeitler et coll. [xcix] en 1987 et par Lippolt et coll. [°] en 1994. Ces auteurs, dans le but de dater l'âge des minéraux, déterminent par dégazage, les énergies d'activation de la diffusion d'He et les coefficients de diffusion relatifs à différentes apatites provenant de milieux géologiques différents. Zeitler, dont l'étude porte sur une fluoroapatite de Durango, détermine une énergie d'activation de  $1,67 \text{ eV}$ . Lippolt, pour différentes compositions d'apatite, donne des énergie d'activation comprises entre  $0,73 \text{ eV}$  et  $1,97 \text{ eV}$  et des coefficients de diffusion extrapolés à  $25 \text{ °C}$  compris entre  $10^{-27}$  et  $10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Une autre détermination a pu être réalisée par Ouchani et al. [ci] par ERDA (Analyse par Détection des Reculs Elastiques) sur une fluoroapatite de Durango et sur deux frittés ( $\text{Ca}_{9,99}\text{Na}_{0,01}\text{Nd}_{0,01}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  et  $\text{Ca}_{9,80}\text{Na}_{0,20}\text{Nd}_{0,20}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ). La diffusion thermique de l' $^4\text{He}$  a été mesurée dans une gamme de températures comprises entre  $120 \text{ °C}$  et  $250 \text{ °C}$ . L'extrapolation à la température ambiante de la droite d'Arrhenius alors obtenue, définie par une énergie d'activation de  $1,25 \pm 0,02 \text{ eV}$ , donne un coefficient de diffusion égal à  $10^{-23} \text{ cm}^2/\text{s}$  à  $25 \text{ °C}$  pour les trois échantillons. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Zeitler et Lippolt (figure IV-5).

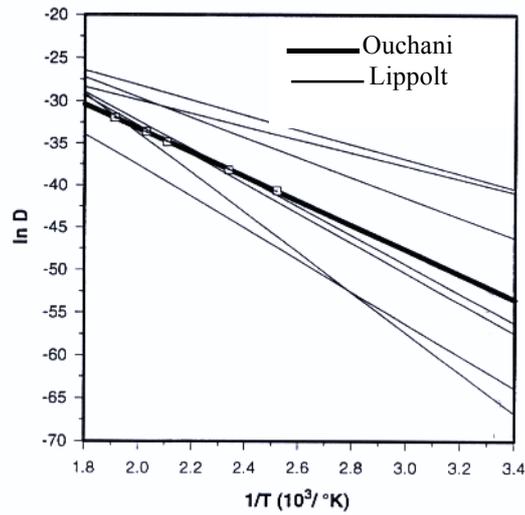


Figure IV-5 : Droite d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'hélium pour des monocristaux de fluoroapatite (Lippolt) [92] et pour une fluoroapatite de Durango (Ouchani) [93].

Enfin, par NRA (Analyse par Réaction Nucléaire) en utilisant la réaction nucléaire  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$  sur des frittés monosilicatés ( $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ ), Costantini et al. [76] ont aussi déterminé la diffusion thermique de l'hélium sur une gamme de température allant de 200 °C à 400 °C et ont déduit une énergie d'activation de 1,08 eV et un coefficient de diffusion  $D(25\text{ °C}) = 5.10^{-23}\text{ cm}^2/\text{s}$ . Ces résultats étant sont en bon accord avec les précédents.

# V-Conclusions et but de l'étude

Au cours de ce premier chapitre, nous avons pu comprendre quels étaient les problèmes liés au stockage des déchets nucléaires. Ainsi, lors du confinement des radionucléides, les matrices peuvent être confrontées en majeure partie à l'endommagement dû aux reculs  $\alpha$  lors de la désintégration  $\alpha$  et, pour une part plus faible, aux produits de fission lors de la fission spontanée des radionucléides, ainsi qu'à l'émission d'hélium pouvant donner lieu à des phénomènes d'accumulation de gaz.

L'apatite présente de remarquables propriétés et peut être une matrice de confinement des radionucléides. L'étude des analogues naturels a permis de déterminer la meilleure composition chimique :  $\text{Ca}_9\text{An}_1(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  (avec An : Actinides mineurs trivalents). Cette composition doit être majoritairement fluorée et principalement phosphatée.

Les études recensées dans la littérature sont nombreuses, mais pour autant ne concernent que peu de composition différentes de fluoroapatite, il s'agit de la fluoroapatite de Durango ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) et du fritté monosilicaté ( $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$ ) principalement. De plus, elles sont relativement disparates. Aucune étude systématique n'a permis de croiser les comparaisons entre polycristaux et monocristaux avec l'influence de la composition chimique et avec l'influence de la perte d'énergie électronique sur l'endommagement et sur la diffusion de l'hélium. Enfin, l'influence de l'irradiation sur la diffusion de l'hélium n'a été étudiée pour aucun composé.

Néanmoins, des résultats très importants ressortent de ces travaux concernant :

- 1) L'influence de l'orientation cristalline des monocristaux de *fluoroapatite de Durango* sur le diamètre des traces latentes créées par pertes d'énergie électronique [71] : les traces orientées perpendiculairement à l'axe c ont un diamètre inférieur à celles orientées parallèlement à l'axe c. Mais, cette *observation reste unique*.
- 2) L'évolution du rayon effectif d'amorphisation  $R_e$  sur des monocristaux de fluoroapatite de Durango et sur le fritté monosilicaté  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  en fonction de la perte d'énergie électronique [73, 74].
- 3) L'évolution de la morphologie des traces latentes en fonction d'un recuit thermique sur des monocristaux de fluoroapatite de Durango [79].
- 4) L'influence de la composition chimique sur l'endommagement et sur la recristallisation [82, 85] : le taux d'amorphisation et de recristallisation diminue avec l'augmentation du nombre de silicate dans la structure.
- 5) Les mécanismes de diffusion et la détermination de l'énergie d'activation (de l'ordre de l'eV) et du coefficient de diffusion de l'hélium [76, 85, 88-93].

## **But de l'étude :**

Fort de ces observations, notre but a été d'étudier :

1. l'endommagement dû aux produits de fission et aux reculs  $\alpha$  dans :

- des monocristaux naturels de fluorapatite de Durango, par Diffraction X et micro-spectrométrie Raman, en fonction de l'orientation cristalline et de la perte d'énergie électronique.

- des céramiques frittées d'apatite au néodyme de formule  $\text{Ca}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$  dont nous avons fait varier le rapport  $(\text{PO}_4)/(\text{SiO}_4)$ , par MET, Diffraction X et micro-spectrométrie Raman, en fonction de la composition chimique et de la perte d'énergie électronique.

2. la diffusion thermique et la diffusion après irradiation de l'hélium, dans ces mêmes céramiques frittées, par la réaction nucléaire  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$ , en fonction de la composition chimique et de la perte d'énergie électronique.

- [<sup>1</sup>] B. Bouillis, 1997, "Retraitement et séparation des radionucléides à vie longue. Les déchets nucléaires", *Ed. Société française de physique*, PP. 69-92.
- [<sup>1</sup>] C. Fillet, S. Camaro, 1999, *Rapport Technique RT/DRRV/N°99.012*.
- [<sup>1</sup>] P. Toulhoat, 2000, 43<sup>ème</sup> *Colloque de l'INSTN*.
- [<sup>1</sup>] A. Dunlop et al., 1993, "Materials under irradiation", *Solid State Phenomena* vol. **30-31**.
- [<sup>1</sup>] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, Hj. Matzke, A.T. Motta, M.A. Natası, E.H.K. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, 1998, *J. Mater. Res.* **13**, PP. 1434.
- [<sup>1</sup>] P. Goodhew, 1991, "Fundamental aspects of inert gases in solids", *Eds. S.E. Donnelly and J.H. Evans. Plenum, New York, Journal of Nuclear Materials* **189**, PP. 155.
- [<sup>1</sup>] E. Rutherford, 1911, *E. Phil. Mag.* **25**, PP. 669.
- [<sup>1</sup>] O.B. Firsov, 1958, *J. Exp. Theor. Phys.* **34**, PP. 447.
- [<sup>1</sup>] J.P. Biersack, 1968, *Z. Phys.* **211**, PP. 495.
- [<sup>1</sup>] G.H. Kinchin, R.S. Pease, 1955, *Rep. Prog. Phys.* **1**, PP. 18.
- [<sup>1</sup>] J. P. Biersack, L.G. Haggmark, 1980, "A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets". *Nucl. Instr. and Meth.* **174**, PP. 18.
- [<sup>1</sup>] N. Bohr, 1913, *Phil. Mag.* **25**, PP. 10.
- [<sup>1</sup>] S. Datz, 1973, "Radiation damage processus in materials", *ed. C.H.S. Dupuy Noordhorff*, PP. 119.
- [<sup>1</sup>] N. Bohr, 1948, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk* **18**.
- [<sup>1</sup>] E.C.M. Silk, R.S. Barnes, 1959, *Phil. Mag.* **4**, PP. 970.
- [<sup>1</sup>] D. Groult, M. Hervieu, N. Nguyen, B. Raveau, 1988, "GeV-xenon ion latent tracks in  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ : Mössbauer and electron microscopy studies", *J. of Solid State Chem.* **76**, PP. 248-259.
- [<sup>1</sup>] J. Maul, T. Berg, K. Eberhardt, 2004, *Nucl. Inst. Meth.*, in Press.
- [<sup>1</sup>] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, 1965, "Solid state Tack detectors; Application to nuclear sciences and geophysics", *Ann. Rev. Nuc. Sci.* **15** PP. 1.
- [<sup>1</sup>] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, 1975, "Nuclear Tracks in Solids", *Univ. of California Press*.
- [<sup>1</sup>] H. G. Paretzke, E.V. Benton, R.P. Henke, 1973 "On particle track evolution in dielectric track detectors and charge identification through track radius measurement", *Nucl. Instr. And Methods* **108**, PP. 73.
- [<sup>1</sup>] C. Houpert, F. Studer, H. Pascard, Jin Yun Fan, M. Toulemonde, 1991, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **19**, PP. 85.
- [<sup>1</sup>] E. Dartyge, 1981, "Etude par diffusion de rayons X aux petits angles de la trace latente des ions lourds de haute énergie dans des solides isolants", *Thèse de l'Université d'Orsay*.
- [<sup>1</sup>] D. Lesueur, A. Dunlop, 1993, *Radiat. Eff.* 126
- [<sup>1</sup>] F. Desauer, 1923, *Z. Physik* **38**, PP. 12.
- [<sup>1</sup>] F. Seitz, J.S. Koehler, 1956, *Sol. St. Phys.* **2**, PP. 305.
- [<sup>1</sup>] A. Sigrıst, R. Balzer, 1977, *Helv. Phys. Acta* **50**, PP. 49.
- [<sup>1</sup>] M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, 1992, "Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semi-conductors", *Phys. Rev.* **B46**, PP. 14362-69.
- [<sup>1</sup>] G. Szenes, 1995, "General features of latent track formation in magnetic insulators irradiated with swift heavy ions", *Phys. Rev.* **B51**, PP. 8026-29.
- [<sup>1</sup>] G. Szenes, 1995, "A thermal spike model of the amorphization of insulators by high-energy heavy ion irradiation", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **373**, PP. 365-70.
- [<sup>1</sup>] C.C. Watson, T.A. Tombrello, 1985, *Rad. Effects* **89**, PP. 263.
- [<sup>1</sup>] J.F. Gibbons, 1972, *Proc. IEEE* **60**, PP. 1062.
- [<sup>1</sup>] A. Benyagoub, J.C. Pivin, F. Pons, L. Thomé, 1986, *Phys.Rev.* **B34**, PP. 4464.
- [<sup>1</sup>] G. Fuchs, F. Studer, E. Balanzat, D. Groult, J.C. Jousset, B. Raveau, 1985, *Nucl. Inst. Meth.* **B12**, PP. 471.
- [<sup>1</sup>] G. Fuchs, F. Studer, E. Balanzat, D. Groult, M. Toulemonde, J.C. Jousset, 1987, *Europhysics Letters* **3**, PP. 321.
- [<sup>1</sup>] F. Studer, N. Nguyen, G. Fuchs, M. Toulemonde, 1986, *Hyperfine Interactions* **29**, PP. 1287.
- [<sup>1</sup>] M. Toulemonde, D. Groult, N. Nguyen, F. Studer, 1986, *Proc. EMRS*, PP. 121.
- [<sup>1</sup>] M. Toulemonde, G. Fuchs, N. Nguyen, F. Studer, D. Groult, 1986, *Phys. Rev.* **B35** (13), PP. 6560.
- [<sup>1</sup>] F. Studer, D. Groult, N. Nguyen, M. Toulemonde, 1987, *Nucl. Inst. and Meth.* **B19/20**, PP. 856.
- [<sup>1</sup>] D. Groult, M. Hervieu, N. Nguyen, F. Studer, M. Toulemonde, 1988, *Sol. State Phys. Series, Defect and diffusion forum*, **57-58**, PP. 391-408.
- [<sup>1</sup>] F. Studer, H. Pascard, D. Groult, C. Houpert, N. Nguyen, M. Toulemonde, 1988, *Nucl. Inst. Meth.* **B32**, PP. 389.
- [<sup>1</sup>] C. Houpert, M. Hervieu, D. Groult, F. Studer, M. Toulemonde, 1988, *Nucl. Inst. Meth.* **B32**, PP. 393.
- [<sup>1</sup>] M. Toulemonde, F. Studer, 1988, *Philisophical Magazine* **A58**, PP. 799-808.

- [<sup>1</sup>] C. Houpert, N. Nguyen, F. Studer, D. Groult, M. Toulemonde, 1988, *Nucl. Inst. Meth.* **B34**, PP. 228.
- [<sup>1</sup>] F. Studer, C. Houpert, D. Groult, M. Toulemonde, 1989, *Rad. Eff. and Def.* **110**, PP. 55.
- [<sup>1</sup>] C. Houpert, D. Groult, F. Studer, M. Toulemonde, 1989, *Rad. Eff. and Def.* **110**, PP. 189.
- [<sup>1</sup>] F. Studer, C. Houpert, H. Pascad, R. Spohr, J. Vetter, M. Toulemonde, J. Yun Fan, 1991, *Rad. Eff. and Def.* **116**, PP. 59.
- [<sup>1</sup>] A. Meftah, 1993, "Dommage induit par les ions lourds rapides dans les isolants par dépôt d'énergie électronique", *Thèse de l'Université de Caen*, PP.127.
- [<sup>1</sup>] C. Rey, 1995, *L'actualité chimique*, PP. 41-45.
- [<sup>1</sup>] J.C. Elliot, 1964, "The crystallographic structure of dental enamel and related apatites", *Thèse de l'Université de Londres*.
- [<sup>1</sup>] F. Samec, 1965, "Contribution à l'étude des échangeurs d'ions de structure apatitique", *Thèse de l'Université de Toulouse*.
- [<sup>1</sup>] P.V. Riboud, 1969, *C.R.Acad.Sci.*, PP. 269.
- [<sup>1</sup>] J.C. Elliot, 1994, "Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates", *Elsevier*.
- [<sup>1</sup>] V.M. Valyashko, L.N. Korgarko, I.L. Khodakpovskiy, 1968, *Geokhimiya* **1**, PP. 26-36.
- [<sup>1</sup>] E.J. Duff, 1972, *J. Chem. Soc. London* **A64**, PP. 1156-1174.
- [<sup>1</sup>] J. Carpéna, J.I. Lacout, 1997, "Des apatites naturelles aux apatites synthétiques", *L'Act. Chim. (R)*.
- [<sup>1</sup>] J. Carpéna, D. Mailhe, 1989, "Fission track dating. Its importance in geology", *E. Roth et B. Poty*.
- [<sup>1</sup>] Jonckere, *communication personnelle*.
- [<sup>1</sup>] J. Carpéna, 1997, "Uranium-235 Fission track annealing in minerals of the apatite group," *Advances in Fission Track Geochol.*
- [<sup>1</sup>] R.C. Ewing, L.M. Wang, W.J. Weber, 1995, "*Materials Research Society Proceedings*", **373**.
- [<sup>1</sup>] L.M. Wang, M. Cameron, W.J. Weber, K.D. Crowley, R.C. Ewing, 1994, "Hydroxyapatite and related materials," *CRC Press Inc., P.W. Brown and B. Constantz*, PP. 243.
- [<sup>1</sup>] W.J. Weber, R.C. Ewing, A. Meldrum, 1997, *J. Nucl. Mater.* **250**, PP. 147.
- [<sup>1</sup>] J. Carpéna, 1998, "Advances in fission track geochronology," *Kluwer Academic Publishers, P. Van Den Hante and F.D. Eorte Eds*, PP. 81-92.
- [<sup>1</sup>] J. Carpéna, L. Boyer, J.L Lacout, 1998, *French Patent*.
- [<sup>1</sup>] L. Boyer, 1998, "Synthèse et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares: Application au nucléaire", *Thèse de l'Université de Toulouse*.
- [<sup>1</sup>] M.R. Hugson, J.E. Sen Gupta, 1964, "A thorium intermediate member of the britholite apatite series," *Am. Mineral.* **49**, PP. 937-951.
- [<sup>1</sup>] R. Boudou, H. Bouzigues, N. Morin, J.P. Pfielmann, 1972, *Compte rendu Académie des sciences*, PP. 275-1731.
- [<sup>1</sup>] V. Sere, 1995, "Géochimie des minéraux néoformés à Oklo, histoire du bassin d'Oklo: une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs", *Thèse de l'Université de Paris VII*.
- [<sup>1</sup>] J. Carpéna, J.L Lacout, 1997, *L'Actualité Chimique* **2**, PP. 3-9.
- [<sup>1</sup>] J. Carpéna, J.L. Lacout, 1993, *French Patent* **93**.
- [<sup>1</sup>] R. Bros, J. Carpéna, V. Sere, A. Beltritti, 1996, "Occurrence of Pu and fissionogenic REE in hydromal apatites from the fossil nuclear reactor 16 of Oklo (Gabon)," *Radiochimica Acta.* **74**, PP. 277-282.
- [<sup>1</sup>] T. A. Paul, P. G. Fitzgerald, 1992, "Transmission microscopic investigation of fission tracks in fluorapatite", *American Mineralogist* **77**, PP. 336-344.
- [<sup>1</sup>] G. Jaskierowicz, A. Dunlop, R. Jonckheere, 2004, "Track formation in fluorapatite irradiated with energetic cluster ions," *Nucl. Instr. and Meth.* **B222**, PP. 213-227.
- [<sup>1</sup>] F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, 1999, "Damage morphology of Kr ion tracks in apatite: dependence on dE/dx", *Radiation Measurements* **31**, PP. 65-70.
- [<sup>1</sup>] R. Tisserand, M. Rebetez, M. Grivet, S. Bouffard, A. Benyagoub, F. Levesque, J. Carpéna, 2004, "Comparative amorphization quantification of two apatitic materials irradiated with heavy ions using XRD and RBS results," *Nucl. Instr. Meth.* **B215**, PP. 129-136.
- [<sup>1</sup>] W.J. Weber, *J. Am. Ceramic Soc.* **65**, N°11, PP. 544-548.
- [<sup>1</sup>] J-M. Costantini, P. Trocelier, J. Haussy, J-J. Grob, 2003, "Nuclear reaction analysis of helium diffusion in britholite", *Nucl. Instr. Meth. B*, PP. 1250-1257.
- [<sup>1</sup>] W.J. Weber, R.B. Gregor, 1990, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B46**, PP. 160-164
- [<sup>1</sup>] W.J. Weber, 1993, *J. Am. Ceramic Soc* **76**, PP. 1729.
- [<sup>1</sup>] T.A. Paul, 1992, "Transmission electron microscopy investigation of unetched fission tracks in fluorapatite-physical process of annealing", *Nucl. Tracks. Radiat. Meas.* **21**, PP. 507-511.
- [<sup>1</sup>] E. Dartyge, J.P. Duraud, Y. Langevin, M. Maurette, 1981, "New model of nuclear particle tracks in dielectric minerals", *Phyc. Rev.* **B23**, PP. 5213-5229.
- [<sup>1</sup>] F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, 2000, "Damage morphology of Kr ion tracks in apatite: Dependence on thermal annealing", *Nucl. Instr. Meth.* **B168**, PP. 72-77.
- [<sup>1</sup>] L.M. Wang, M. Cameron, W.J. Weber, K.D. Crowley, R.C. Ewing, 1994, "In situ TEM observation of radiation induced amorphization of crystals with apatite structure", PP. 243-249.
- [<sup>1</sup>] W.J. Weber, L.M. Wang, 1993, *Mater. Res. Sym. Proc.* **279**.
- [<sup>1</sup>] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1997, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B132**, PP. 447-451.
- [<sup>1</sup>] S. Soulet, 2000, "Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique", *Thèse de l'Université d'Orsay*, PP. 143.
- [<sup>1</sup>] A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, 1996, *MRS Proceedings* **439**.
- [<sup>1</sup>] A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, 1998, *J. Mater. Res.* **12**, N°7, PP.1816-1827.
- [<sup>1</sup>] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1997, *Applied Geochemistry* **13**, N°6, PP. 707-714.

- [<sup>1</sup>] S. Ouchani, 1997, "Etude par faisceaux d'ions des effets de la désintégration alpha sur la fluoroapatite : implications pour le stockage des déchets nucléaires", *Thèse de l'Université d'Orsay*.
- [<sup>1</sup>] G.J. Thomas, W. Bauer, 1973, *Rad Effects* **17**, PP. 221-234.
- [<sup>1</sup>] P.K. Zeitler, A.L. Herczeg, I. McDougall and M. Honda, 1987, "U-Th-He dating of apatite: A potential thermochronometer", *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, PP. 2865-2868.
- [<sup>1</sup>] H. J. Lippolt, M. Leitz, R. S. Wernicke and B. Hagedorn, 1994, "(Uranium + thorium)/helium dating of apatite: experience with samples from different geochemical environments", *Chem. Geol. Isotope* **112**, PP. 179-191.
- [<sup>1</sup>] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1998, "Exfoliation and diffusion following helium ion implantation in fluoroapatite: implications for radiochronology and radioactive waste disposal", *Appl. Geochem.* **13**, PP. 707-714.

# Chapitre II : Techniques expérimentales et Préparation des échantillons

## Partie A : Techniques expérimentales



# I-Microscopie électronique en transmission

## I-1-Principe de la microscopie électronique en transmission

La possibilité de réaliser un microscope avec des électrons, c'est à dire de produire des images agrandies d'objets, résulte de plusieurs propriétés :

- la nature ondulatoire des électrons : un faisceau d'électrons équivaut au rayonnement de longueur d'onde  $\lambda = h/mv$  où  $m$  et  $v$  sont respectivement la masse et la vitesse de l'électron, fonction de la tension d'accélération  $V$  ( $v^2 = 2 eV/m$ ). Par exemple, pour une tension  $V = 200$  kV,  $\lambda = 0,025 \text{ \AA}$ .
- l'existence de lentilles adaptées à ce type de rayonnement : il est possible de focaliser un faisceau parallèle d'électrons monocinétiques à l'aide de lentilles magnétiques.

Comparé à d'autres sources de rayonnement, le faisceau électronique offre avant tout l'avantage d'un pouvoir de résolution élevé du fait de sa faible longueur d'onde. En effet, la limitation du pouvoir de résolution par des phénomènes de diffraction dans un instrument d'optique augmente avec la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Si le critère de Rayleigh est appliqué, deux points distincts d'un objet ne sont « séparables » que si la distance entre ces points est au moins égale à  $R = 0,61 \lambda/\alpha$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et  $\alpha$  l'ouverture angulaire effective de la lentille objectif. Le pouvoir de résolution est donc accru par l'utilisation de très faibles longueurs d'ondes.

Mais, l'ouverture effective de l'objectif va être principalement limitée par l'aberration sphérique  $C_s$ . Cette aberration crée un disque de confusion de rayon minimum  $R_s = C_s \lambda^3$ . Les valeurs de  $R$  et de  $R_s$  variant en sens opposé avec l'ouverture de l'objectif, il existe une ouverture optimale donnant une résolution  $R_{opt} = B \lambda^{3/4} C_s^{1/4}$ , où  $B$  est proche de l'unité. Les lentilles objectifs ont des  $C_s$  de l'ordre de 0,4 à 1,5 mm (pour des canons thermoélectroniques).

## I-2-Les interactions électrons-matière

Les interactions électrons-matière sont multiples et génèrent de nombreux signaux (figure I-1). Deux aspects sont à prendre en compte :

- Ces interactions sont beaucoup plus fortes que les interactions rayons X-matière et neutron-matière. Il en résulte une importante absorption par l'échantillon, ce qui nécessite une épaisseur de l'échantillon relativement faible (épaisseur inférieure à 1 000  $\text{\AA}$  en mode diffraction et à 100  $\text{\AA}$  en mode image) il est donc nécessaire de passer par une étape de préparation des échantillons.
- En microscopie électronique à transmission nous allons exploiter principalement la diffusion élastique des électrons, soit en mode diffraction, soit en mode image. Cependant, d'autres interactions sont à considérer comme les interactions inélastiques, conduisant à un transfert d'énergie à l'échantillon (quelques eV à quelques keV). Ce transfert d'énergie peut donner lieu à des phénomènes de radiolyse des échantillons. Ces phénomènes de radiolyse peuvent être accompagnés, dans le cas d'échantillons irradiés, d'un recuit des traces latentes sous le faisceau d'électrons [cii]: les traces latentes, instables sous le flux électronique, peuvent ainsi disparaître totalement.

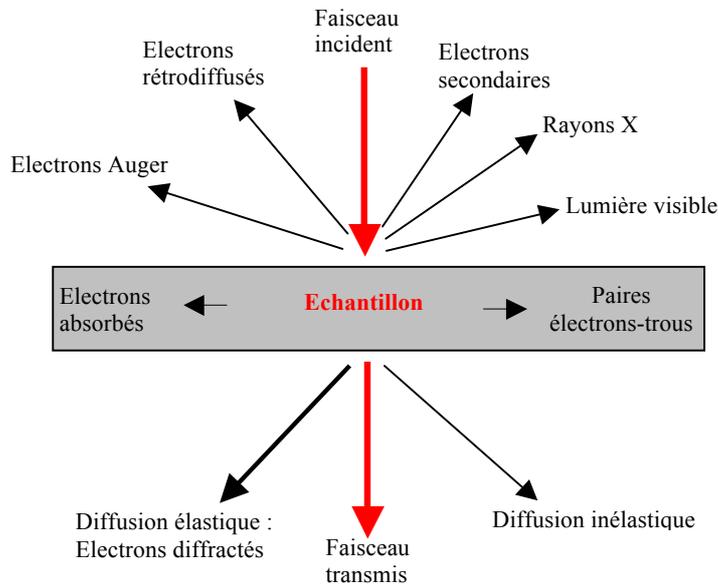


Figure I-1 : Phénomènes générés par l'interaction électrons-matière. Dans le cas de la diffusion inélastique, une partie de l'énergie est transférée à l'échantillon.

### I-3-Mode diffraction et mode image

Un faisceau d'électrons est produit par un canon à électrons (canons thermoélectroniques à filament de tungstène ou  $\text{LaB}_6$  - canons à émission de champ). Les électrons traversent ensuite une colonne constituée de lentilles électromagnétiques (figure I-2).

Pour la formation d'une image on réduit souvent l'étude du système optique à la lentille la plus proche de l'échantillon, ou lentille objectif (distance focale de l'ordre du millimètre ou moins). En effet, c'est elle qui assure le premier grandissement, et qui va déterminer la qualité résolutive des images.

Dans le *plan focal* de la lentille objectif, les rayons se rassemblent en fonction de leur direction de propagation initiale. Ils forment alors une *figure de diffraction*, caractéristique des propriétés cristallographiques. En ce plaçant dans ce plan, nous travaillons donc dans l'espace réciproque.

À partir du plan focal, la propagation des rayons les recombine en fonction de leur origine géométrique au niveau de l'objet, et l'*image* se forme alors dans le *plan image* de la lentille objectif, dont la position est déterminée par l'optique géométrique, en fonction du grandissement. Nous sommes alors en *mode image*.

Les observations se font sur un écran fluorescent ou sur un écran vidéo par l'intermédiaire d'une caméra placée sous l'écran fluorescent. Elles sont ensuite immortalisées sur des plaques photo.

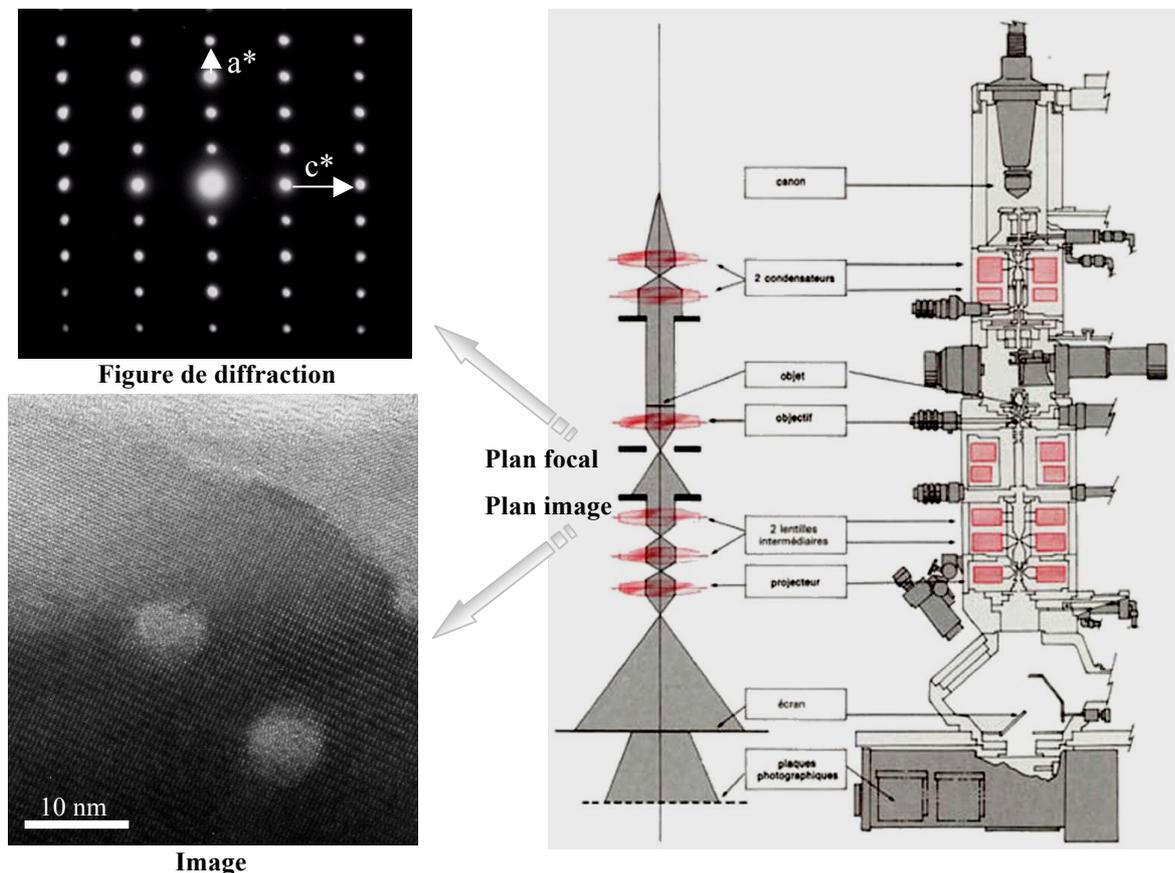


Figure I-2 : Parcours des électrons diffractés dans un microscope électronique à transmission.

## I-4-Conditions expérimentales

### I-4-1-Préparation des grilles de microscopie électronique

Les grilles ont été préparées avant l'irradiation. Une petite quantité de matériau fritté a été broyée dans un mortier. Quelques gouttes de butanol ont ensuite été ajoutées à la poudre ainsi obtenue. L'ensemble a été mélangé puis déposé sur des grilles en cuivre recouvertes d'une membrane de carbone. Les grilles de microscopie électronique ont ensuite été disposées dans un support spécialement conçu pour être irradiées perpendiculairement au faisceau d'ions.

### I-4-2-Appareillage

L'ensemble de ce travail a été réalisé à l'aide d'un microscope 2010Cx Jeol équipé d'une platine goniométrique  $\pm 60^\circ$  et d'un porte-objet tilt-rotation. Les électrons sont produits à partir d'un cristal de  $\text{LaB}_6$  chauffé sous vide et accélérés sous un potentiel de 200 kV. La longueur d'onde est alors de  $\lambda = 0,025 \text{ \AA}$ . Les caractéristiques de la pièce polaire permettent d'atteindre une résolution de  $2,7 \text{ \AA}$  pour des angles de tilt proches de  $0^\circ$ , la constante d'aberration sphérique étant de  $1,2 \text{ mm}$ .

Ce microscope est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) qui consiste à enregistrer les photons X émis à une énergie caractéristique pour chaque élément présent dans l'échantillon. Cette technique permet d'accéder statistiquement aux proportions relatives des cations constitutifs de l'échantillon et de caractériser les éventuelles impuretés. Notons que cette technique fonctionne en routine pour les atomes dont le numéro atomique est supérieur à 11 (Na).



## II-Spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est basée sur l'effet Raman, résultat de l'interaction de photons avec les modes de vibration optiques d'un ensemble d'atomes. Les sources de lumière laser, particulièrement bien adaptées à l'excitation de l'effet Raman, ont été à l'origine de progrès techniques très importants. Les atouts majeurs de cette spectrométrie sont fondés sur la possibilité d'analyse non destructive, d'une quantité très faible d'échantillon (par voie purement optique) et sur la richesse des informations moléculaires qu'elle apporte (nature, environnement des atomes, symétrie, ...). Les applications les plus courantes concernent l'analyse physico-chimique et la détermination des structures et des conformations de molécules polyatomiques en phase liquide, solide, en couche mince, sur des surfaces et des interfaces grâce à la très haute sensibilité des détecteurs et l'utilisation d'un microspectromètre Raman confocal.

### II-1-Principe de la spectrométrie Raman

Il peut être décrit de la manière suivante : lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique (photons de vecteur d'onde et de pulsation  $(\vec{k}_0, \omega_0)$ ) irradie un matériau, deux types de diffusion peuvent être observées (figure II-1) :

- La plus grande partie de cette lumière diffusée conserve la même pulsation  $\omega_0$  : c'est la *diffusion élastique Rayleigh*.
- Le reste de la diffusion est inélastique et sa pulsation est différente ( $\omega_d = \omega_0 \pm \Omega$ ), ainsi que le vecteur d'onde associé. On parle alors de *diffusion Raman*. Le signe + correspond au processus anti-Stokes pour lequel il y a annihilation d'un phonon  $(\vec{q}, \Omega)$ , de vecteur d'onde  $\vec{q}$  et de pulsation  $\Omega$ . Le signe - correspond au processus Stokes pour lequel un phonon  $(\vec{q}, \Omega)$  est créé.

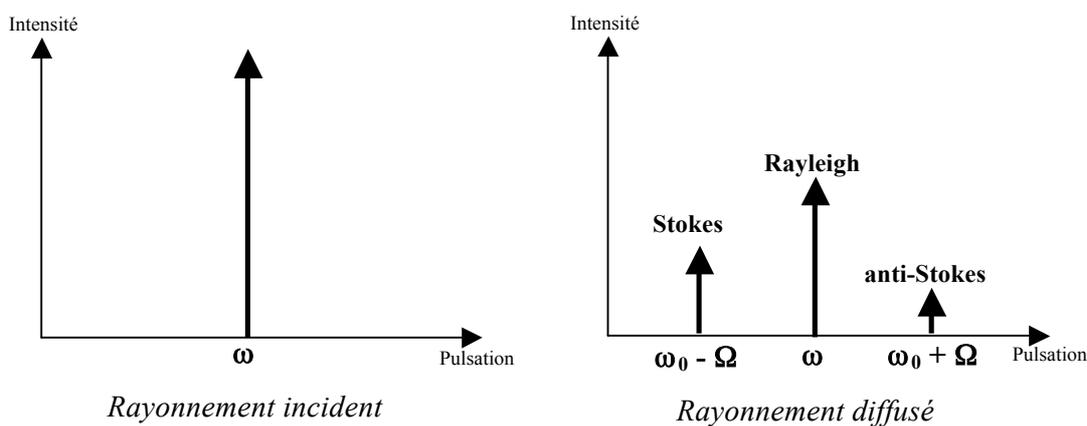


Figure II-1: Principe d'une analyse par spectrométrie Raman.

L'effet Raman peut être décrit de deux manières, soit de façon classique soit par la mécanique quantique.

### II-2-Aspect classique

Soit  $\vec{E}$  le champ électrique du rayonnement monochromatique incident représenté par une onde électromagnétique de pulsation  $\omega_0$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t - \vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \quad [\text{II-1}]$$

L'onde électromagnétique provoque une déformation du nuage électronique des atomes créant ainsi une densité de polarisation. La polarisabilité traduit alors la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire induit  $\vec{P}$  sous l'effet du champ électrique  $\vec{E}$  et ce par la relation :

$$\vec{P} = [\alpha] \cdot \vec{E} \quad [\text{II-2}]$$

où :  $[\alpha]$  est le tenseur de polarisabilité (tenseur symétrique de rang deux).

Sous l'effet des vibrations, les atomes se déplacent par rapport à leur position d'équilibre et la polarisabilité subit donc des variations. Les éléments  $\alpha_{ij}$  du tenseur de polarisabilité s'écrivent au premier ordre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q \quad [\text{II-3}]$$

où : Q est une coordonnée de vibration.

Pour le cas d'un cristal, l'évolution au cours du temps du mode de coordonnée normale Q, de pulsation  $\Omega$  et de vecteur d'onde  $\vec{q}$ , peut s'écrire :

$$Q = Q_0 \cos(\Omega t - \vec{q} \cdot \vec{r}) \quad [\text{II-4}]$$

La composante  $P_i$  dépend de celle de  $E_j$  selon la relation :

$$P_i = \sum_j \left[ (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \cos(\Omega t - \vec{q} \cdot \vec{r}) \right] E_{0j} \cos(\omega_0 t - \vec{k}_0 \cdot \vec{r}) \quad [\text{II-5}]$$

D'où,

$$\begin{aligned} P_i = \sum_j (\alpha_{ij})_0 E_{0j} \cos(\omega_0 t - \vec{k}_0 \cdot \vec{r}) & \quad \text{Diffusion Rayleigh} \\ + \sum_j \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_{0j} \left[ \cos \left\{ (\omega_0 - \Omega) t - (\vec{k}_0 - \vec{q}) \cdot \vec{r} \right\} \right. & \quad \text{Raman Stokes} \\ \left. + \cos \left\{ (\omega_0 + \Omega) t - (\vec{k}_0 + \vec{q}) \cdot \vec{r} \right\} \right] & \quad \text{Raman anti - Stokes} \end{aligned} \quad [\text{II-6}]$$

Il y a variation du moment dipolaire de pulsation  $\omega_0$ ,  $\omega_0 - \Omega$  et  $\omega_0 + \Omega$  et une émission de lumière se produit dès lors aux mêmes fréquences. Le premier terme de pulsation  $\omega_0$  correspond à la raie Rayleigh. Le deuxième terme de pulsation  $\omega_0 - \Omega$  correspond à la raie Raman Stokes. Le troisième terme de pulsation  $\omega_0 + \Omega$  correspond à la raie Raman anti-Stokes. Un mode de vibration n'est actif (et donc visible) en diffusion Raman que s'il s'accompagne d'une variation de polarisabilité c'est-à-dire s'il existe des éléments  $\alpha_{ij}$  du tenseur  $[\alpha]$  tels que :  $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right)_0 \neq 0$ . Les modes actifs dépendent des symétries de la molécule ou du solide. Ils seront étudiés, dans le cas de la fluoroapatite, dans la partie B du Chapitre III.

Le modèle classique et simplifié permet de montrer l'existence de diffusions inélastiques en  $\omega_0 - \Omega$  et  $\omega_0 + \Omega$  de part et d'autre du pic de diffusion élastique  $\omega_0$ . Cependant, il ne permet pas d'expliquer les intensités relatives des raies Stokes et anti-Stokes. Il est à noter que l'intensité diffusée  $I_{\text{diff}}$  par une

molécule est proportionnelle au carré de la norme du champ effectif  $\vec{E}_{\text{eff}}$  auquel est soumise cette molécule. En effet, selon une description classique, si une molécule a un moment dipolaire  $\vec{P}(t, \omega)$ , la norme du champ diffusé  $\vec{E}_{\text{diff}}$  par ce dipôle oscillant à grande distance  $r$  et sous un angle  $\phi$  est de la forme (figure II-2) :

$$\|\vec{E}_{\text{diff}}(t, \omega)\| \approx \frac{\|\vec{P}(t, \omega)\| \sin \phi}{r \lambda_{\text{diff}}^2} \quad [\text{II-7}]$$

où :  $\lambda_{\text{diff}}$  est la longueur d'onde de l'onde diffusée.

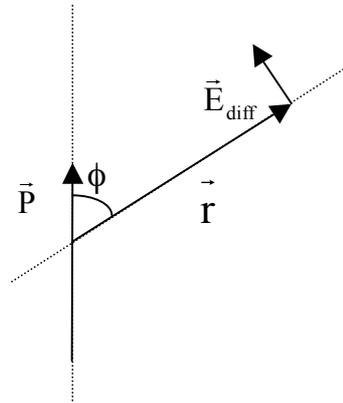


Figure II-2: Dipôle oscillant de moment dipolaire  $\vec{P}$ . Il émet un champ  $\vec{E}_{\text{diff}}$  à une distance  $r$  et sous un angle  $\phi$ .

$$\text{Or, } \vec{P} = [\alpha] \vec{E}_{\text{eff}}, \text{ donc } \|\vec{E}_{\text{diff}}(t, \omega)\| \approx \frac{[\alpha] \sin \phi}{r \lambda_{\text{diff}}^2} \|\vec{E}_{\text{eff}}(t, \omega)\| \quad [\text{II-8}]$$

L'intensité diffusée  $I_{\text{diff}}$  à une distance  $r$  du dipôle est proportionnelle à  $r^2 \times \|\vec{E}_{\text{diff}}\|^2$ .

$$\text{On en déduit que : } I_{\text{diff}}(t, \omega) \approx \frac{\alpha^2 \sin^2 \phi}{\lambda_{\text{diff}}^4} \|\vec{E}_{\text{eff}}(t, \omega)\|^2 \quad [\text{II-9}]$$

En particulier, respectivement pour la raie Rayleigh et les raies Raman Stokes et anti-Stokes, la pulsation  $\omega$  et la polarisabilité  $\alpha$  prennent les valeurs suivantes :

$$(\omega_0; \alpha_0), (\omega_0 - \Omega; \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0) \text{ et } (\omega_0 + \Omega; \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0)$$

Dans le cas d'un système de molécules pour lesquelles les forces inter moléculaires sont très faibles par rapport à celles intra moléculaires, les dipôles peuvent être considérés comme indépendants les uns des autres. Les intensités ainsi diffusées sont donc sans relation de phase d'un dipôle à l'autre.

## II-3-Aspect quantique

Lorsqu'un photon incident d'énergie  $E = h\nu_0$  interagit avec la matière dans un état d'énergie initiale  $E_i$ , il porte le système à une énergie  $E' = E_i + h\nu_0$  dans un état virtuel (on parle d'état virtuel car il ne correspond généralement pas à un état stationnaire du système) (figure II-3). Le système « retombe quasi instantanément » dans un état réel de plus basse énergie  $E_f$ . Le photon diffusé a alors une énergie

$E_d = h\nu_d$ . La conservation de l'énergie permet d'écrire  $E_0 + E_i = E_d + E_f$  d'où,  $h(\nu_0 - \nu_d) = E_f - E_i$ . Au moins deux processus peuvent alors être considérés (figure II-4) :

- La transition la plus probable ramène le système dans son état initial,  $h(\nu_0 - \nu_d) = 0 \Leftrightarrow E_f = E_i$ . Le photon diffusé a la même énergie que le photon incident, soit  $E_d = h\nu_0$ . Ce processus conduit à la raie Rayleigh (figure II-3 a).
- Un autre type de transition est aussi possible lorsque  $h(\nu_0 - \nu_d) \neq 0$ 
  4. Soit,  $h(\nu_0 - \nu_d) > 0$ , il y a une transition entre l'état vibrationnel fondamental et le premier état vibrationnel excité. Le photon diffusé a une énergie plus petite que le photon incident  $E_d' = h\nu_d' = h\nu_0 - h\Delta\nu$ , où  $\Delta\nu$  est le déplacement en fréquence. Cette radiation d'énergie  $E_d'$  est appelée Raman Stokes (figure II-3 b).
  5. Soit,  $h(\nu_0 - \nu_d) < 0$ , il y a une transition entre le premier état vibrationnel excité et l'état vibrationnel fondamental. Le photon diffusé a cette fois une énergie plus grande que le photon incident  $E_d'' = h\nu_d'' = h\nu_0 + h\Delta\nu$ . Cette radiation d'énergie  $E_d''$  est appelée Raman anti-Stokes (figure II-3 c).

Puisque la diffusion Raman peut se faire aussi bien d'un niveau énergétique inférieur vers un niveau énergétique supérieur que dans le sens inverse, nous retrouvons la symétrie en fréquence prédite par la mécanique classique. Par contre, il nous est maintenant possible d'expliquer la dissymétrie en intensité de la diffusion Raman. En effet, l'intensité de la transition est proportionnelle à la population électronique  $N_i$  du niveau de départ  $i$  dont l'énergie est  $E_i$ . Or les niveaux énergétiques de départ des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes sont différents.

Le nombre d'atomes possédant à chaque instant les énergies  $E_0, E_i, \dots$ , peut être calculé lorsque l'on suppose le système en équilibre thermique à partir de la loi de distribution de Boltzmann. On trouve ainsi que les populations du niveau de départ,  $N_i$ , et du niveau d'arrivée,  $N_f$ , sont reliées par l'expression :

$$\frac{N_f}{N_i} = \exp\left(-\frac{h\Delta\nu}{k_B T}\right) \quad \text{[II-10]}$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Cette expression signifie que le niveau inférieur est le plus peuplé et que la population décroît de façon exponentielle en fonction de l'énergie du niveau considéré. La probabilité d'observation de transitions anti-Stokes, partant de niveaux supérieurs, donc moins peuplés, est ainsi bien moindre que la probabilité d'observation de transitions Stokes. On justifie ainsi que les raies anti-Stokes sont expérimentalement moins intenses que les raies Stokes.

Maintenant, en écrivant que les intensités sont dans le rapport des populations des niveaux énergétiques et en tenant compte de la loi sur les intensités diffusées (en  $\lambda^{-4}$ ), nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{I_{as}}{I_s} = \left(\frac{\nu_0 + \Delta\nu}{\nu_0 - \Delta\nu}\right)^4 \exp\left(-\frac{h\Delta\nu}{k_B T}\right) \quad \text{[II-11]}$$

avec  $I_s$  et  $I_{as}$  les intensités respectives des raies Stokes et anti-Stokes émises (la molécule) pour un mode normal de vibration dont le déplacement en fréquence est  $\Delta\nu$ .

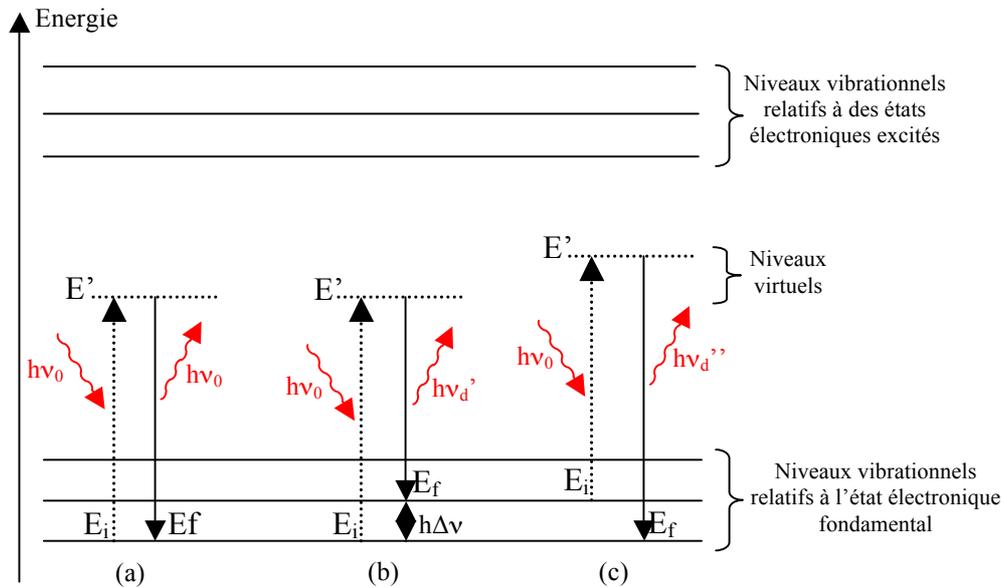


Figure II-3 : Description quantique du processus Raman. (a) diffusion Rayleigh, (b) diffusion Raman Stokes et (c) diffusion Raman anti-Stokes.

## II-4-Appareillage

Les expériences de diffusion Raman ont été réalisées avec un microspectromètre Raman confocal multicanal, utilisé en configuration simple (un seul monochromateur). La figure II-4 présente son principe de fonctionnement.

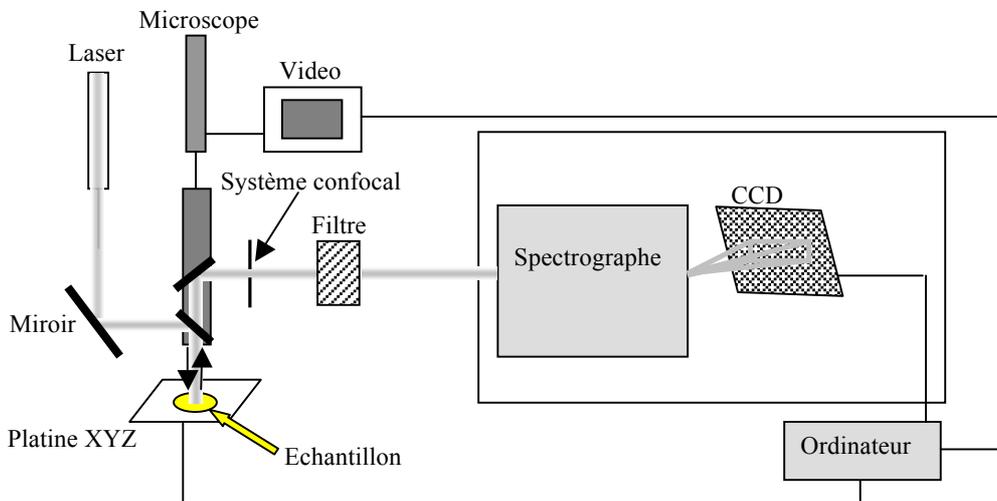


Figure II-4: Schéma du principe de fonctionnement du spectromètre Raman en configuration simple.

Un laser produit une lumière polarisée monochromatique qui est envoyée par l'intermédiaire d'un miroir à un objectif. Cet objectif permet d'irradier un échantillon sur une petite surface (quelques  $\mu\text{m}^2$ ) et de collecter la lumière diffusée après interaction photon-matière. Le faisceau diffusé est ensuite renvoyé sur un filtre puis sur un spectrographe pour enfin être dispersé sur un détecteur CCD.

L'équipement que nous avons utilisé au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (Université du Maine) comprend un laser Argon-Krypton et un spectromètre T64000 (Jobin-Yvon, Horiba). L'ensemble des caractéristiques est résumé ci-dessous :

- Le laser est à Argon-Krypton (Spectrum, Coherent), d'une puissance maximale de 2,5 W. Il peut émettre des longueurs d'onde comprises entre 454 nm et 647 nm. Nos expériences ont été réalisées avec une longueur d'onde classique de 514,5 nm (raie la plus intense délivrée par le laser Argon-Krypton).
- Les études Raman ont été effectuées sous le microscope (« micro-Raman ») du spectromètre T64000 en utilisant un système confocal afin d'augmenter la résolution spatiale, et latérale (figure II-5). Le principe essentiel du microscope confocal réside dans la présence du "trou confocal" ou "trou d'aiguille" qui favorise la détection de signaux ne provenant que du plan focal, les photons en provenance des autres plans (en pointillé) étant alors majoritairement bloqués. Ainsi, en jouant sur le diamètre de ce trou, conjugué du point de focalisation, il est possible de limiter la profondeur de la zone d'analyse à moins de 2  $\mu\text{m}$  (avec un objectif x100).
- Le filtre utilisé sur le trajet optique (avant le spectrographe) est un filtre NOTCH (filtre interférentiel) qui permet d'atténuer très fortement la raie Rayleigh.
- Le spectrographe de cet appareil est équipé de deux réseaux de diffraction. Le réseau peu dispersif (600 tr/mm) permet des analyses avec une grande sensibilité et le réseau à 1800 tr/mm est généralement utilisé pour des analyses nécessitant une meilleure résolution fréquentielle.
- La lumière est enfin détectée par une caméra CCD à haute sensibilité et avec un niveau de bruit de fond abaissé par refroidissement (140 K).

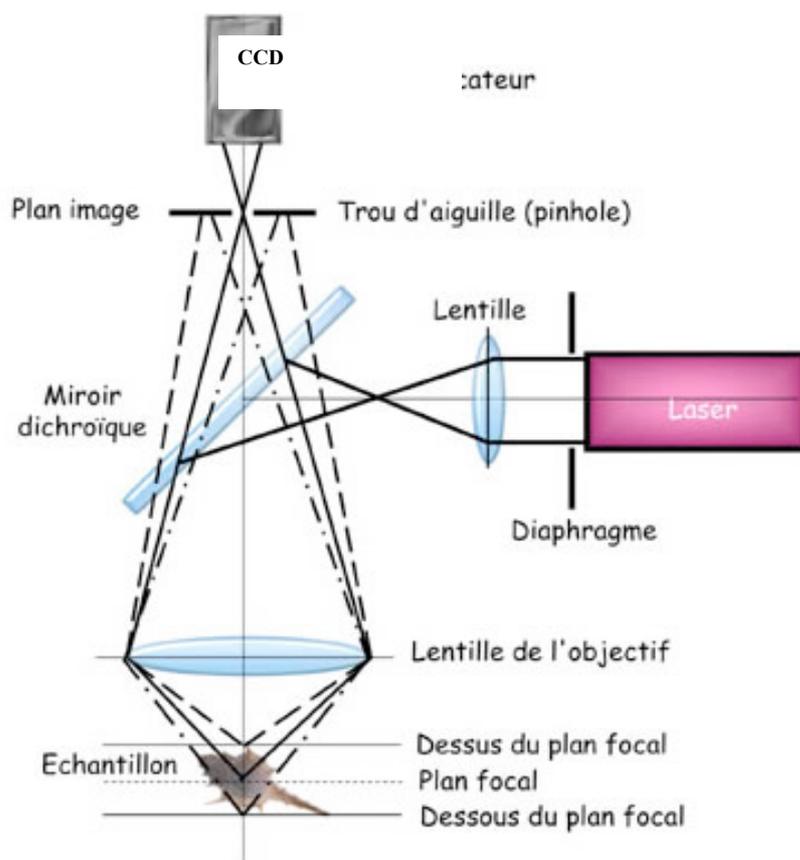


Figure II-5: Principe du microscope confocal

# III-Diffraction X

## III-1-Principe de la diffraction X

Un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  est réfléchi par les plans (hkl) d'un cristal (de distance interréticulaire  $d_{hkl}$ ) si la relation de Bragg est satisfaite (figure III-1) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad [\text{III-1}]$$

où :  $n$  est l'ordre de la réflexion, et  $\theta$  l'angle entre le faisceau incident et la famille des plans diffractants. Cette condition impose la direction  $2\theta_{hkl}$  des rayons X diffractés par rapport au faisceau incident.

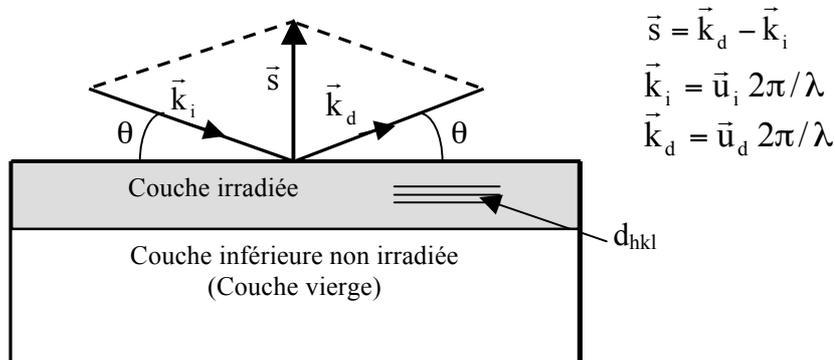


Figure III-

1: Condition de diffraction exprimée dans le réseau direct par la loi de Bragg.

Le vecteur de diffusion  $\vec{s}$  est égal à la différence entre les vecteurs d'onde incident et diffracté  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  (avec  $k_i = k_d$  en diffusion élastique) :

$$\vec{s} = \vec{k}_d - \vec{k}_i = \frac{\vec{u}_d - \vec{u}_i}{\lambda} \quad [\text{III-2}]$$

avec:  $s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$  et  $\vec{u}_i$  et  $\vec{u}_d$  des vecteurs unitaires dans les directions incidentes et diffractées.

Dans le cas d'un composé non cristallisé (amorphe), il n'existe plus de condition particulière de diffraction comme dans le cas d'un cristal. L'intensité diffusée varie de façon continue en fonction de l'angle  $\theta$ . Cependant, si le composé présente un ordre à courte distance, les spectres peuvent montrer un ou plusieurs maxima, correspondant à des distances interatomiques particulières. Ce qui va être le cas dans notre analyse sur les polycristaux irradiés.

## III-2-Détermination de l'épaisseur sondée

L'analyse d'échantillons irradiés nécessite non seulement de connaître le parcours des ions dans le matériau mais aussi, de connaître l'épaisseur sondée par diffraction. Les ions que nous avons utilisés ont un parcours normal au plan des échantillons variant de  $7,3 \mu\text{m}$  à  $40,8 \mu\text{m}$  (tableau III-1 et III-2). Ces

parcours, pour certains angles d'incidence, peuvent être inférieurs à l'épaisseur de l'échantillon sondée. Autrement dit, l'information récoltée par diffraction pourra provenir seulement de la couche irradiée, ou de la couche irradiée et de la partie inférieure non irradiée (partie vierge). Il est donc indispensable d'exprimer l'épaisseur sondée en fonction de l'angle d'incidence  $i$  et de l'angle de Bragg  $\theta$ , pour pouvoir éventuellement se placer dans des conditions où seule la partie irradiée pourra être analysée. Regardons dans un premier temps l'élément d'intensité mesurée provenant d'un élément de volume  $dV$  (figure III-2).

Cet élément d'intensité s'exprime de la manière suivante :

$$dI = H I_0 dV \exp(-\mu l_i) \exp(-\mu l_d) \quad [\text{III-3}]$$

avec :  $H$  : Facteur d'efficacité.

$I_0$  : Intensité incidente.

$\mu$  : Coefficient d'absorption linéaire.

$l_i$  : Longueur parcourue par les RX incidents dans le matériau.

$l_d$  : Longueur parcourue par les RX diffractés dans le matériau.

Le facteur d'efficacité  $H$  prend en compte la structure du matériau et le phénomène de diffusion pour un élément de volume  $dV$  considéré. Les facteurs exponentiels tiennent compte des phénomènes d'absorption le long du parcours des RX (loi de Beer-Lambert [ciiii]). En remplaçant  $l_i$  et  $l_d$  de l'expression [III-3] par leurs valeurs dans la configuration représentée figure III-2, nous obtenons :

$$dI = \frac{H I_0 l h dt}{\sin i} \exp\left(\frac{-\mu t}{\sin i}\right) \exp\left(\frac{-\mu t}{\sin(2\theta - i)}\right) \quad [\text{III-4}]$$

avec :  $l$  : Largeur du faisceau.

$h$  : Hauteur de l'élément de volume considéré.

$t$  : Profondeur de l'élément de volume considéré.

$i$  : Angle d'incidence.

$2\theta$  : Position angulaire des pics de diffraction.

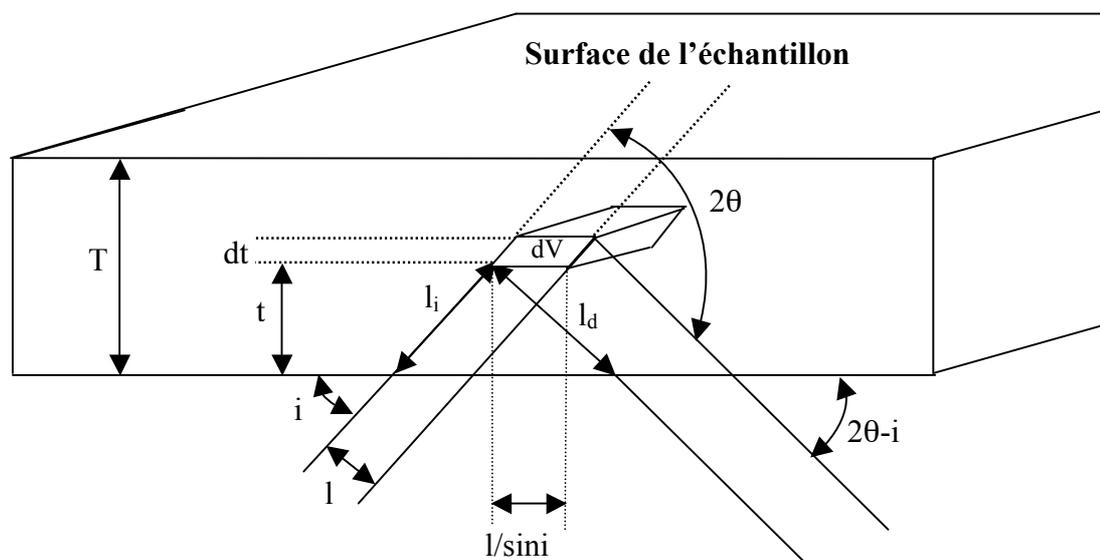


Figure III-2 : Intensité récoltée provenant d'un petit élément de volume  $dV$ .

On pose alors  $G = H I_0 l h$  et  $M(i, \theta) = \frac{1}{\sin i} + \frac{1}{\sin(2\theta - i)}$

$$\Rightarrow dI = \frac{G dt}{\sin i} \exp[-\mu t M(i, \theta)] \quad [\text{III-5}]$$

d'où, l'intensité provenant d'une épaisseur d'échantillon  $T$  :

$$I = \frac{G}{\sin i} \int_0^T \exp[-\mu t M(i, \theta)] dt \quad [\text{III-6}]$$

$$\Rightarrow I = \frac{G}{\mu M(i, \theta) \sin i} (1 - \exp(-\mu T M(i, \theta))) \quad [\text{III-7}]$$

Si  $T \Rightarrow \infty$ , nous obtenons l'intensité totale  $I^t$ , provenant de l'ensemble de l'échantillon :

$$I^t = \frac{G}{\mu M(i, \theta) \sin i}, \quad [\text{III-8}]$$

et des expressions [III-5] à [III-6], nous déduisons l'épaisseur d'échantillon de laquelle provient l'intensité diffractée sous l'incidence  $i$  à la position  $2\theta$ , par rapport au volume total diffractant :

$$T = -\frac{1}{\mu M(i, \theta)} \text{Ln}\left(1 - \frac{I}{I^t}\right) \quad [\text{III-9}]$$

En pratique, nous poserons  $\frac{I}{I^t} = 0,95$ . C'est-à-dire que nous calculerons de quelle épaisseur provient 95 % de l'information. Nous avons représenté dans la figure III-3 cette épaisseur pour des valeurs d'angles d'incidence  $i$  variant de  $1^\circ$  à  $10^\circ$ , dans le cas de la fluoroapatite de Durango.

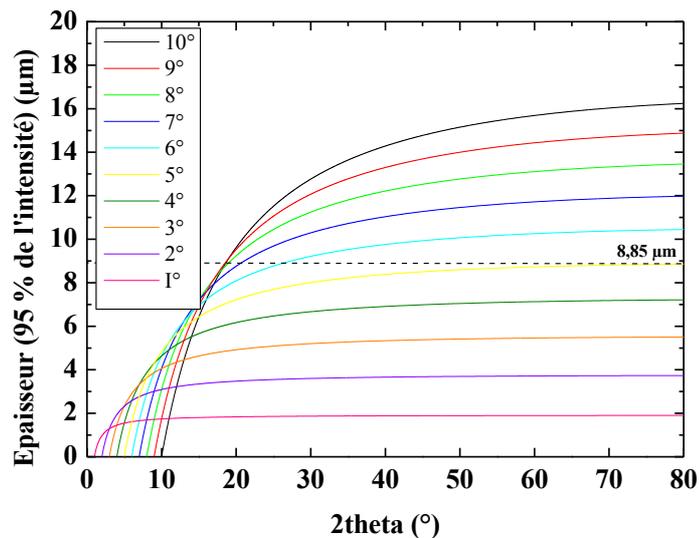


Figure III-3 : Epaisseur d'où provient 95 % de l'intensité du signal de diffraction en fonction de l'angle  $2\theta$  pour plusieurs valeurs d'angle d'incidence ( $i$ ), .

Pour que 95 % de l'information provienne pour toutes les irradiations seulement de la couche irradiée, c'est-à-dire d'une épaisseur maximale de  $8,0 \mu\text{m}$  (pour  $2\theta = 80^\circ$  maximum), il faut descendre à un angle d'incidence de  $4^\circ$ . Néanmoins, pour des raisons géométriques, nous nous sommes limités à un

angle d'incidence de 5°. Dans cette géométrie, 95 % de l'information proviendra d'une épaisseur maximale de 8,85 µm (pour 2θ = 80° maximum).

Notons que pour l'étude de l'ensemble des céramiques frittées, nous nous sommes aussi placé à un angle d'incidence de 5°. Lors de la substitution en néodyme, les coefficients d'absorption des rayons X étant plus importants, l'épaisseur sondée va diminuer. Ainsi, par exemple, pour la composition Ca<sub>4</sub>Nd<sub>6</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>F<sub>2</sub>, 95 % de l'information proviendra d'une épaisseur maximale de 2,05 µm, largement inférieure aux parcours des ions dans cette composition (7,3 µm). Les conditions d'observation vont donc être encore plus favorables.

### III-3-Méthode d'affinement sur polycristaux

#### III-3-1-Formalisme Rietveld

Actuellement, la méthode de Rietveld [<sup>civ</sup>, <sup>cv</sup>] est la plus performante pour l'analyse des données de diffraction sur poudres. Le principe de cette méthode repose sur un affinement du profil de raies, réalisé point par point.

Soit y<sub>ci</sub>, les intensités calculées aux points 2θ<sub>i</sub>. Elles sont déterminées en sommant les contributions des réflexions de Bragg pour chaque phase φ présente et celle du fond continu y<sub>bi</sub> :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{\text{phase}} S_{\phi} \sum_{K=K_1}^{K_2} J_{\phi K} LP_{\phi K} O_{\phi K} M |F_{\phi K}|^2 \Omega_{i\phi K} \quad [\text{III-10}]$$

- avec :
- y<sub>bi</sub> : intensité du bruit de fond à la position 2θ<sub>i</sub>.
  - S<sub>φ</sub> : facteur d'échelle commun à toutes les réflexions d'une même phase φ.
  - J<sub>φK</sub> : multiplicité de la K<sup>ième</sup> réflexion pour la phase φ.
  - LP<sub>φK</sub> : combinaison des facteurs de Lorentz et de polarisation.
  - M, O<sub>φK</sub> : facteurs relatifs à l'orientation préférentielle.
  - |F<sub>φK</sub>| : facteur de structure, analogue au facteur H de l'équation [III-3].
  - Ω<sub>iφK</sub> : fonction de profil de raie pour la phase φ.

La première somme s'effectue sur l'ensemble des phases considérées et la seconde sur toutes les réflexions K<sub>i</sub> comprises entre K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> selon un pas i donné.

Le but est d'ajuster les intensités calculées par le programme aux intensités observées, et ceci bien évidemment grâce à un modèle structural approché. Le processus d'affinement tente de minimiser la fonction suivante, selon le principe des moindres carrés :

$$M = \sum_{i=1}^N W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad [\text{III-11}]$$

- avec :
- N : nombre de points du spectre pris en compte.
  - W<sub>i</sub> : pondération statistique du i<sup>ème</sup> pas,  $w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$ , la variance σ<sub>i</sub><sup>2</sup> étant proportionnelle à y<sub>i</sub> dans le cas d'une statistique de comptage obéissant à une distribution de Poisson : σ<sub>i</sub> = √y<sub>i</sub>
  - y<sub>i</sub> : intensité, en nombre de coups, observée au point 2θ<sub>i</sub>.
  - y<sub>ci</sub> : intensité calculée au point 2θ<sub>i</sub>.

La validité de l'affinement structural est donnée par la superposition des diagrammes calculés et

observés et les facteurs de confiance. Ces facteurs sont le facteur de profil  $R_p$ , le profil pondéré  $R_{wp}$  et le facteur de Bragg. Avec :

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} ; R_{wp} = \left( \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ et } R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum_K |I_K - I_K^{\text{calc}}|}{\sum_K |I_K|}$$

où :  $I_K$  : intensité intégrée observée de la  $K^{\text{ième}}$  réflexion.  
 $I_K^{\text{calc}}$  : intensité intégrée calculée de la  $K^{\text{ième}}$  réflexion.

### III-3-2-Programme d'affinement

De nombreux programmes d'affinement de structure existent. Néanmoins, nous allons voir que les problèmes liés au système à étudier vont réduire notre choix. Ces problèmes se posent en ces termes :

D'une part, comme nous allons le voir dans la partie B de ce chapitre, la qualité cristalline de nos échantillons présente une forte texturation au sens cristallographique du terme. C'est la répartition de l'orientation des plans cristallographiques des cristallites qui définit la texture. Afin de réduire au minimum ces effets de texture sur les diagrammes de diffraction, nos échantillons ont subi une rotation autour de la normale à leur surface, pendant l'acquisition. Cependant, la texture n'a pu être entièrement éliminée en utilisant cette rotation, car elle correspond à des axes cristallographiques  $c$ , préférentiellement parallèles au plan de l'échantillon. La prise en compte ou l'élimination de l'effet de texture est donc nécessaire, soit en modélisant la fonction de distribution des orientations cristallines, soit en corrigeant de façon arbitraire chaque pic de diffraction de façon à ce que la valeur totale de l'intensité diffractée du diagramme soit égale à celle d'une poudre sans texture.

D'autre part, nos échantillons sont constitués d'une fraction volumique amorphe, associée à une fraction cristalline dans la couche irradiée. La proportion de ces deux fractions doit être quantifiée afin de connaître l'endommagement dû à l'irradiation. La proportion de phase amorphe est quantifiée par l'approche de Le Bail [cvi] dans un affinement de type Rietveld. Enfin, les tailles moyennes isotropes des cristallites ainsi que les paramètres de maille sont également quantifiés dans l'approche de Rietveld.

Les quantités précédentes sont donc accessibles sur nos échantillons si un traitement capable de combiner l'analyse de Rietveld à la texture est appliqué, ce qui prend le nom d'"analyse combinée"[cvii]. Ce traitement peut s'opérer par exemple dans le programme MAUD [cviii] qui incorpore les formalismes suivants :

- WIMV et maximum d'entropie : Analyse quantitative de texture.
- Texture arbitraire : Correction de l'effet de texture.
- Rietveld : Analyse de structure, Phase, Microstructure.
- Déconvolution de profil : Microdéplacements et tailles de cristallites.
- Popa : Tailles de cristallites anisotropes.
- Le Bail : Extraction des pics de diffraction.
- Analyse quantitative de phase Amorphe/Cristalline.
- $\text{Sin}^2\psi$  et SDF : Contraintes résiduelles.

Remarquons que seuls les formalismes qui ne sont pas en grisé ont été utilisés lors de nos analyses. Ces formalismes sont implémentés de manière à jouer les uns sur les autres par l'intermédiaire d'un affinement global. Ainsi, un premier cycle d'affinement de Rietveld, effectué de façon cyclique sur un ensemble de diagrammes de diffraction mesurés dans des orientations différentes, sera suivi d'un affinement de texture sur les intensités extraites. Le résultat de cet affinement de texture servira par la

suite à corriger les intensités diffractées pour un nouvel affinement de Rietveld, etc.

Ce programme d'affinement nous a donc permis d'extraire les paramètres de maille, les pourcentages de phase amorphe et cristalline et de déterminer la taille moyenne isotrope des cristallites. Et tout ceci en limitant les problèmes dus à la texture.

### III-4-Appareillage

#### III-4-1-Diffractomètre Philips X'Pert MRD

Les expériences de diffraction X en haute résolution sur les monocristaux de fluoroapatite de Durango ont été réalisées avec un diffractomètre 4-cercles Philips X'Pert MRD (Material Research Diffractometer) (figure III-4).

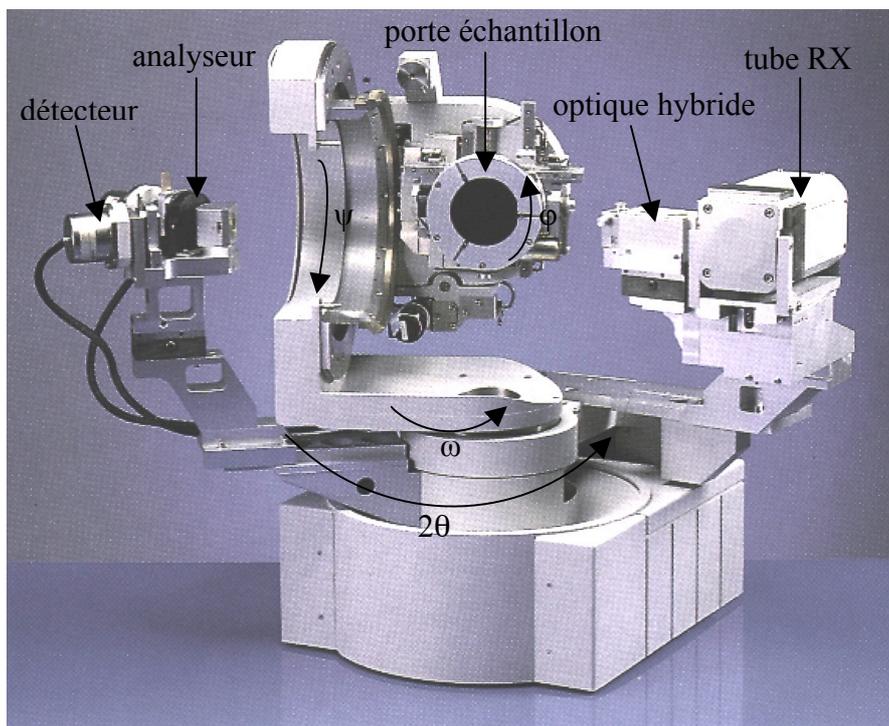


Figure III-4 : Diffractomètre Philips X'Pert MRD

Cet appareil est équipé d'un porte-échantillon autorisant des déplacements angulaires selon les angles  $\phi$  ( $\varphi$ ),  $\psi$  ( $\psi$ ) et  $\omega$  ( $\omega$ ). De plus, des déplacements micrométriques selon les trois directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  permettent de placer de façon précise l'échantillon dans le faisceau de rayons X. Ces derniers sont produits par un tube de cuivre ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) alimenté sous 40 kV et 40 mA. Un faisceau parallèle de 25 secondes d'arc de divergence est produit par une optique hybride constituée d'un miroir hybride convergent et d'un monochromateur Ge-220. Un signal de haute résolution est ensuite obtenu en utilisant un analyseur qui le transmet enfin au détecteur. Un codeur optique permet de repérer avec une précision de  $0,0001^\circ$  les angles  $2\theta$  et  $\omega$ , de façon reproductible. La précision sur les angles  $\phi$  et  $\psi$  est de  $0,01^\circ$ . La résolution finale que nous pouvons obtenir en optique haute résolution est de  $0,006^\circ$  de largeur à mi-hauteur en  $2\theta$ .

Enfin, notons que lors des enregistrements sur monocristaux, les échantillons étant de petites tailles et présentant des géométries variables, les intensités intégrées des différents échantillons n'ont pu être comparées.

### III-4-2-Diffractomètre texture

Ce diffractomètre équipé d'un goniomètre 4-cercles (HUBER) nous a permis de faire les analyses sur les céramiques frittées de fluoroapatite.

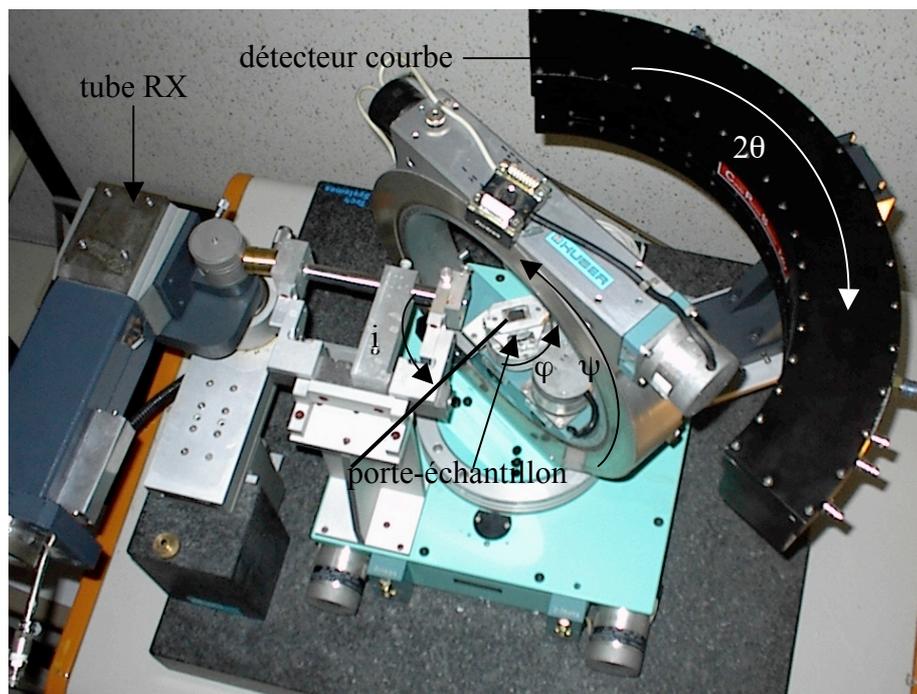


Figure III-5 : Diffractomètre texture.

Le générateur de rayons X (INEL) est alimenté sous une tension de 40mV et une intensité de 35 mA et délivre un faisceau de longueur d'onde  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ , monochromatique obtenue par un monochromateur plan de graphite. Un ensemble détecteur courbe à localisation de position INEL (CPS 120) est piloté par un bras  $2\theta$  pouvant couvrir un angle de  $120^\circ$ . La résolution obtenue en  $2\theta$  est présentée dans la figure III-6.

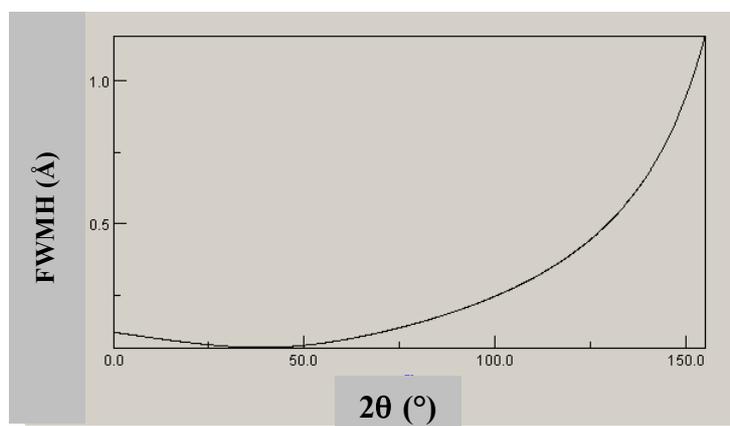


Figure III-6 : Largeur à mi-hauteur instrumentale obtenue en fonction de l'angle  $2\theta$ .

Le principe de la mesure consiste à acquérir un spectre total en  $2\theta$  pour chaque position d'échantillon. La minimisation de la texture se fait en opérant une rotation d'angle  $\varphi$ . Un temps de comptage de l'ordre de 14 h à 24 h est nécessaire pour détecter les fractions amorphes, provenant uniquement de la partie irradiée de l'échantillon. Pour cela, nous avons utilisé un angle d'incidence  $i = 5^\circ$  et des fentes collimatrices de  $200 \mu\text{m} \times 2 \text{mm}$ .

# IV-Analyse par réaction nucléaire

L'analyse par réaction nucléaire ou NRA (Nuclear Reaction Analysis) est fondée sur des réactions nucléaires induites par des ions légers comme p (protons), d (deutons),  $^3\text{He}$  (hélium-3),  $^4\text{He}$  (hélium-4) et plus rarement par des ions plus lourds tels que  $^{15}\text{N}$  ou  $^{19}\text{F}$ . Dans la gamme d'énergie accessible avec de petits accélérateurs, de telles réactions ne se produisent qu'avec des noyaux-cibles légers, car la répulsion électrostatique (barrière coulombienne) devient trop forte avec des noyaux plus lourds et empêche l'ion incident de s'approcher suffisamment du noyau-cible pour induire la réaction nucléaire. Nous allons nous intéresser plus précisément à la réaction  $^3\text{He}(d,p)^4\text{He}$ . Nous allons d'abord rappeler le principe de l'analyse par réactions nucléaires. Les réactions présentant une résonance étroite dans leur fonction d'excitation (variation de la section efficace avec l'énergie) sont particulièrement intéressantes et sont utilisées pour déterminer le profil de concentration en fonction de la profondeur.

## IV-1-Principe de l'analyse par réactions nucléaires

### IV-1-1-Bases physiques de la méthode

Soit une cible mono élémentaire formée de noyaux A de masse  $m_A$  et de numéro atomique  $Z_A$  au repos. Le bombardement (figure IV-1) par un faisceau d'ions a de masse  $m_a$ , de numéro atomique  $Z_a$ , de vitesse  $v_a$  et d'énergie cinétique  $E_a$  ( $E_a = \frac{1}{2} m_a v_a^2$ ) donne naissance à un noyau résiduel B de masse  $m_B$  et d'énergie cinétique  $E_B$  et à une particule b de masse  $m_b$  et d'énergie cinétique  $E_b$ . Elle est symbolisée par la réaction :



Cette réaction peut s'écrire dans la notation abrégée de Bethe [cix] : **A (a, b) B**

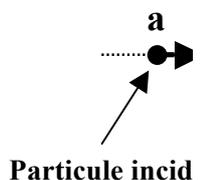
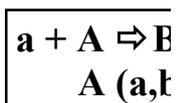


Figure IV-1 : Interactions nucléaires.

Lors de ces interactions nucléaires, les trois principes suivants s'appliquent [cx] :

1. Conservation du nombre de nucléons et du nombre de charge :

Prenons l'exemple de la réaction  $^3\text{He}(d,p)^4\text{He}$ . Elle peut s'écrire :



Dans la voie d'entrée, il y a  $3 + 2 = 5$  nucléons et  $2 + 1 = 3$  protons.  
 Dans la voie de sortie, il y a bien  $1 + 4 = 5$  nucléons et  $1 + 2 = 3$  protons.

2. Conservation de l'énergie totale :

$$m_a + m_A + E_a = m_b + m_B + E_b + E_B \quad [IV-3]$$

On appelle chaleur de réaction la grandeur  $Q$  [cxi, cxii] :

$$Q = m_a + m_A - (m_b + m_B) \quad [IV-4]$$

Cette grandeur algébrique peut être positive (réaction exoénergétique), négative (réaction endoénergétique) ou nulle (réaction élastique).

On peut écrire autrement l'équation [IV-3]:

$$E_a + Q = E_b + E_B \quad [IV-5]$$

3. Conservation de l'impulsion :

Ce principe permet de déterminer l'énergie des particules signatures :

$$Q = E_b \left( 1 + \frac{m_b}{m_B} \right) - \frac{2}{m_B} (m_a m_b E_a E_b)^{1/2} \cos(\theta) - E_a \left( 1 + \frac{m_a}{m_B} \right) \quad [IV-6]$$

dans laquelle :  $\theta$  : Angle d'observation.

## IV-1-2-Les différentes interactions nucléaires

On peut classer les interactions nucléaires en fonction de la nature du noyau résiduel et de la particule émise [cxiii, cxiv]. Chaque interaction donne lieu à des techniques d'analyse par faisceau d'ions différentes : RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission) et la NRA (Nuclear Reaction Analysis) (tableau IV-1).

Symbole de l'interaction	Type d'interaction nucléaire	Chaleur de la réaction $Q$	Technique
$A(a,a)A$	Diffusion élastique	0	RBS
$A(a,a^* \gamma)A$	Diffusion inélastique	$\neq 0$	PIGE
$A(a,\gamma)B$	Réaction nucléaire : Capture radiative	$\neq 0$	PIGE
$A(a,b)B$	Réaction nucléaire : Transfert de nucléons	$\neq 0$	NRA

Tableau IV-1 : Description des interactions nucléaires et de leur technique d'analyse (l'astérisque signifie que le noyau résiduel formé est dans un état excité).

Seule la dernière catégorie va nous intéresser. Notons que dans cette dernière catégorie, on peut distinguer deux cas : les réactions d'épluchage (stripping) où l'ion incident est en partie déshabillé (réaction (d, p) par exemple) et les réactions de capture (pick-up) où des nucléons du noyau cible sont arrachés (réaction (p,  $\alpha$ ) par exemple).

## IV-2-Caractéristiques de l'analyse par réaction nucléaire (NRA)

### IV-2-1-Propriétés de la NRA

L'analyse par réactions nucléaires présente, en plus d'être une technique non destructive, de nombreuses propriétés :

### - Analyse isotopique :

Le caractère nucléaire des interactions permet de différencier les isotopes d'un même élément puisque ceux-ci ne diffèrent que par leur nombre respectif de nucléons. Par exemple, il est théoriquement possible et expérimentalement facile de séparer les contributions du deutérium ( $^2\text{H}$ ) et du tritium ( $^3\text{H}$ ) dans une cible d'hydruure métallique (Ti ou Nb) au moyen d'un faisceau de deutons de basse énergie. Des deutons de 450 keV induisent une réaction de type (d, p) sur  $^2\text{H}$  avec un proton émis autour de 2,4 MeV et une réaction de type (d,  $^4\text{He}$ ) sur  $^3\text{H}$  avec un noyau d'hélium autour de 2,8 MeV. L'emploi d'un simple filtre d'aluminium de 6  $\mu\text{m}$  devant le détecteur permet de séparer p et  $^4\text{He}$  par différence de ralentissement.

### - Analyse multiélémentaire :

L'observation directe des réactions nucléaires permet le dosage des éléments légers  $Z < 17$ . Pour chacun des isotopes, plusieurs réactions sont utilisables, le choix de la réaction dépendra des caractéristiques de l'accélérateur utilisé (tension d'accélération maximum, type d'ions accélérés), de la performance recherchée (sensibilité en surface, grande profondeur d'analyse), de la composition chimique de la cible, de l'épaisseur de l'échantillon analysé...

### - Profil de concentration :

En général, la section efficace d'une réaction nucléaire  $A(a, b)B$ , donc le rendement d'émission de b, varie de manière continue avec l'énergie de a. Cependant, certaines réactions nucléaires possèdent dans leurs fonctions d'excitation de brusques augmentations de section efficace sur un intervalle d'énergie  $\delta E$  très étroit. On parle alors de résonance. Ce phénomène, très rare, découle du fait que l'énergie d'excitation disponible pour le noyau composé résultant de l'absorption de a par A est égale à l'énergie de l'un des états discrets d'énergie de ce même noyau. La présence d'une résonance étroite dans la fonction d'excitation d'une réaction nucléaire peut être exploitée pour mesurer un gradient de concentration en profondeur. Il suffit pour cela que la section efficace à la résonance  $(d\sigma/d\Omega)_R$  soit très grande par rapport à son niveau avant et après résonance. En augmentant alors progressivement l'énergie des ions incidents  $E_a$  à partir de  $E_R$ , la résonance se déplace sous la surface de la cible et la mesure du rendement de réaction pour chaque valeur de  $E_a$  donne accès à la variation de teneur de l'élément suivi en fonction de la profondeur. La profondeur sondée est fonction du pouvoir d'arrêt du milieu cible vis à vis du projectile utilisé, la résolution en profondeur ne dépend que de la largeur totale de la résonance. La figure IV-2 présente un exemple de réaction résonnante :  $^{18}\text{O}(d, \alpha)^{15}\text{N}$  [cxv].

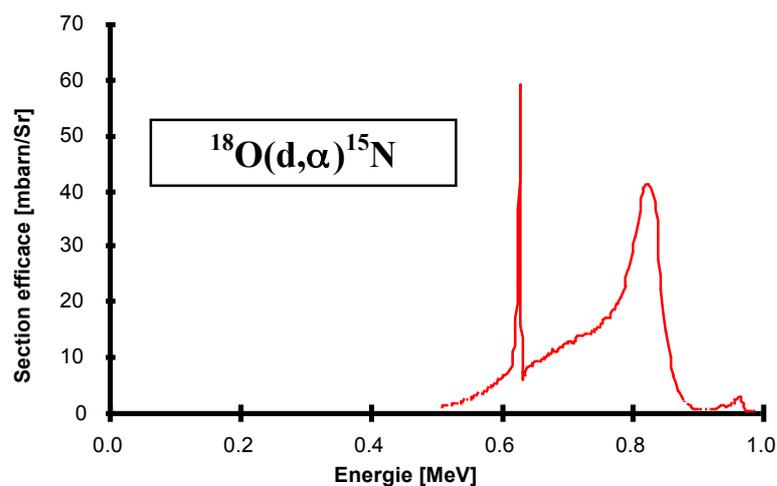


Figure IV-2 : Réaction nucléaire résonnante :  $^{18}\text{O}(d, \alpha)^{15}\text{N}$  [10].

## IV-2-2-La réaction nucléaire $^3\text{He}(d, p)^4\text{He}$

Elle va nous permettre d'étudier la diffusion de  $^3\text{He}$  dans les apatites. Cette réaction (figure IV-3), dont la section efficace présente un maximum à 430 keV, n'est pas une réaction nucléaire résonnante

(seulement une réaction à seuil) ; la largeur à mi-hauteur de sa section efficace est trop importante (350 keV). Elle ne peut pas permettre d'obtenir une résolution en profondeur suffisante. Ainsi, un balayage en énergie des deutons ne va pas permettre d'associer directement les protons récoltés, pour les différentes énergies des deutons, à une profondeur bien déterminée. Mais, nous allons voir dans le Chapitre V comment par déconvolution, nous allons tout de même pouvoir extraire le profil en profondeur d' $^3\text{He}$ .

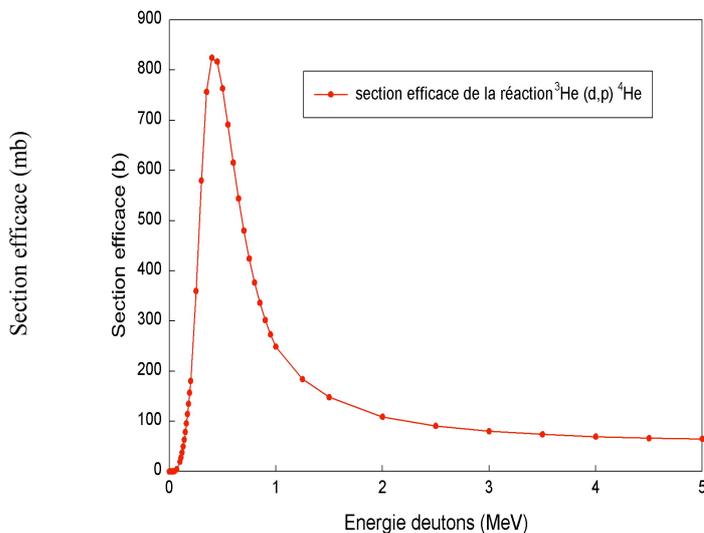


Figure IV-3 : Section efficace de la réaction  $^3\text{He}(d,p)^4\text{He}$ .

De plus, pour une même énergie des deutons, l'énergie des protons récoltés reste toujours sensiblement égale à 13 MeV (figure IV-4). Il n'est donc pas possible pour une énergie donnée des deutons, d'associer l'énergie des protons récoltés au profil en profondeur d' $^3\text{He}$ . La résolution en énergie n'est là aussi pas assez bonne.

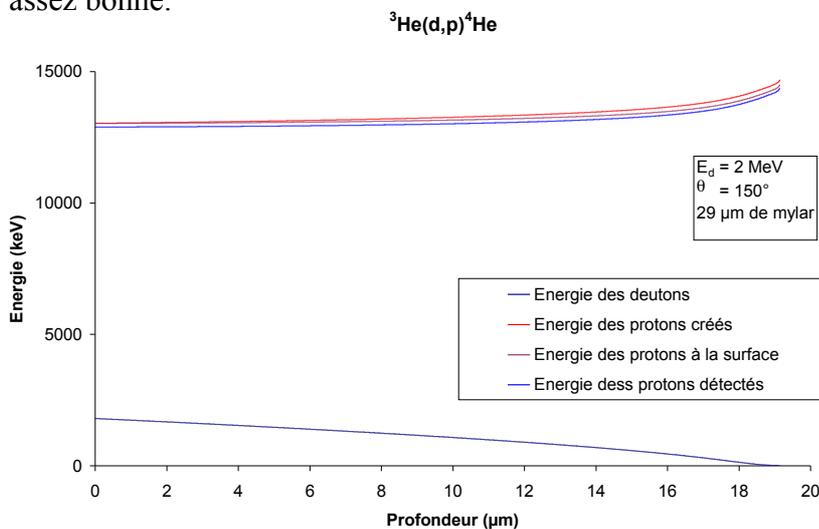


Figure IV-4 : Energies des particules mises en jeu, en fonction de la profondeur, dans un échantillon de fluoroapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

### IV-3-Appareillage

L'appareillage nécessaire à la mise en œuvre des méthodes d'analyse par réaction nucléaire est constitué d'un accélérateur de particules chargées, d'un aimant d'analyse, d'une ligne de faisceau, et d'une enceinte d'analyse (figure IV-5). Cette enceinte contient l'échantillon et les dispositifs suivants : un dispositif de dénombrement des particules incidentes, et un dispositif de détection des rayonnements et des particules signatures (issus des interactions des ions incidents avec l'échantillon).



Figure IV-5 : Principe d'une installation d'analyse par faisceau d'ions.

### IV-3-1-Accélérateur

L'accélérateur de particules chargées le plus couramment utilisé est de type Van de Graaff. Il fut mis au point en 1931 par Robert Jemisson Van de Graaff, un ingénieur mécanicien américain. Un accélérateur Van de Graaff est constitué d'un générateur électrostatique qui fournit la tension accélératrice et d'un tube accélérateur sous vide ( $10^{-7}$  hPa) associé à une source d'ions qui crée le faisceau de particules chargées. L'ensemble est placé dans une cuve remplie d'un gaz isolant sous pression (figure IV-6).

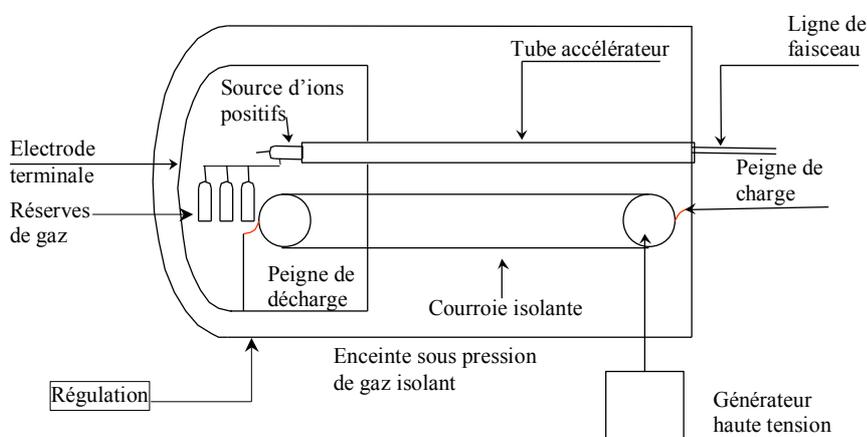


Figure IV-6: Accélérateur électrostatique simple étage " Van de Graaff "

Dans un accélérateur "Van de Graaff" la tension accélératrice est produite par un générateur électrostatique. Une courroie réalisée en matière isolante circule entre la masse et l'électrode terminale. Au niveau de la masse, une alimentation haute tension fait apparaître des charges positives à la surface de la courroie qui les transporte jusqu'à l'électrode terminale. A ce niveau, un peigne de décharge collecte les charges positives, l'électrode terminale se charge rapidement à quelques mégavolts. Une chaîne de résistances de très grande valeur ( $1250\text{ M}\Omega$ ) limite la montée en tension. La source d'ions la plus couramment utilisée est du type radio-fréquence. Un gaz ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^4\text{He}$  ou  $^3\text{He}$ ) est introduit sous faible pression dans l'ampoule de source. Deux électrodes reliées à un générateur haute fréquence permettent d'obtenir un plasma, mélange d'ions et d'électrons. Une électrode d'extraction polarisée positivement par rapport à la tête haute tension repousse les ions positifs vers le tube accélérateur où ils acquièrent une énergie cinétique sous l'effet du champ électrique. Tous les ions positifs produits par la source sont accélérés, ces ions ont des charges et des masses différentes.

### IV-3-2-Aimant d'analyse

Un électroaimant, placé à la sortie de l'accélérateur, défléchit les ions vers la ligne de faisceau. Pour un angle de giration donné, la sélection des ions se fait en fonction du rapport masse / charge des ions. La qualité de l'aimant ainsi que celle de son alimentation sont garantes de la stabilité en énergie du faisceau. La régulation en énergie de l'accélérateur Van de Graaff de l'INSTN est de  $0,7\text{ keV}$  pour une énergie de  $1\text{ MeV}$ .

### IV-3-3-Ligne de faisceau

La ligne de faisceau sous vide sert à définir la taille du faisceau incident. Il existe deux techniques pour définir la taille du faisceau :

- Une série de collimateurs de plus en plus petits permet d'obtenir une taille de faisceau d'un diamètre variant de 0,1 mm à quelques millimètres. On parle de *macrofaisceau* ou de *millifaisceau*.
- Une ou plusieurs lentilles magnétiques focalisent le faisceau sur l'échantillon à analyser ; la taille du faisceau peut atteindre  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . On parle alors de *microfaisceau* ou de *microsonde nucléaire*.

### IV-3-4-Enceinte d'analyse

Ainsi défini, le faisceau de particules chargées pénètre dans l'enceinte d'analyse qui contient l'échantillon à analyser, les détecteurs des particules signatures des interactions ainsi que le système de dénombrement des particules incidentes (figure IV-7). L'enceinte d'analyse est maintenue sous un vide secondaire ( $<10^{-6}$  hPa). Un sas facilite l'introduction des échantillons. La détection de chaque type de rayonnement (particules chargées rayons X, ou photons gamma) nécessite l'utilisation de détecteurs spécifiques. Les détecteurs de particules chargées et de rayons X sont placés à l'intérieur de l'enceinte sous vide tandis que les détecteurs de photons gamma sont situés à l'extérieur de l'enceinte. Chaque détecteur est relié à une chaîne de mesures électroniques.

Dans le cas de la réaction nucléaire  ${}^4\text{He}(d,p){}^3\text{He}$ , l'épaisseur de la zone active du détecteur est de 1500  $\mu\text{m}$  pour que les protons de 13 MeV soient totalement arrêtés. Enfin, pour que ce dernier détecteur ne récolte pas les deutons rétrodiffusés, un écran de mylar d'une épaisseur de 29  $\mu\text{m}$  a été disposé devant le détecteur.

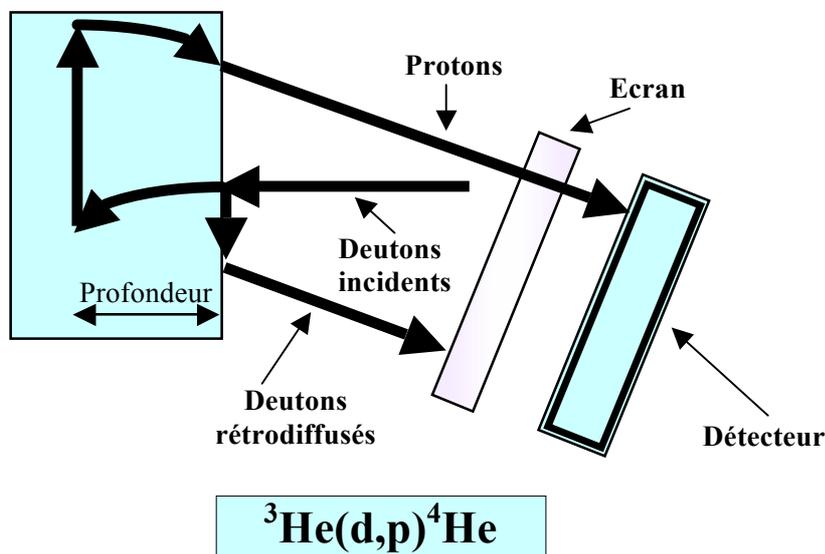


Figure IV-7 : Système de détection à l'intérieur de l'enceinte d'analyse.

### IV-3-5-Mesure de courant

La mesure du courant sert à dénombrer les particules incidentes ; elle peut induire des incertitudes importantes dans l'analyse quantitative. Les techniques appliquées varient selon les types d'échantillon. Pour dénombrer ces particules incidentes, un intégrateur de courant relie la cible à la masse et enregistre le nombre d'électrons venant neutraliser les charges positives apportées par le faisceau

incident. On parle de charge intégrée exprimée en Coulomb. Afin de collecter la totalité des électrons secondaires émis lors de l'ionisation de la surface de l'échantillon par les ions incidents, la cible est polarisée positivement par un accumulateur de 270 V. Pour trouver le nombre de particules incidentes, il suffit de diviser la charge intégrée par la charge élémentaire ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C).

L'analyse des isolants par faisceau d'ions est très délicate car l'échantillon se charge sous l'effet de l'irradiation et la mesure du courant incident est toujours entachée d'incertitude. Pour minimiser ces effets, il est possible de recouvrir l'échantillon avec une mince couche de quelques dizaine de nanomètres d'éléments conducteurs : or, cuivre ou carbone. Mais, la couche de métallisation pourra provoquer des pertes d'énergies, de la dispersion en énergie et en fin de compte une détérioration de la qualité des résultats.

Pour nos expériences, nos échantillons ont été recouverts d'une fine couche d'or (10 nm). Cette opération a été réalisée avec un métalliseur qui a été porté à une tension de 1 kV et une intensité 40 mA pendant 1 mn.

#### IV-3-6- Caractéristiques des installations utilisées.

Pour réaliser nos expériences de diffusion d'hélium, trois types d'instruments ont été nécessaires. En premier lieu, nos échantillons ont été implantés par des ions  $^3\text{He}$  sur le Van de Graaff du laboratoire PHASE (Physique et Applications des Semi-conducteurs, Strasbourg). Ensuite, les analyses par réactions nucléaires ont été réalisées en microfaisceau à la microsonde du LPS (Laboratoire Pierre Süe, DSM/DRECAM/LPS, CEA Saclay) et en millifaisceau sur le Van de Graaff de l'INSTN (Institut national des sciences et techniques nucléaires, CEA Saclay). Le tableau IV-2 donne les principales caractéristiques des instruments utilisés.

	Institution ou laboratoire	PHASE(Strasbourg)	INSTN(Saclay)	LPS (Saclay)
		Implantation d $^3\text{He}$	Analyse millifaisceau	Analyse microfaisceau
Van de Graaff	Tension d'accélération	4 MV	2,5 MV	3,75 MV
	Diamètre du faisceau	1 mm balayant une surface de 2,25 cm $^2$	0,5 mm	2 $\mu\text{m}$ balayant une surface de 36000 $\mu\text{m}^2$
	Courant	1 $\mu\text{A}$	40 nA	1,2 nA
Installations d'analyse	Charge intégrée	-	40 $\mu\text{C}$	2 -5 $\mu\text{C}$
	Angle solide	-	0,00235 S	0,112 S
	Détecteurs	-	Si 1500 $\mu\text{m}$	Si 1500 $\mu\text{m}$

Tableau IV-2 : Caractéristiques des installations d'implantation d $^3\text{He}$  et d'analyse par réactions nucléaires utilisées.

Que ce soit en millifaisceau ou en microfaisceau, la physique mise en jeu est la même. Seul change le domaine d'application :

- Le *millifaisceau* nous a permis par sa grande taille d'obtenir une concentration moyenne en  $^3\text{He}$ .
- L'analyse en *microfaisceau*, qui a été réalisée en balayant une surface de  $200 \times 180 \mu\text{m}^2$ , a permis de mettre en évidence les éventuelles hétérogénéités latérales de nos matériaux.

## Partie B : Préparation des échantillons

# I- Monocristaux de fluoroapatite

## I-1-Choix des monocristaux

Les monocristaux que nous avons choisi d'étudier sont des monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango. Cette apatite est la plus largement étudiée. Nous avons d'ailleurs, au cours du premier chapitre, rappelé les principaux travaux effectués sur cette apatite, concernant notre sujet. Elle est issue d'un minerai de fer de la montagne Cerro de Mercado, proche de la ville de Durango au Mexique. Relativement abondante, elle se présente (figure I-1) sous la forme de cristaux jaunes translucides, souvent de taille centimétrique. L'apatite de Durango a été choisie comme matériau standard pour la méthode de datation par traces de fission en raison de la connaissance précise de son âge ( $31,4 \pm 0,5$  Ma) et de la simplicité de son histoire thermique. Sa composition a été déterminée par Young et coll. en 1969 [cxvi] :  $\text{Ca}_{9,83}\text{Na}_{0,03}\text{Sr}_{0,01}\text{TR}_{0,09}(\text{PO}_4)_{5,87}(\text{SO}_4)_{0,05}(\text{CO}_3)_{0,01}(\text{SiO}_4)_{0,06}(\text{AsO}_4)_{0,01}\text{F}_{1,9}\text{Cl}_{0,12}(\text{OH})_{0,01}$  (TR : terres rares). La formule chimique approchée, communément établie pour cette composition, est en fait  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , sa température de fusion est  $1615^\circ\text{C}$ . Enfin, les paramètres de maille des monocristaux que nous avons étudiés ont été évalués à  $a = 9,392$  (1) Å et  $c = 6,882$  (2) Å (partie A du Chapitre III). Ce qui conduit à une densité de  $3,186$  g/cm<sup>3</sup>.



Figure I-1 : Monocristal naturel de fluoroapatite de Durango.

## I-2-Découpe des monocristaux

Les faces de nos monocristaux étant clairement définies, nous avons pu les découper avec une scie à fil diamantée en tranche de 1 mm d'épaisseur. Ces coupes ont été réalisées (figure I-2) perpendiculairement à l'axe  $c$ , mais aussi parallèlement à l'axe  $c$ , de manière à générer respectivement une surface basale (001) et une surface basale (210). Les monocristaux seront ensuite irradiés parallèlement et perpendiculairement à l'axe  $c$ , dans le but d'étudier l'endommagement en fonction de l'orientation cristalline.

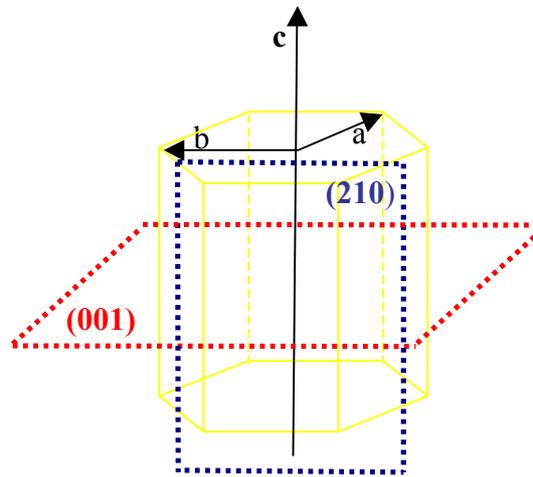


Figure I-2 : Schéma de la découpe des monocristaux (en rouge perpendiculairement à l'axe  $c$  et en bleu foncé parallèlement à l'axe  $c$ ).

## I-3-Polissage et recuit

### I-3-1-Polissage

Il s'agit sans nul doute de la phase la plus délicate de tout le processus de préparation des échantillons. Cette étape a pour fonction d'obtenir une surface avec un "effet miroir", c'est-à-dire la plus lisse possible. Nous avons employé pour cela, successivement, 5 disques recouverts de carbure de silicium de granulométrie variant de 26 à 5  $\mu\text{m}$  puis 4 disques diamantés de granulométrie variant de 3 à 0,1  $\mu\text{m}$ .

### I-3-2-Recuit

Enfin, avant l'étape finale de l'irradiation, les monocristaux ont été recuits à 500°C pendant 6 h. Les indications concernant la température et le temps de recuit ont été relevées dans la littérature [cxvii]. Ce recuit thermique doit permettre d'effacer toutes les traces fossiles. Il assure également la relaxation des contraintes des couches perturbées par le polissage et la désorption des couches atomiques de surface.

## II-Céramiques frittées d'apatite

### II-1-Synthèse

#### II-1-1-Céramiques frittées synthétisés

Il s'agit de céramiques frittées de fluoroapatite au néodyme, de formule chimique  $\text{Ca}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$ . Les compositions que nous avons réalisées sont au nombre de 6, il s'agit des compositions pour lesquelles  $x = 0, 1, 2, 3, 4$  et  $6$ . Nous noterons ces compositions  $\text{Nd}_x$ . Nous allons ainsi pouvoir faire varier le rapport phosphate/silicate. Notons que les compositions les plus étudiées dans cette thèse ont été les compositions  $\text{Nd}_0, \text{Nd}_1$  et  $\text{Nd}_6$ . La composition  $\text{Nd}_1$  est la composition qui présente les meilleures caractéristiques pour être choisie comme matrice potentielle possible (paragraphe III du Chapitre I). Quant aux compositions  $\text{Nd}_0$  et  $\text{Nd}_6$ , elles permettent de comparer une apatite totalement phosphatée à une apatite totalement silicatée.

Les synthèses ont été réalisées par frittage réactif. Ce qui a consisté à mélanger les précurseurs en proportion stœchiométrique puis, à les compacter sous forme de pastille et enfin, à leur faire subir un traitement thermique. Les précurseurs utilisés ainsi que les conditions de synthèse sont très largement inspirés des travaux de Boyer en 1998 [cxviii].

#### II-1-2-Précurseurs

Le tableau II-1 regroupe l'ensemble des précurseurs utilisés lors de ces synthèses.

Composition	Notation	Précurseurs
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Nd}_0$	$\text{CaO}, \text{CaF}_2$ et $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{Ca}_9\text{Nd}_1(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$	$\text{Nd}_1$	$\text{CaO}, \text{CaF}_2, \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_4$
$\text{Ca}_8\text{Nd}_2(\text{PO}_4)_4(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$	$\text{Nd}_2$	$\text{CaO}, \text{CaF}_2, \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_4$
$\text{Ca}_7\text{Nd}_3(\text{PO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$	$\text{Nd}_3$	$\text{CaO}, \text{CaF}_2, \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_4$
$\text{Ca}_6\text{Nd}_4(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_4\text{F}_2$	$\text{Nd}_4$	$\text{CaO}, \text{CaF}_2, \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7, \text{Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_4$
$\text{Ca}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$	$\text{Nd}_6$	$\text{CaO}, \text{CaF}_2, \text{Nd}_2\text{O}_3$ et $\text{SiO}_4$

Tableau II-1 : Précurseurs utilisés pour la synthèse des différentes compositions.

Après avoir été mélangé en proportion stœchiométrique, les précurseurs ont été broyés (dans un broyeur planétaire) pendant une durée de 30 mn.

#### II-1-3-Mise en forme

La mise en forme a consisté à compacter les réactifs dans un moule, par pressage uni-axial à une pression de 200 MPa, de façon à obtenir des pastilles d'un diamètre de 11 mm et d'une épaisseur de 1mm.

## II-1-4-Traitement thermique

Les pastilles obtenues à l'issue du compactage ont été disposées dans un four tubulaire sous flux d'azote où elles ont subi un traitement thermique de 1500°C pendant 6 h (figure II-1).

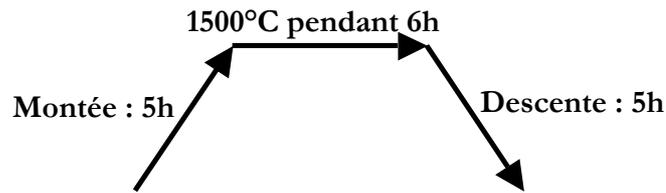


Figure II-1 : Traitement thermique.

Enfin, les polycristaux ont été polis et recuits thermiquement dans les mêmes conditions que les monocristaux (paragraphe I-1-3).

## II-2-Characterisation

Après leur synthèse, les céramiques frittées ont été caractérisés par différentes techniques : diffraction X, EDS (Spectrométrie à Dispersion d'Énergie), porosimétrie à hélium et MEB (Microscopie Electronique à Balayage).

### II-2-1-Diffraction X

Par diffraction X, nous avons pu dans un premier temps vérifier l'absence d'impuretés cristallisées, dans l'ensemble de nos compositions. Toutes les compositions sont monophasées et peuvent être indexées dans le groupe d'espace  $P6_3/m$ . Un exemple pour la composition  $Nd_0$  est donné figure II-2 :

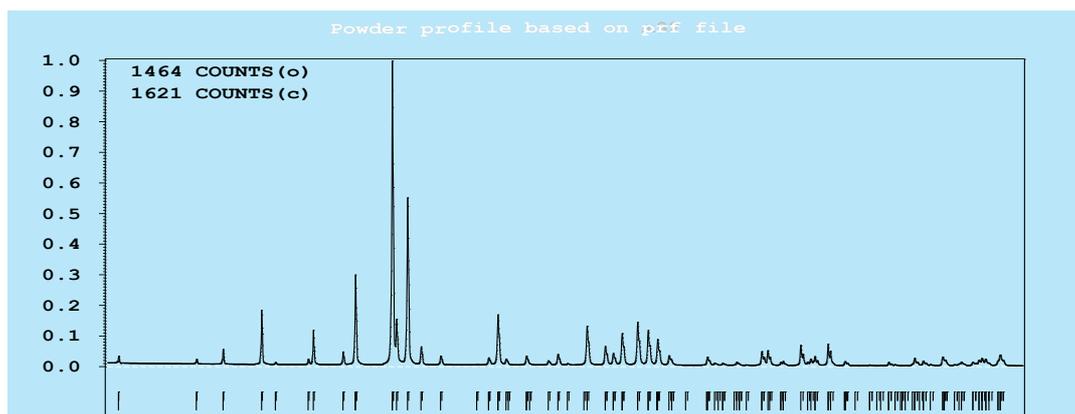


Figure II-2 : Enregistrement d'un spectre de diffraction X sur la composition  $Nd_0$ , ne révélant pas d'impuretés cristallisées.

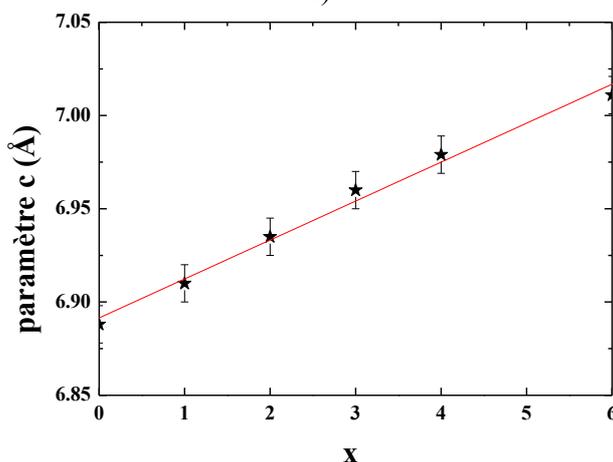
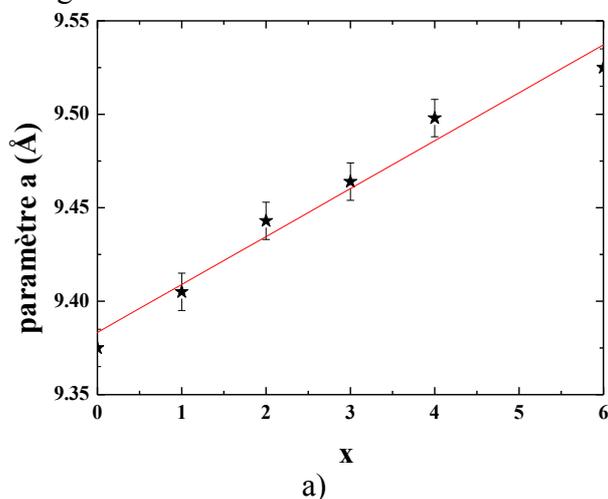
Nous avons ensuite déterminé les paramètres de maille  $a$  et  $c$  (système hexagonal) de chaque composition ainsi que leur volume de maille élémentaire et leur densité. Ces valeurs ont été comparés aux travaux antérieurs réalisés par Laurent Boyer [17]. Ces deux études semblent bien en adéquation (tableau II-2).

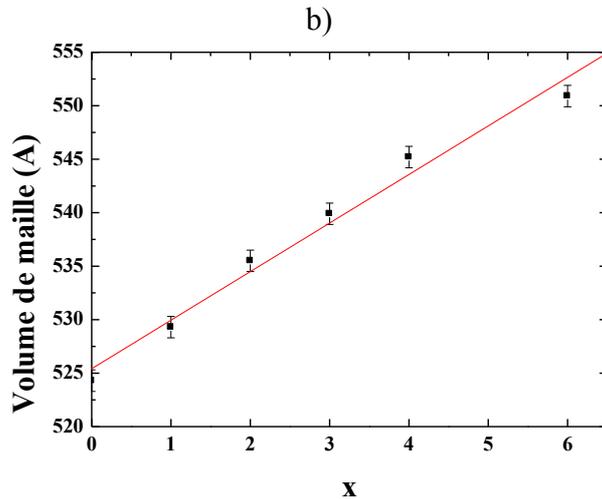
Composés	$Nd_0$	$Nd_1$	$Nd_2$	$Nd_3$	$Nd_4$	$Nd_6$
----------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

a (Å)	9,38 (1)	9,41 (1)	9,44 (1)	9,46 (1)	9,50 (1)	9,53 (1)
c (Å)	6,89 (1)	6,91 (1)	6,94 (1)	6,96 (1)	6,98 (1)	7,01 (1)
V (Å <sup>3</sup> )	524 (2)	529 (2)	535 (2)	539 (2)	545 (2)	550 (2)
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	3,19 (1)	3,48 (2)	3,76 (2)	4,04 (2)	4,31 (2)	4,87 (2)
a (Å) [14]	9,374 (3)	9,405 (1)	9,438 (2)	9,463 (3)	9,494 (1)	9,527 (2)
c (Å) [14]	6,888 (1)	6,906 (1)	6,938 (2)	6,964 (1)	6,981 (5)	7,013 (2)
V (Å <sup>3</sup> ) [14]	524,2 (5)	529,0 (5)	535,2 (5)	540,1 (5)	544,9 (5)	551,2 (5)
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) [14]	3,195 (3)	3,484 (3)	3,758 (3)	4,035 (3)	4,213 (3)	4,869 (3)

Tableau II-2 : Comparaison des paramètres de maille et du volume de maille obtenus dans cette étude à ceux obtenus par Boyer [17] (les incertitudes sur le dernier chiffre sont données entre parenthèses).

Quand on se déplace dans la solution solide, on procède par substitution couplée des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par des ions  $\text{Nd}^{3+}$  et des groupements  $(\text{PO}_4)$  par les groupements  $(\text{SiO}_4)$ . Les rayons ioniques de  $\text{Ca}^{2+}$  (1,00 Å en coordinence 6) sont légèrement plus importants que ceux du  $\text{Nd}^{3+}$  (0,98 Å en coordinence 6) [<sup>cxix</sup>, <sup>cxx</sup>]. Néanmoins, les longueurs moyennes des liaisons Si-O (1,53 Å ± 0,03) sont plus petites que les liaisons P-O (1,61 Å ± 0,02) [18]. Le volume du tétraèdre défini par les ions silicates est donc plus important que celui défini par les ions phosphates, ce qui entraîne une augmentation des paramètres de maille lors de la double substitution. Les variations des paramètres et du volume de maille en fonction de x sont représentées sur la figure II-3.





c)

Figure II-3 : Variation a) du paramètre a, b) du paramètre c et c) du volume de maille V.

Les paramètres de maille ainsi que le volume de maille varient linéairement. Ces composés respectent donc la loi de Végard : il y a donc bien une solution solide continue entre l'apatite totalement phosphatée et l'apatite totalement silicatée. Ces observations sont tout à fait en accord avec les travaux de Boyer et al. [17] en 1998.

## II-2-2-EDS (Spectrométrie à Dispersion d'Énergie)

Cette technique nous a permis de vérifier l'absence d'impureté et de déterminer les compositions chimiques de trois compositions synthétisées ( $Nd_0$ ,  $Nd_1$  et  $Nd_6$ ). Comme nous l'avons signalé dans le paragraphe I et la partie A de ce chapitre, seuls les atomes de numéro atomique supérieur à 11 peuvent être analysés par cette méthode. Dans notre cas, seuls les atomes Ca, Nd, P et Si ont pu être dosés (tableau II-3).

Composés	$Nd_0$	$Nd_1$	$Nd_6$
Composition attendue	$Ca_{10}(PO_4)_6F_2$	$Ca_9Nd_1(PO_4)_5(SiO_4)F_2$	$Ca_4Nd_6(SiO_4)_6F_2$
Composition déterminée	$Ca_{9,7}P_{6,3}$	$Ca_{9,2}Nd_{0,8}P_{5,3}Si_{0,7}$	$Ca_{3,8}Nd_{5,9}Si_{6,3}$

Tableau II-3 : Comparaison des compositions chimiques attendues et déterminées par EDS pour les composés  $Nd_0$ ,  $Nd_1$  et  $Nd_6$ .

Les analyses montrent que les compositions cationiques sont proches des compositions attendues, sachant que l'incertitude sur la mesure est de 10%.

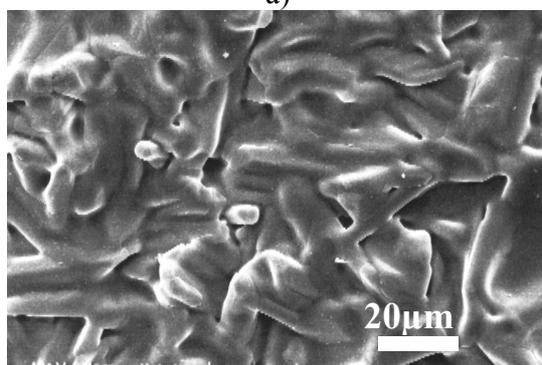
## II-2-3-MEB (Microscopie Électronique à Balayage)

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer la morphologie de surface de nos échantillons avant (figure II-4) et après polissage (figure II-5). Avant polissage, nous avons pu observer pour la composition  $Nd_0$  des cristaux de forme aciculaire (figure II-4-a). Ces cristaux semblent plus enchevêtrés et plus fondus dans la composition  $Nd_1$ . Enfin, la composition  $Nd_6$  ne présente pratiquement plus de cristaux aciculaires et les pores semblent pratiquement comblés. Ces constatations résultent sans nul doute de la fusion partielle des cristaux car la température de fusion diminue avec la double substitution néodyme-silicate.

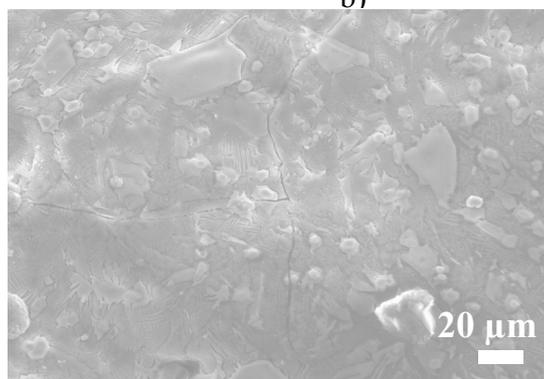
De plus, comme cela va être démontré dans la partie B du Chapitre III, consacré à l'étude des frittés par diffraction X, les cristaux aciculaires observés sont responsables d'une forte texturation du matériau. La texture est planaire, avec l'axe c de la structure hexagonale aligné parallèlement au plan de l'échantillon. Nous verrons aussi, ce qui confirme nos observations, que cette texture s'atténue avec la double substitution.



a)



b)



c)

Figure II-4 : Echantillon non poli a)  $Nd_0$ , b)  $Nd_1$ , c)  $Nd_6$ .

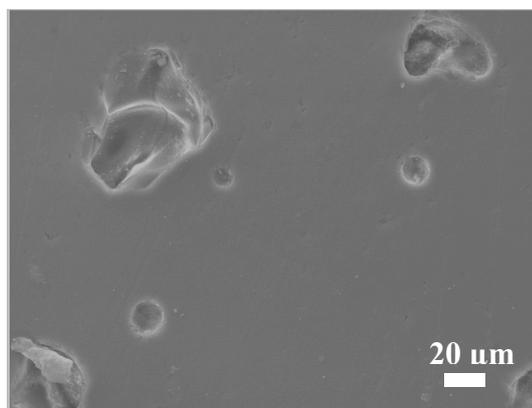


Figure II-5 : Echantillon  $Nd_0$  poli.

Après polissage, nous observons une surface plane entachée de nombreux pores ouverts. Les cristaux aciculaires ne sont plus visibles, ce qui ne veut pas dire que sous cette surface, la texturation a disparu, comme nous le verrons dans la partie B du Chapitre IV.

## II-2-4-Mesure de la porosité

### A-Définition

La porosité définit un ensemble de vides, appelés pores, répartis au sein d'une céramique. Lorsque ces pores communiquent avec la surface, on parle alors de porosité ouverte. Sinon, on parlera de porosité fermée.

### B-Mesures

A l'aide d'un palmer nous avons mesuré, dans un premier temps, le volume des échantillons pour calculer la densité apparente de nos échantillons (tableau II-4). Pour cela, nous avons mesuré la surface de nos échantillons (diamètre et épaisseur) ainsi que leur poids.

Composition	$Nd_0$	$Nd_1$	$Nd_2$	$Nd_3$	$Nd_4$	$Nd_6$
Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	2,70 (3)	2,78 (3)	3,12 (3)	3,34 (3)	3,50 (3)	4,04 (3)
Compacité apparente (%)	84 (1)	79,8 (1)	83,1 (1)	82,8 (1)	82,3 (1)	83,0 (1)

Tableau II-4: Densité apparente des frittés d'apatite.

L'utilisation d'un pycnomètre à hélium nous a ensuite permis de mesurer leur densité squelettique (tableau II-5). En effet, un tel pycnomètre à déplacement de gaz permet de mesurer le volume réel (hors porosité fermée) d'un échantillon massif ou pulvérulent, de forme régulière ou irrégulière, de masse connue et d'en déduire ainsi sa densité squelettique.

Composition	Nd <sub>0</sub>	Nd <sub>1</sub>	Nd <sub>2</sub>	Nd <sub>3</sub>	Nd <sub>4</sub>	Nd <sub>6</sub>
Densité squelettique (g/cm <sup>3</sup> )	2,838 (9)	3,202 (9)	3,454 (6)	3,916 (9)	4,040 (8)	4,728 (9)
Compacité squelettique (%)	88,8 (3)	92,0 (3)	92,0 (2)	97,0 (2)	93,8 (2)	97,1 (2)

*Tableau II-5: Densité squelettique des frittés d'apatite.*

La comparaison de ces deux études nous renseigne sur la porosité ouverte et indirectement sur la porosité fermée. Ainsi, le fait que les valeurs de densité et de compacité soient plus élevées lors de l'étude squelettique des frittés par pycnométrie à hélium, montre la présence de porosité ouverte dans nos matériaux. De plus, le fait que la compacité mesurée lors de l'étude squelettique n'atteigne jamais 100 %, nous renseigne sur l'existence d'une porosité fermée. Cette porosité fermée diminue d'ailleurs avec la double substitution néodyme-silicate. Cela est bien en accord avec les observations réalisées au MEB, montrant un massif plus lié dans le cas de Nd<sub>6</sub> que dans le cas de Nd<sub>0</sub>, et donc une fusion partielle du matériau lors du traitement thermique.

## III-Irradiation

Le choix des ions utilisés a été guidé dans un premier temps par le but de notre travail, devant consister à étudier l'endommagement dû aux produits de fission et aux reculs  $\alpha$ . Dans un deuxième temps, la disponibilité des ions sur les deux différents accélérateurs que nous avons utilisés nous a permis d'ouvrir notre champ d'investigation des effets d'irradiation aux fortes valeurs des pertes d'énergie électronique. Ces deux accélérateurs en question sont le GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, Caen) et le VIVITRON (Strasbourg).

### III-1-Les accélérateurs

#### III-1-1-Le GANIL

Les irradiations réalisées au GANIL, ont été opérées en collaboration avec le CIRIL (Centre Interdisciplinaire de Recherche avec les ions lourds).

Le GANIL (figure III-1), opérationnel depuis 1982, est un accélérateur d'ions constitué d'un cyclotron injecteur (C0) équipé d'une source ECR (Résonance Cyclotronique des électrons), fournissant des ions multichargés, à partir d'éléments solides ou gazeux et de deux cyclotrons à secteurs séparés (CSS1 et CSS2) accélérant en cascade des ions fournis par le cyclotron injecteur. Un éplucheur solide constitué d'une mince couche de carbone, situé entre les deux cyclotrons, augmente l'état de charge des ions sans réduire notablement leur vitesse et permet ainsi une accélération supplémentaire dans CSS2. Un spectromètre de haute résolution sélectionne l'énergie désirée et dirige le faisceau vers les salles d'expériences. Deux catégories de faisceaux sont disponibles simultanément : les faisceaux de haute énergie et les faisceaux de moyenne énergie. Mais, depuis Juin 2002, une nouvelle ligne d'irradiation utilisant les faisceaux de basse énergie (0,3 MeV/u à 1 MeV/u) issus des injecteurs a été réalisée, c'est la ligne IRRSUD (figure III-2). Cette ligne de faisceau est connectée à l'injecteur hors ligne, c'est-à-dire celui qui n'est pas utilisé pour la production des faisceaux de haute énergie. Selon le planning de fonctionnement de GANIL, l'injecteur concerné est C01 ou C02.

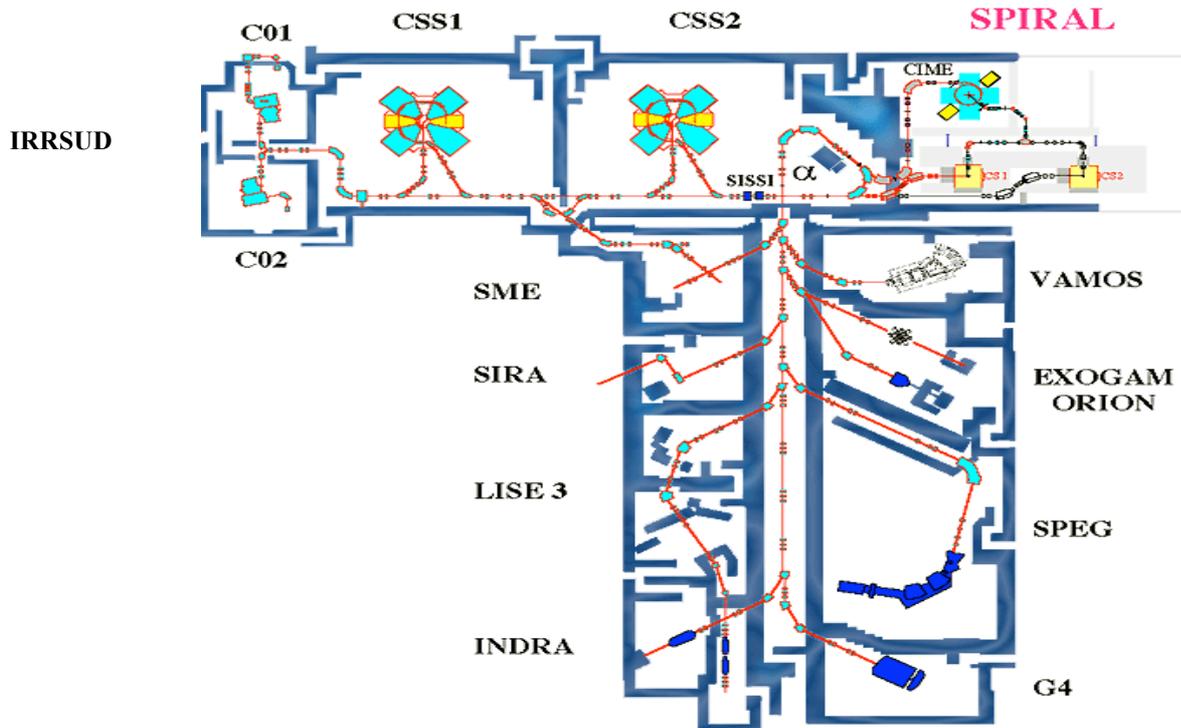


Figure III-1 : Plan du GANIL

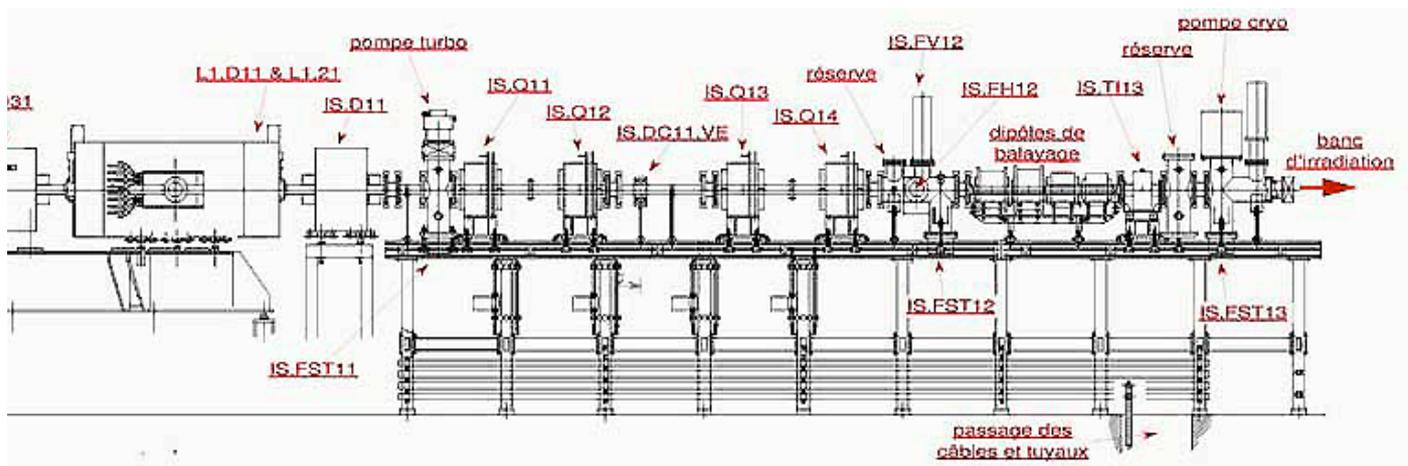


Figure III-2 : Ligne IRRSUD

### III-1-2-Le VIVITRON

Le VIVITRON est un accélérateur Van de Graaff de type tandem (figure III-3) qui a été en fonctionnement durant les années 1993 à fin 2003.

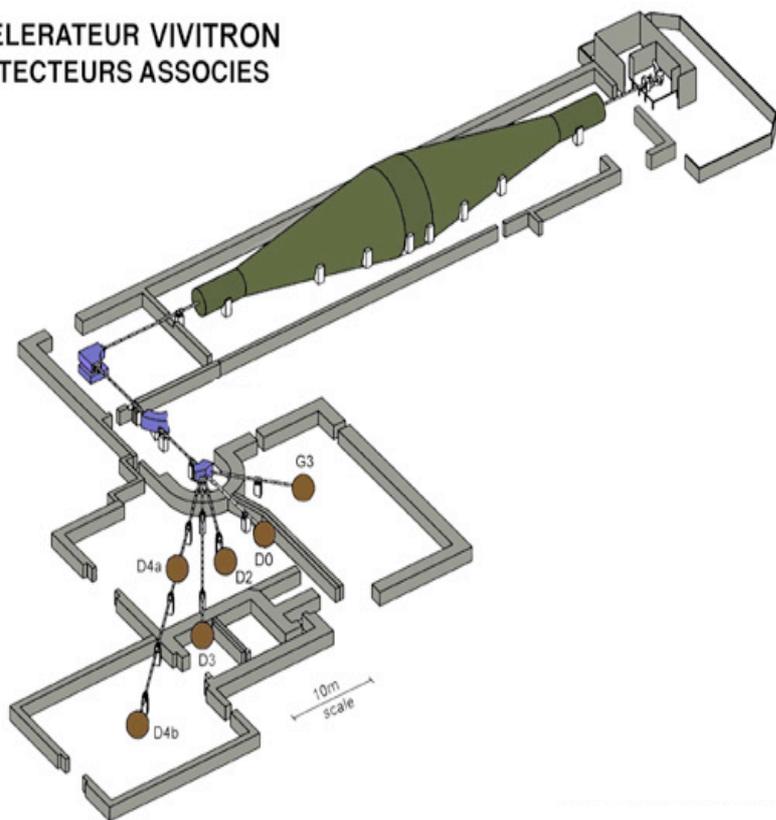
Bien que conçu initialement pour une tension de 35 MV, 10 années d'études et d'observations ont montré que la limite était plus proche de 25 MV que de la valeur initialement annoncée. Mais, même à cette valeur, le VIVITRON était la machine la plus performante en Europe pour ce type d'accélérateur et faisait partie des trois machines au monde atteignant 20 MV.

L'injecteur fournissait des ions négatifs à l'accélérateur, à des énergies comprises entre 100 et 330 keV. Il comprenait 3 voies, équipées chacune d'une source d'ions pouvant être alternativement activée. Deux provenaient de l'ancien accélérateur MP. La troisième, avait été conçue, étudiée et réalisée

à l'IREs (Institut de Recherche Subatomique). Les sources, du type à pulvérisation de césium, délivraient les ions dont les intensités étaient comprises entre 100 et 3000 nA et les émittances compatibles avec l'acceptance du VIVITRON. Tous les éléments du tableau périodique, à l'exception des gaz rares, étaient susceptibles d'être produits avec des rendements et des difficultés variables.

A la sortie de l'accélérateur, le faisceau était analysé par un aimant dipolaire. Peu après, un embranchement optionnel réalisé avec l'aimant d'analyse de l'ancien accélérateur MP permettait de dévier le faisceau en direction d'un poste appelé TCG (Tronc Commun Gauche). Plus en aval de la ligne non déviée, un système de fentes permettait de réduire de façon homothétique son émittance. Puis, le faisceau pénétrait dans un aimant d'aiguillage chargé de le diriger vers les autres postes d'expérience. Cinq postes étaient disponibles (Quatre salles situées à droite et une salle entièrement dédiée au détecteur EUROBALL).

### ACCELERATEUR VIVITRON & DETECTEURS ASSOCIES



- G3 : Le multidétecteur de rayonnement gamma EUROBALL
- D0 : Une chambre utilisée pour des études relatives aux interactions ions lourds-matière. Cette ligne est équipée d'un système de balayage XY.
- D2 : Le multidétecteur de particules chargées CHARISSA.
- D3 : Le multidétecteur de particules chargées ICARE
- D4a : Un poste réservé aux multidétecteurs de neutrons DEMON.
- D4b : Le filtre de vitesse.

Figure III-3 : Accélérateur VIVITRON et détecteurs associés.

Ces deux accélérateurs nous ont permis de réaliser 6 irradiations différentes. Il s'agit des irradiations  $^{129}\text{Xe}^{23+}$ ,  $^{86}\text{Kr}^{21+}$ ,  $^{12}\text{C}^{3+}$ , réalisées sur la ligne IRRSUD du Ganil, de l'irradiation  $^{208}\text{Pb}^{55+}$  sur la ligne moyenne énergie du GANIL et enfin, des irradiations  $^{197}\text{Au}^{11+}$  et  $^{127}\text{I}^{10+}$  réalisées dans la salle D0 du VIVITRON.

## III-2- Caractéristiques des irradiations réalisées

Ces caractéristiques sont répertoriées dans le tableau III-1 et III-2. Elles nous renseignent sur le choix des ions, des fluences ainsi que sur la détermination du parcours des ions, des pertes d'énergie et des dommages induits pour l'ensemble des compositions de frittés et pour le monocristal de fluoroaptite de Durango, noté Fap.

### III-2-1-Choix des ions

Dans un premier temps, nous avons choisi les irradiations  $^{127}\text{I}^{10+}$  de 120 MeV et  $^{129}\text{Xe}^{23+}$  de 91 MeV pour simuler les produits de fission de masse forte, l'irradiation  $^{86}\text{Kr}^{21+}$  de 70 MeV pour simuler les produits de fission de masse faible et, l'irradiation  $^{12}\text{C}^{3+}$  de 12 MeV pour simuler les reculs  $\alpha$ . Enfin, pour agrémenter notre travail d'une étude un peu plus fondamentale, nous avons choisi deux irradiations complémentaires à fortes pertes d'énergie électronique. Il s'agit d'une irradiation  $^{208}\text{Pb}^{55+}$  de 1 GeV et  $^{197}\text{Au}^{11+}$  de 163 MeV.

### III-2-2-Choix des fluences

Les fluences ont été choisies, de manière à couvrir une large gamme d'endommagement et à pouvoir observer par les différentes techniques utilisées un effet de l'endommagement. Pour cela, nous avons fait une hypothèse sur la section efficace d'endommagement en nous basant sur les travaux réalisés par Villa et al. [cxxi].

De plus, la fluence  $10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup> a été imposée par l'étude des traces latentes en microscopie électronique à transmission. Comme nous le verrons lors de cette étude (partie A du Chapitre IV),  $10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup> est une fluence confortable pour observer simultanément un grand nombre de traces latentes sans pour autant qu'il y ait de recouvrement de trace. C'est pourquoi, toutes les irradiations présentant un endommagement par perte d'énergie électronique ont été réalisées à une fluence de  $10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

### III-2-3-Détermination du parcours des ions et des pertes d'énergies

L'utilisation du code de calcul SRIM2000 [cxxii] nous a permis de calculer le parcours de ions dans nos matériaux ainsi que les pertes d'énergies électronique et nucléaire. Pour cela, il suffit d'entrer dans le code de calcul, la densité théorique de nos matériaux (rappelées dans les tableaux III-1 et III-2) déterminée par diffraction X ainsi que la formule chimique de chaque matériaux. Nous pouvons observer que le parcours des ions pour une même irradiation, diminue avec la double substitution néodyme-silicate. Par contre, les dispersions en parcours  $\Delta R_p$  (straggling) ainsi que les pertes d'énergies électronique et nucléaire augmentent avec la double substitution.

### III-2-4-Dommages induits

Pour connaître les dommages induits, il est impératif d'évaluer le seuil nécessaire à la création de traces latentes. Les valeurs de ce seuil ont pu être estimées, dans une fluoroapatite de Durango à partir des résultats de Villa et al. [20], par Toulemonde [cxxiii] grâce au modèle de la pointe thermique.

Rappelons que l'étude de Villa [20] (voir Chapitre I) a permis de déterminer le rayon effectif d'amorphisation  $R_e$  pour différentes pertes d'énergie électronique  $(dE/dx)_e$  par RBS canalisée sur des monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango. Ces données ont permis, en faisant varier la constante de couplage phonon-réseau, d'ajuster le rayon effectif d'amorphisation  $R_e$  (figure III-4).

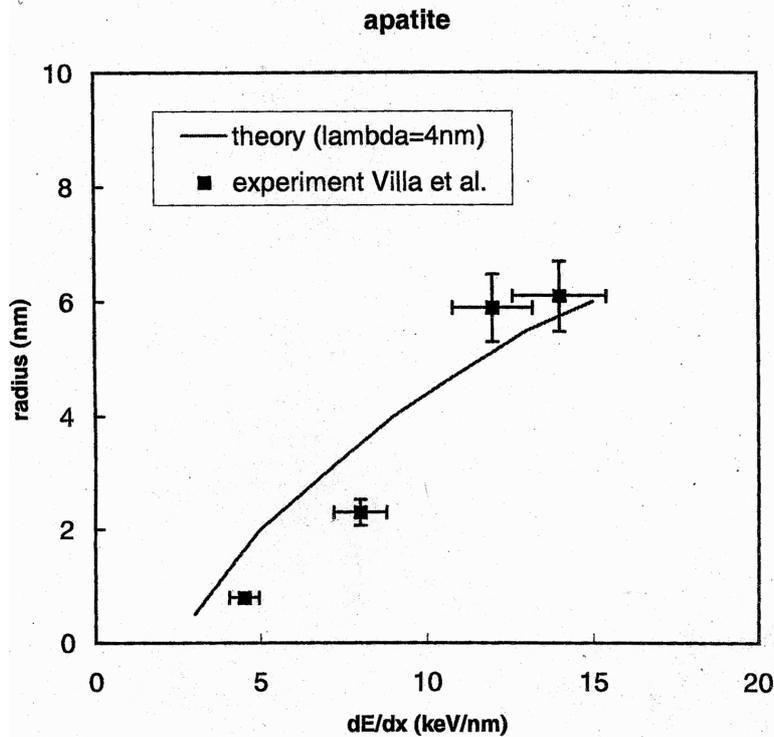


Figure III-4 : Points expérimentaux déterminés par Villa et al.[20] ayant permis d'établir la courbe théorique [22]représentant l'évolution de  $R_e$  en fonction de  $(dE/dx)_e$ .

Dans un deuxième temps, Toulemonde a établi l'évolution du seuil de création de traces, toujours dans le cas de la fluoroapatite de Durango, avec l'énergie de l'ion incident. Cette détermination a consisté à faire varier, pour une énergie fixe de l'ion incident, la perte d'énergie électronique et à déterminer le point où la température, induite par le couplage électrons-phonons, devient supérieure à la température de fusion.

Dans la figure III-5, nous avons représenté cette évolution ainsi que l'évolution de la perte d'énergie électronique avec l'énergie des quatre ions  $^{197}\text{Au}^{11+}$ ,  $^{127}\text{I}^{10+}$ ,  $^{86}\text{Kr}^{21+}$  et  $^{12}\text{C}^{3+}$ , utilisés pour irradier la fluoroapatite de Durango (Fap). Nous pouvons observer que seulement lors de l'irradiation  $^{12}\text{C}^{3+}$ , la perte d'énergie électronique reste toujours inférieure au seuil de création de traces latentes. Dans ce cas, les dommages induits vont être seulement des cascades de collisions nucléaires. Dans les autres cas ( $^{197}\text{Au}^{11+}$ ,  $^{127}\text{I}^{10+}$ ,  $^{86}\text{Kr}^{21+}$ ), l'énergie incidente est supérieure au seuil de création de trace. Les dommages induits vont donc être principalement, des traces latentes, créées le long du parcours des ions. Mais, en fin de parcours des ions, même si la perte d'énergie électronique ne passe jamais en dessous du seuil de création de traces, la perte d'énergie nucléaire devient supérieure à la perte d'énergie électronique (figure III-6). Des cascades de collisions nucléaires sont alors créées.

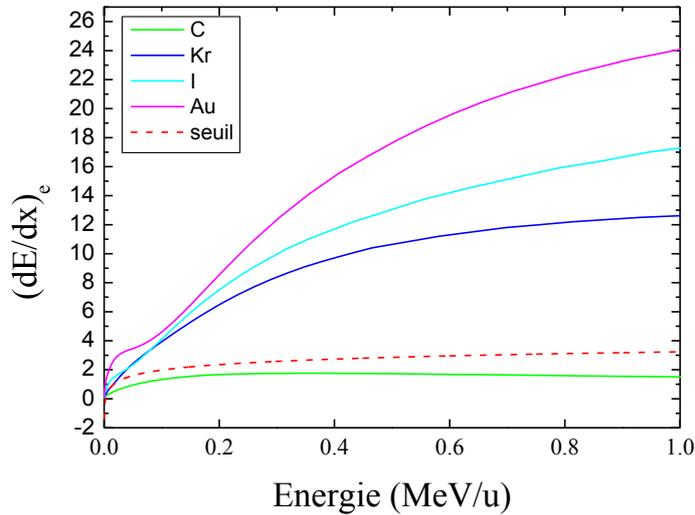
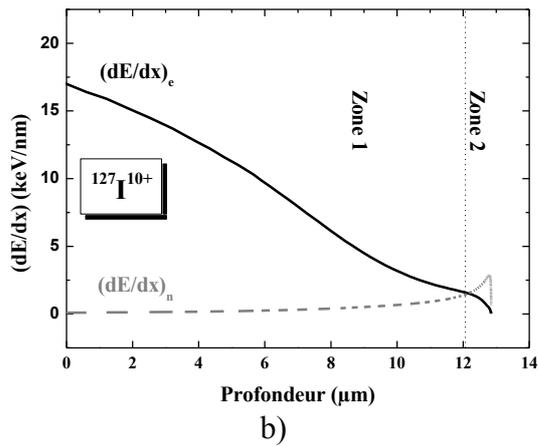
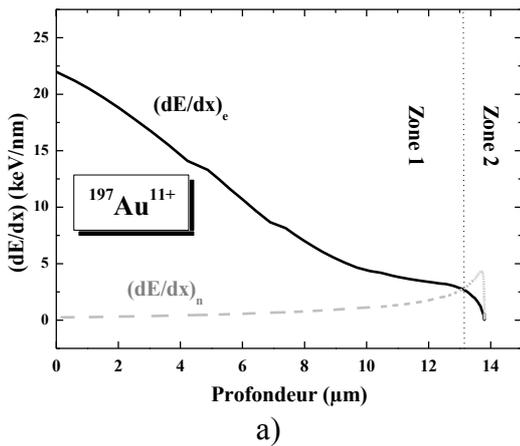


Figure III-5 : Pertes d'énergie électronique pour les ions  $^{197}\text{Au}^{11+}$ ,  $^{127}\text{I}^{10+}$ ,  $^{86}\text{Kr}^{21+}$  et  $^{12}\text{C}^{3+}$  comparés au seuil de création de traces latentes, dans la fluoroapatite de Durango.

La figure III-6 nous a aussi permis de déterminer les profondeurs à laquelle nous rencontrons ces différents régimes nucléaires. Nous avons noté zone 1, la zone où prédominent les pertes d'énergie électronique et la zone 2, la zone où prédominent les pertes d'énergie nucléaire. Ces renseignements vont nous être utiles dans la partie B du Chapitre III.

Notons que des résultats similaires obtenus sur les différentes compositions de céramiques frittées nous ont permis d'indiquer les différents dommages induits pour chaque ion (tableau III-1 et III-2).



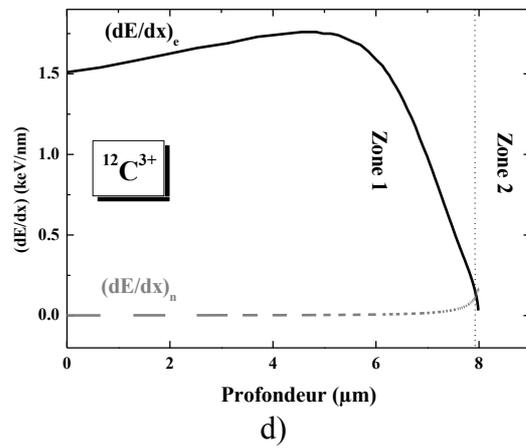
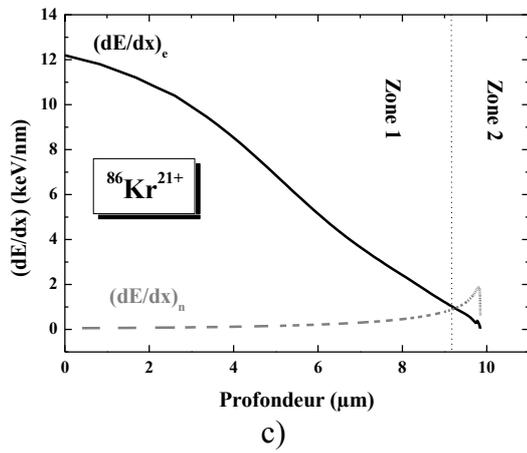


Figure III-6 : Pertes d'énergies électronique et nucléaire pour les ions  $^{197}\text{Au}^{11+}$ ,  $^{127}\text{I}^{10+}$ ,  $^{86}\text{Kr}^{21+}$  et  $^{12}\text{C}^{3+}$  mettant en évidence les deux zones où prédominent les deux différents régimes nucléaires

Composé	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Ion	$^{208}\text{Pb}^{55+}$	$^{197}\text{Au}^{11+}$	$^{127}\text{I}^{10+}$	$^{129}\text{Xe}^{23+}$	$^{86}\text{Kr}^{21+}$	$^{12}\text{C}^{3+}$
		Energie (MeV)	1000	163	120	91	70	12
		Fluences (ions.cm <sup>-2</sup> )	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup> -10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup> -10 <sup>13</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup> -5.10 <sup>13</sup>	10 <sup>14</sup> -10 <sup>15</sup>
		Simulation	Fort (dE/dx) <sub>e</sub>	Fort (dE/dx) <sub>e</sub>	F.F M. élevée	F.F M. élevée	F.F.M. faible	Recul $\alpha$
Fap	3,1860	R <sub>p</sub> (μm)	-	13,8	12,9	-	9,9	8,0
		ΔR <sub>p</sub> (μm)	-	0,5	0,5	-	0,4	0,3
		(dE/dx) <sub>e</sub> (keV/nm)	-	22,6	17,0	-	12,2	1,5
		(dE/dx) <sub>n</sub> (keV/nm)	-	0,23	0,10	-	0,06	0,002
		Dommages	Traces + Cascades	Traces + Cascades	Traces + Cascades	-	Traces + Cascades	Cascades
Nd <sub>0</sub>	3,19	R <sub>p</sub> (μm)	40,8	13,8	12,8	9,8	9,8	8,0
		ΔR <sub>p</sub> (μm)	1,2	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3

		$(dE/dx)_e$ (keV/nm)	31,3	22,6	17,0	16,5	12,2	1,5
		$(dE/dx)_n$ (keV/nm)	0,06	0,23	0,10	0,13	0,06	0,002
		Dommages	Traces + Cascades	Traces + Cascades	Traces + Cascades	Traces + Cascades	Traces + Cascades	Cascades
Nd <sub>1</sub>	3,48	R <sub>p</sub> (μm)	-	13,6	12,6	-	9,7	7,9
		ΔR <sub>p</sub> (μm)	-	0,6	0,6	-	0,5	0,3
		$(dE/dx)_e$ (keV/nm)	-	22,9	17,3	-	12,4	1,5
		$(dE/dx)_n$ (keV/nm)	-	0,24	0,10	-	0,06	0,002
		Dommages	-	Traces + Cascades	-	Traces + Cascades	Traces + Cascades	Cascades
Nd <sub>2</sub>	3,76	R <sub>p</sub> (μm)	-	-	-	-	9,6	7,8
		ΔR <sub>p</sub> (μm)	-	-	-	-	0,5	0,3
		$(dE/dx)_e$ (keV/nm)	-	-	-	-	12,5	1,6
		$(dE/dx)_n$ (keV/nm)	-	-	-	-	0,06	0,002
		Dommages	-	-	-	-	Traces + Cascades	Cascades

Tableau III-1 : Caractéristiques des différentes irradiations réalisées pour le monocristal de fluoroapatite et pour les compositions Nd<sub>0</sub>, Nd<sub>1</sub> et Nd<sub>2</sub> des céramiques.

Composé	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Ion	<sup>208</sup> Pb <sup>55+</sup>	<sup>197</sup> Au <sup>11+</sup>	<sup>127</sup> I <sup>10+</sup>	<sup>129</sup> Xe <sup>23+</sup>	<sup>86</sup> Kr <sup>21+</sup>	<sup>12</sup> C <sup>3+</sup>
		Energie (MeV)	1000	163	120	91	70	12
		Fluences (ions.cm <sup>-2</sup> )	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup> -10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup> -10 <sup>13</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup> -5.10 <sup>13</sup>	10 <sup>14</sup> -10 <sup>15</sup>
		Simulation	Fort (dE/dx) <sub>e</sub>	Fort (dE/dx) <sub>e</sub>	F.F M. élevée	F.F M. élevée	F.F.M. faible	Reculα
Nd <sub>3</sub>	4,04	R <sub>p</sub> (μm)	-	-	-	-	9,4	7,7
		ΔR <sub>p</sub> (μm)	-	-	-	-	0,5	0,3
		$(dE/dx)_e$ (keV/nm)	-	-	-	-	12,7	1,6
		$(dE/dx)_n$ (keV/nm)	-	-	-	-	0,06	0,002
		Dommages	-	-	-	-	Traces + Cascades	Cascades
Nd <sub>4</sub>	4,31	R <sub>p</sub> (μm)	-	-	-	-	9,3	7,6
		ΔR <sub>p</sub> (μm)	-	-	-	-	0,6	0,4
		$(dE/dx)_e$ (keV/nm)	-	-	-	-	12,9	1,6
		$(dE/dx)_n$ (keV/nm)	-	-	-	-	0,06	0,002
		Dommages	-	-	-	-	Traces + Cascades	Cascades

Nd <sub>6</sub>	4,87	R <sub>p</sub> (μm)	-	12,6	11,7	8,9	9,0	7,3
		ΔR <sub>p</sub> (μm)	-	0,8	0,7	0,6	0,6	0,4
		(dE/dx) <sub>e</sub> (keV/nm)	-	24,7	18,6	18,0	13,3	1,7
		(dE/dx) <sub>n</sub> (keV/nm)	-	0,29	0,12	0,16	0,07	0,002
		Dommages	-	Traces + Cascades	Traces + Cascades	Traces + Cascades	Traces + Cascades	Cascades

Tableau III-2 : Caractéristiques des différentes irradiations réalisées pour les compositions Nd<sub>3</sub>, Nd<sub>4</sub> et Nd<sub>6</sub> des céramiques.

[<sup>1</sup>] T.A. Paul, P.G. Fitzgerald, 1992, "Transmission electron microscopic investigation of fission tracks in fluoroapatite", *Amer. Mineral.* **77**, PP.336-344

[<sup>1</sup>] J. Protas, 1999, "Diffraction des rayonnements", *Ed. Dunod*.

[<sup>1</sup>] H.M. Rietveld, 1967, *Acta Cryst.* **22**, PP. 151.

[<sup>1</sup>] H.M. Rietveld, 1969, *J. Appl. Cryst.* **2**, PP. 65.

[<sup>1</sup>] A. Le Bail, H. Duray, J.L. Fourquet, 1988, *Mat. Res., Bull* **23**, PP.447-452.

[<sup>1</sup>] D. Chateigner, L. Lutterotti, T. Hansen, 1998, "ILL Highlights 1997", PP. 28-29.

[<sup>1</sup>] L. Lutterotti, S. Matthies, H-R. Wenk, 1999, "Textures of materials, vol.2", *Ed J.A. Szpunar, NRC Research Press*.

[<sup>1</sup>] H. Bethe, 1930, *A. Ann. Phys.* **5**, PP.325.

[<sup>1</sup>] R.D. Evans, 1958, "The Atomic Nucleus", *McGraw-Hill, New York*.

[<sup>1</sup>] A. H. Wapstra, N. B. Gove, 1971, "The 1971 Atomic Mass Evaluation. Part 1 : Atomic Mass Table", *Nucl. Data Tables* **9**, PP. 267.

[<sup>1</sup>] A. H. Wapstra, N. B. Gove, 1972, "The 1971 Atomic Mass Evaluation. Part 5 : Nuclear-Reaction Q-Values". *Nucl. Data Tables* **11**, PP. 127.

[<sup>1</sup>] M. Lefort, 1966, "La Chimie Nucléaire", *Ed. Dunod*.

[<sup>1</sup>] L. Valentin, 1975, "Noyaux et Particules", *Hermann*.

[<sup>1</sup>] G. Amsel, D. Samuel, 1967, *Analytical Chemistry* **39** (14), PP. 1689.

[<sup>1</sup>] E.J. Young, A.T. Myers, E.L. Munson, N.M. Cowklin, 1969, "Mineralogy and geochemistry of fluoroapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico.", *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, PP. 84-93.

[<sup>1</sup>] F. Villa, 1997, "Étude de l'évolution structurale des traces latentes dans l'apatite au cours d'un recuit thermique. Mise en oeuvre d'une simulation de la révélation chimique", *Thèse de l'Université de Franche-Comté*, PP. 266.

[<sup>1</sup>] L. Boyer, 1998, "Synthèses et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : Application au nucléaire", PP. 190.

[<sup>1</sup>] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, 1990, "The actinides Elements (Z=90-103). Chemistry of the Elements", *Ed. Pergamon Press*, PP.1450-1486.

[<sup>1</sup>] G.T. Seaborg, 1993, "Overview of the actinide and Lanthanide (the f) Elements", *Radiochimica Acta* **61**, PP.115-122.

[<sup>1</sup>] F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, 1999, "Damage morphology of Kr ion tracks in apatite: dependence on dE/dx", *Radiation Measurements* **31**, PP. 65-70.

[<sup>1</sup>] J. P. Biersack, L.G. Haggmark, 1980, "A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets". *Nucl. Instr. and Meth.* **174**, PP. 18.

[<sup>1</sup>] Toulemonde, 2004, *Communication personnelle*.



# Chapitre III : Etude de l'endommagement des monocristaux de fluoroapatite



Lors du stockage des radionucléides, les principaux effets d'endommagement induits dans les matrices par les noyaux de reculs  $\alpha$  et les produits de fission sont l'amorphisation (changement de phase cristal-amorphe) et la production de défauts d'irradiation. Ces effets s'accompagnent toujours d'apparition de contraintes mécaniques qui dépendent du type d'irradiation et éventuellement de l'orientation cristalline. Notons que ces contraintes peuvent aussi produire un endommagement mécanique des matrices de stockage. Il nous a donc paru nécessaire d'étudier conjointement ces effets sur des monocristaux de fluoroapatite. Seuls des monocristaux permettent d'étudier l'influence de l'anisotropie cristalline et de mesurer avec précision les déformations. Les monocristaux choisis sont des monocristaux naturels de Durango, qui sont considérés comme des références.

Nous avons étudié par diffraction des rayons X l'effet de l'orientation cristalline et de la perte d'énergie électronique sur les déformations dans des monocristaux de fluoroapatite. Cette étude sera présentée dans la partie A de ce chapitre.

Cette étude a été complétée par une analyse en micro-spectrométrie Raman qui fera l'objet de la partie B de ce Chapitre. Cette analyse, qui nous a donné des informations basées sur l'étude du groupement  $\text{PO}_4^{3-}$ , permet aussi d'étudier les effets de l'orientation cristalline et de la perte d'énergie électronique sur la fraction endommagée.

# Partie A : Etude des déformations par diffraction X

# I-Monocristaux analysés

Comme cela a été précisé dans la partie B du Chapitre II, après avoir été découpés, polis et recuits, les monocristaux de fluoroapatite de Durango ont été irradiés. Les irradiations ont été réalisées avec un ion présentant une forte perte d'énergie électronique (Au), des ions simulant les produits de fission de masses fortes et faibles (I, Kr respectivement) et un ion simulant les reculs  $\alpha$  (C).

Les irradiations avec des ions I, Kr et C ont été réalisées uniquement parallèlement à l'axe  $\bar{c}$ , contrairement à l'irradiation avec des ions Au, réalisée perpendiculairement mais aussi parallèlement à l'axe  $\bar{c}$  (tableau I-1). Cette dernière irradiation nous permet d'étudier l'influence de l'orientation cristalline sur l'endommagement.

Irradiation	Fluence (ions.cm <sup>-2</sup> )	Irradiation // à $\bar{c}$	Irradiation $\perp$ à $\bar{c}$
Non irradié	0	✕	✕
<sup>197</sup> Au <sup>11+</sup> (163 MeV)	10 <sup>11</sup>	✕	✕
	2.10 <sup>11</sup>	✕	✕
	2,5.10 <sup>11</sup>	✕	✕
	3.10 <sup>11</sup>	✕	✕
	5.10 <sup>11</sup>	✕	✕
	6.10 <sup>11</sup>	✕	✕
<sup>127</sup> I <sup>10+</sup> (120 MeV)	10 <sup>11</sup>	✕	
	5.10 <sup>11</sup>	✕	
	10 <sup>12</sup>	✕	
	3.10 <sup>12</sup>	✕	
	5.10 <sup>12</sup>	✕	
<sup>86</sup> Kr <sup>21+</sup> (70 MeV)	10 <sup>11</sup>	✕	
	10 <sup>12</sup>	✕	
	5.10 <sup>12</sup>	✕	
	10 <sup>13</sup>	✕	
<sup>12</sup> C <sup>3+</sup> (12 MeV)	10 <sup>14</sup>	✕	
	10 <sup>15</sup>	✕	

Tableau I-1 : Monocristaux de fluoroapatite analysés en diffraction des rayons X (repérés par une croix).

## II-Protocole expérimental

Lors de cette étude, nous avons voulu quantifier les déformations introduites par l'irradiation. Celles-ci se traduisent par des modifications locales des paramètres de maille et donc par des variations des angles de diffraction. Pour cela, nous avons été amenés à faire un choix des réflexions à analyser, à déterminer les angles et conditions de diffraction correspondants et à contrôler l'épaisseur des zones analysées en jouant sur les configurations géométriques du schéma de diffraction.

### II-1-Choix des réflexions

Ce choix a été guidé par les conditions de diffraction sur un monocristal par réflexion, en fonction de l'orientation de l'échantillon, ainsi que par une intensité suffisante en vue de réaliser une analyse en haute résolution. Les enregistrements nous ont alors permis de relever les positions angulaires des pics. En utilisant la loi de Bragg :  $2d \sin\theta = n\lambda$ , nous en avons déduit les distances inter-réticulaires.

La relation entre la distance réticulaire et les paramètres de maille dans un système hexagonal :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad [\text{II-1}]$$

nous permet ensuite d'en déduire les paramètres de maille.

Néanmoins, comme nous allons le voir dans le paragraphe IV, lors d'une irradiation perpendiculaire à  $\vec{c}$ , un abaissement de la symétrie du système nous impose de définir une nouvelle maille dans le système orthorhombique. La relation II-1 devient dans le cas d'un tel système :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a'^2} + \frac{k^2}{b'^2} + \frac{l^2}{c'^2}}} \quad [\text{II-2}]$$

avec les correspondances suivantes dans le système hexagonal :  $\vec{a}' = 2\vec{a} + \vec{b}$ ,  $\vec{b}' = \vec{b}$  et  $\vec{c}' = \vec{c}$ ,  $\vec{a}'$  étant normal à la surface.

Le calcul effectif des paramètres de maille a été réalisé pour les deux types d'irradiations par un affinement par moindres carrés de trois réflexions :

- selon l'axe cristallographique  $\vec{c}$ , parmi les réflexions les plus intenses, nous avons choisi la réflexion (002) mesurée en conditions symétriques par rapport à la face du cristal, qui donne directement accès au paramètre de maille  $c$ , et deux réflexions (102) et (222) mesurées en conditions asymétriques, qui dépendent toutes deux des paramètres  $c$  et  $a$ .
- selon la direction perpendiculaire à l'axe cristallographique  $\vec{c}$ , nous avons choisi la réflexion en mode symétrique (300) qui donne accès au paramètre  $a'$ , et les réflexions en mode asymétriques (402) et (222), qui dépendent des paramètres  $a'$ ,  $b$  et  $c$ .

## II-2-Détermination des valeurs angulaires

Avant de faire une analyse en haute résolution, il convient de procéder au repérage de l'orientation du monocristal sur l'appareil. Nous avons donc relevé les valeurs angulaires en  $2\theta$  référencées dans la littérature [CXXIV], ce qui nous a permis de réaliser des figures de pôles. Ces figures consistent à enregistrer l'intensité  $I(\varphi, \psi)$  en fonction de l'orientation cartographique  $(\varphi, \psi)$  de l'échantillon pour une valeur fixée de  $2\theta$ . Un positionnement précis en  $2\theta$ ,  $\varphi$  et  $\psi$  a pu alors être réalisé avec une optique plus résolutive.

Notons que les valeurs maximales de l'intensité du couple  $(\varphi, \psi)$  imposent une valeur de l'angle d'incidence symétrique maximum. Ces valeurs, ainsi que les valeurs moyennes des angles  $2\theta$  de chaque réflexion, sont répertoriées dans le tableau II-1.

Type d'irradiation	Irradiation // à $\bar{c}$			Irradiation $\perp$ à $\bar{c}$		
Réflexion	(002)	(102)	(222)	(300)	(402)	(222)
Angle d'incidence symétrique (°)	13	13	13,5	16,5	22,5	16,5
Angle $2\theta$ (°)	25,9	28,1	46,8	33,0	52,2	46,8

Tableau II-1: Valeur moyenne des angles d'incidence et des angles  $2\theta$  pour les différentes réflexions choisies.

## II-3-Repérage des zones analysées

Après l'enregistrement des réflexions, on observe en général des diagrammes complexes caractérisés par la superposition de différentes contributions. Le problème majeur qui se pose est l'attribution de chaque contribution, créée après irradiation pour une même réflexion, aux différentes zones analysées de l'échantillon. Dans la partie A du Chapitre II, nous avons établi une relation qui permet de déterminer l'épaisseur d'où provient 95 % de l'intensité du signal de diffraction. Cette relation nous a permis de tracer les courbes suivantes, pour plusieurs valeurs d'angle d'incidence, et d'y positionner les différentes réflexions (figure II-1).

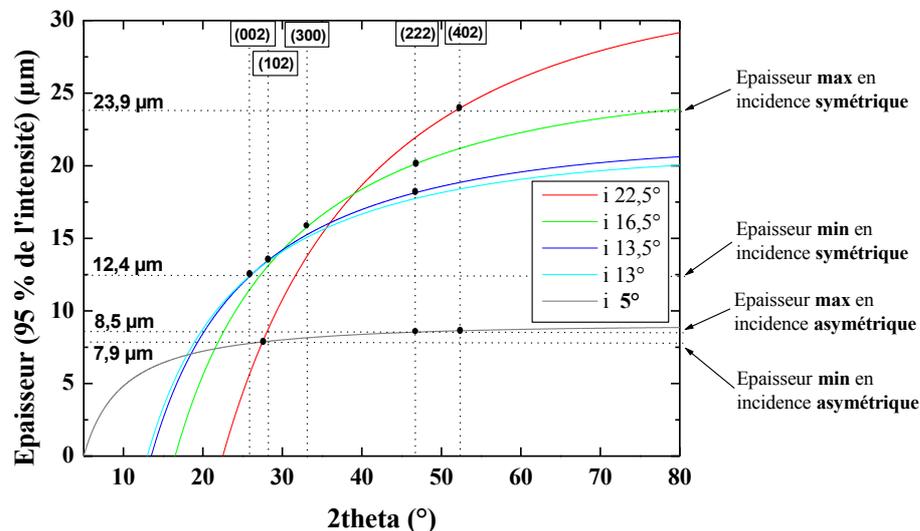


Figure II-1 : Epaisseur d'où provient 95 % de l'intensité du signal de diffraction en fonction de l'angle  $2\theta$  pour plusieurs valeurs d'angle d'incidence ( $i$ ).

Le tableau II-1 a alors pu être complété avec les valeurs des épaisseurs sondées déterminées sur les courbes de la figure II-1.

Type d'irradiation	Irradiation // à $\bar{c}$			Irradiation $\perp$ à $\bar{c}$		
Réflexion	(002)	(102)	(222)	(300)	(402)	(222)
Angle d'incidence symétrique (°)	13	13	13,5	16,5	22,5	16,5
Angle $2\theta$ (°)	25,9	28,1	46,8	33,0	52,2	46,8

Épaisseur d'où provient 95 % de l'intensité du signal en incidence symétrique ( $\mu\text{m}$ )	12,4	13,4	18,2	15,7	23,9	20,1
Épaisseur d'où provient 95 % de l'intensité du signal en incidence asymétrique de $5^\circ$ ( $\mu\text{m}$ )	-	7,9	8,4	-	8,5	8,4

Tableau II-2 : Épaisseur d'où provient 95 % de l'intensité du signal de diffraction pour les différentes réflexions et les différentes incidences.

Ainsi, pour une incidence symétrique, les angles d'incidence variant de  $13^\circ$  à  $22,5^\circ$  (tableau II-2), 95 % de l'information proviendra d'une épaisseur variant de  $12,4 \mu\text{m}$  à  $23,9 \mu\text{m}$  suivant les réflexions analysées (figure II-1 et tableau II-2). Ces épaisseurs sont supérieures au parcours des ions. Dans les monocristaux de fluoroapatite, nous avons relevé (tableau III-1, partie B, Chapitre II) des parcours ( $R_p$ ) variant de  $8,0 \mu\text{m}$  pour les ions C à  $13,8 \mu\text{m}$  pour les ions Au. Ces valeurs sont d'ailleurs reportées dans la figure II-2. En incidence symétrique (en pointillés sur la figure II-2), nous avons donc observé la couche endommagée mais aussi la couche inférieure non irradiée constituée de matériaux vierges. La couche endommagée peut être vue comme deux couches : une couche principale où les dommages sont principalement induits par pertes d'énergie électronique, et une couche située en fin de parcours des ions où l'endommagement sera principalement dû aux cascades de collisions nucléaires. Il s'agit des couches que nous avons appelé zone 1 et zone 2 respectivement (figure III-6, partie B, Chapitre II).

Afin de repérer les zones analysées et de pouvoir déterminer les contributions dues à la couche irradiée, nous avons choisi de nous placer à une incidence asymétrique de  $5^\circ$  (en grisé sur les figures II-1 et II-2). Cela nous a permis sur les réflexions asymétriques, seules réflexions sur lesquelles il est possible de changer l'angle d'incidence, de réduire l'épaisseur de la couche sondée. Dans ce cas (figure II-2 et tableau II-2) 95 % de l'information proviendra d'une épaisseur maximale d'environ  $8,5 \mu\text{m}$ . La partie vierge au-dessous de la couche irradiée aura alors une contribution négligeable dans le processus de diffraction.

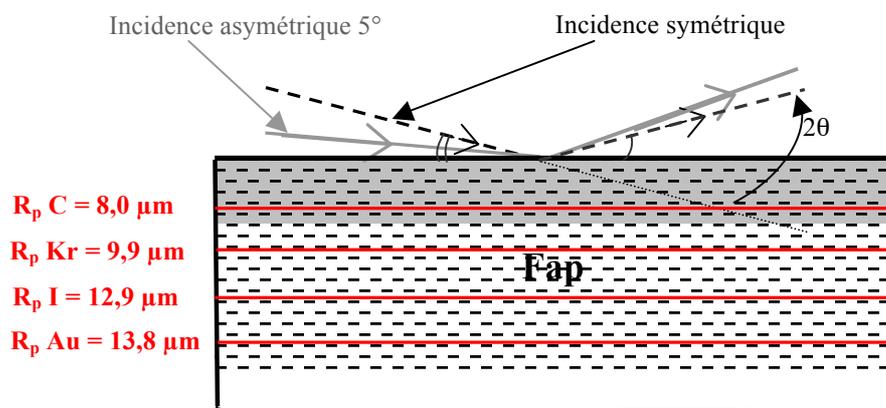


Figure II-2: Incidence symétrique (en pointillés) et asymétrique (en grisé). Attention, il faut noter que les échelles ne sont pas respectées.

## II-4-Analyse des échantillons vierges

Avant d'analyser les déformations induites par irradiation, nous avons réalisé une étude non exhaustive des réflexions d'un certain nombre d'échantillons non irradiés. Nous les appellerons échantillons vierges, analysés parallèlement et perpendiculairement à  $\vec{c}$ .

### II-4-1-Analyse parallèle à $\vec{c}$

Nous avons choisi d'étudier six échantillons faisant partie d'un même cristal ou appartenant à des cristaux différents. Quatre cristaux différents nommés A, B, C et D ont été sélectionnés. Les cristaux A et B ont été découpés en deux échantillons ( $A_1$ ,  $A_2$  et  $B_1$ ,  $B_2$ ).

Le tableau II-3 présente les positions angulaires des trois réflexions et leurs largeurs à mi-hauteur pour ces 6 échantillons.

Réflexion	(002)		(102)		(222)	
Echantillon	Position angulaire (°)	Largeur à mi-hauteur (°)	Position angulaire (°)	Largeur à mi-hauteur (°)	Position angulaire (°)	Largeur à mi-hauteur (°)
A <sub>1</sub>	25,872	0,0107	28,135	0,0094	46,805	0,0098
A <sub>2</sub>	25,875	0,0100	28,138	0,0089	46,805	0,0089
B <sub>1</sub>	25,876	0,0092	28,138	0,0088	46,808	0,0090
B <sub>2</sub>	25,876	0,0093	28,138	0,0089	46,804	0,0092
C <sub>1</sub>	25,869	0,0103	28,138	0,0079	46,800	0,0080
D <sub>1</sub>	25,871	0,0095	28,139	0,0089	46,803	0,0092
Moyenne	25,873	0,0098	28,138	0,0088	46,804	0,0090
Ecart-Type	0,003	0,0006	0,001	0,0005	0,003	0,0006

Tableau II-3: Positions angulaires et largeurs à mi-hauteur des réflexions (002), (102) et (222) pour six échantillons de fluoroapatite de Durango analysés parallèlement à l'axe  $\bar{c}$ .

Nous pouvons observer de légères variations de position et de largeur à mi-hauteur (tableau II-3) d'un cristal à l'autre, mais aussi pour deux échantillons provenant d'un même cristal. Les cristaux naturels ne sont donc pas identiques. La découpe et le polissage des échantillons peuvent induire les différences observées entre deux échantillons provenant d'un même cristal. Ensuite, par affinement des positions angulaires, nous en avons déduit les paramètres de maille et le volume de maille des ces six échantillons (tableau II-4).

Echantillon	a (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )
A <sub>1</sub>	9,3912	6,8824	525,64
A <sub>2</sub>	9,3920	6,8813	525,64
B <sub>1</sub>	9,3919	6,8807	525,64
B <sub>2</sub>	9,3921	6,8806	525,60
C <sub>1</sub>	9,3925	6,8820	525,79
D <sub>1</sub>	9,3919	6,8822	525,69
Moyenne	9,3919	6,8815	525,67
Ecart-Type	0,0004	0,0008	0,07

Tableau II-4: Paramètres de maille et volume de maille pour six échantillons vierges de fluoroapatite de Durango analysés parallèlement à l'axe  $\bar{c}$ .

Les paramètres et volumes de maille affinés (tableau II-4) sont peu différents. De ce fait, dans nos figures nous représenterons toujours le même échantillon de référence, A<sub>2</sub>, présentant le moins de déviation des paramètres par rapport à la valeur moyenne. Les enregistrements des trois réflexions pour cet échantillon sont présentés figure II-3.

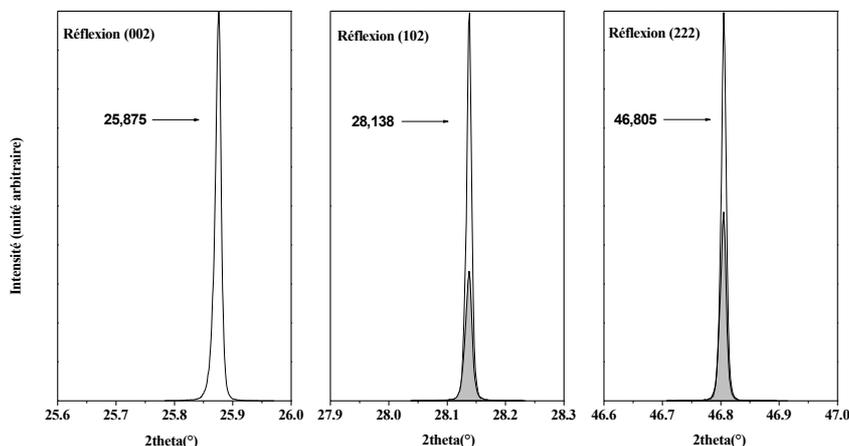


Figure II-3: Réflexions (002), (102) et (222) pour l'échantillon vierge de référence  $A_2$  en incidence symétrique (transparent) et en incidence asymétrique de  $5^\circ$  (grisé).

Ces réflexions en incidence symétrique ont été normalisées à l'unité. En incidence asymétrique de  $5^\circ$ , nous observons une contribution située à la même position angulaire, mais de plus faible intensité.

## II-4-2-Analyse perpendiculaire à $\bar{c}$

Une étude similaire a été menée sur des monocristaux analysés perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$ . Mais dans ce cas seuls deux échantillons ont été analysés,  $E_1$  et  $F_1$ . Comme précédemment, les positions angulaires des réflexions varient un peu d'un échantillon à un autre (tableau II-5), mais n'engendrent pas de grandes variations sur les paramètres de maille affinés (tableau II-6).

Echantillon	(300)		(402)		(222)	
	Position angulaire ( $^\circ$ )	Largeur à mi-hauteur ( $^\circ$ )	Position angulaire ( $^\circ$ )	Largeur à mi-hauteur ( $^\circ$ )	Position angulaire ( $^\circ$ )	Largeur à mi-hauteur ( $^\circ$ )
$E_1$	33,016	0,0096	52,207	0,0105	46,802	0,0090
$F_1$	33,019	0,0097	52,209	0,0108	46,802	0,0087

Tableau II-5: Positions angulaires et largeur à mi-hauteur des réflexions (300), (402) et (222) pour deux échantillons de fluoroapatite de Durango, analysés perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$ .

Echantillon	a ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )	V ( $\text{\AA}^3$ )
$E_1$	9,3910	6,8845	525,81
$F_1$	9,3901	6,8857	525,80

Tableau II-6: Paramètres de maille et volume de maille, pour deux échantillons vierges de fluoroapatite de Durango, analysés perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$ .

Par la suite, dans nos représentations graphiques, seul l'échantillon  $F_1$  sera représenté. Pour cet échantillon, l'enregistrement des trois réflexions est présenté figure II-4.

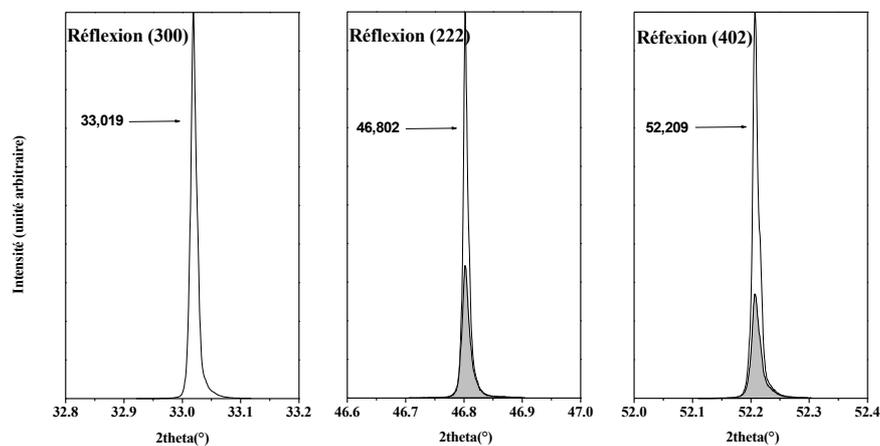


Figure II-4 : Réflexions (002), (102) et (222) pour l'échantillon vierge de référence  $F_1$  en incidence symétrique (transparent) et en incidence asymétrique de  $5^\circ$  (grisé).

Les deux séries de mesures sont peu différentes entre elles aux écarts-types près et montrent donc que les échantillons vierges ne présentent pas d'anisotropie particulière liée à la direction de coupe. L'ensemble de ces résultats montre également l'excellente reproductibilité des mesures sur le goniomètre dans sa configuration haute résolution.

# III-Influence de l'orientation : Irradiations avec des ions Au

## III-1-Irradiation parallèle à $\vec{c}$

Les diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  enregistrés sur des monocristaux irradiés avec des ions Au parallèlement à l'axe  $\vec{c}$  sont présentés dans les figures III-1, III-2 et III-3. Ces figures montrent l'évolution d'une réflexion symétrique (la réflexion (002)), et de deux réflexions asymétriques (les réflexions (102) et (222)) en fonction de la fluence d'irradiation. Les fluences choisies sont comprises entre  $10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup> et  $10^{12}$  Au.cm<sup>-2</sup>.

Dans ces figures, nous avons présenté les réflexions d'un échantillon vierge, ainsi que celles des échantillons irradiés. L'échantillon vierge de référence choisi arbitrairement est l'échantillon A<sub>2</sub>, déjà présenté dans les tableaux II-3 et II-4.

Remarquons aussi que, pour les réflexions (102) et (222), nous avons présenté les réflexions en incidence symétrique, ainsi qu'à une incidence asymétrique de 5° en grisé. Les intensités sont représentées en unités arbitraires. Elles ont été quelquefois réduites arbitrairement de manière à pouvoir représenter l'ensemble des enregistrements d'une même réflexion sur une même figure. Néanmoins, nous avons respecté l'évolution globale de la variation de ces intensités.

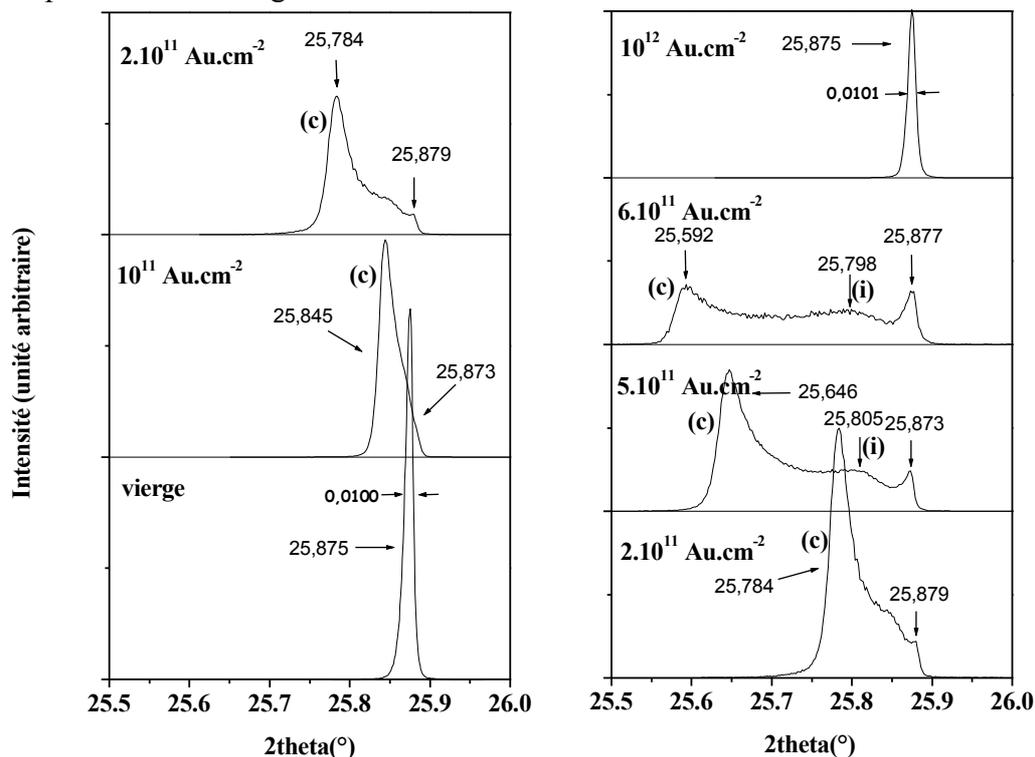


Figure III-1 : Evolution de la réflexion (002) d'un cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions Au).

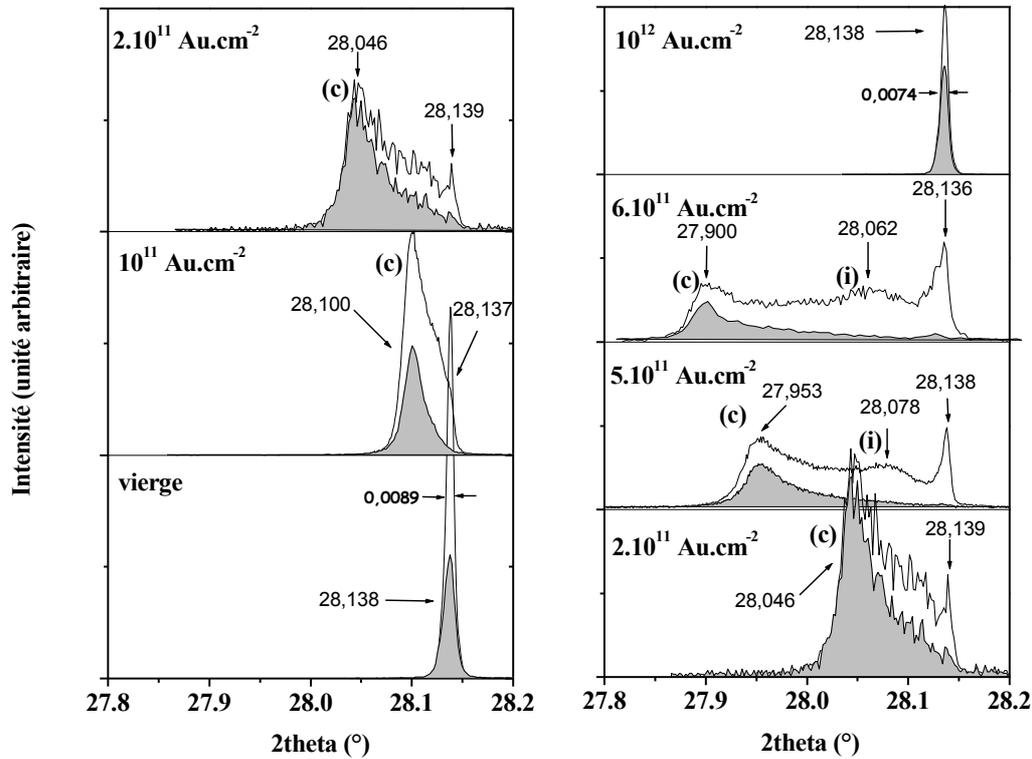


Figure III-2 : Evolution de la réflexion (102) d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions Au).

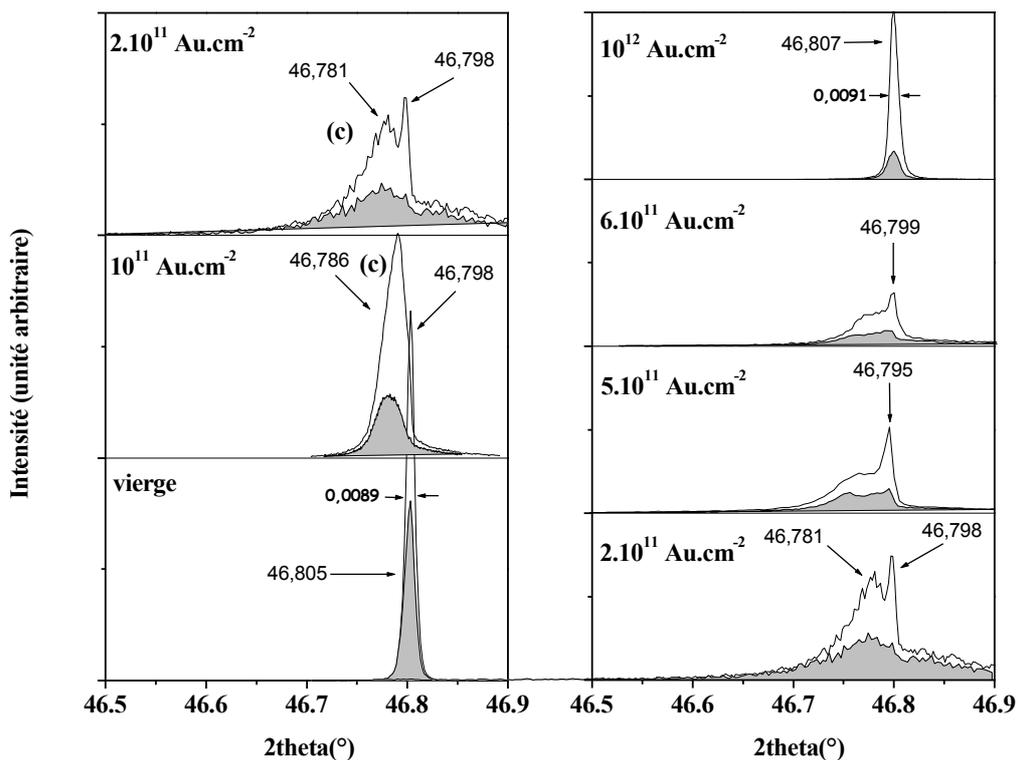


Figure III-3 : Evolution de la réflexion (222) d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions Au).

### III-1-1-Etude en incidence symétrique

Après irradiation, jusqu'à une fluence de  $6.10^{11} \text{ Au.cm}^{-2}$ , toutes les réflexions présentent au moins deux contributions (figures III-1, III-2 et III-3) :

- La première contribution reste proche de la position angulaire d'un échantillon vierge. Nous allons voir que cette contribution provient essentiellement de la zone en-dessous de la zone

endommagée. Cette contribution prend des valeurs comprises entre 25,873° et 25,879° pour la réflexion (002), entre 28,136° et 28,139° pour la réflexion (102), et entre 46,795° et 46,807° pour la réflexion (222). Nous avons vu dans le tableau II-3, que la position angulaire des échantillons vierges variait d'un échantillon à l'autre. Nous attribuerons donc les variations de positions angulaires que nous observons dans le cas présent à une différence d'échantillons.

- La seconde contribution apparaît dès la fluence  $10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup>, plus large et décalée vers les petits angles, ce qui correspond à une plus grande distance inter-réticulaire. Cette contribution est probablement due aux contraintes induites lors de la création des traces latentes dans la couche irradiée des échantillons. Cette contribution est notée **(c)** sur les diffractogrammes.
- Entre les deux contributions, nous pouvons observer une zone large de transition entre la zone sous contrainte et la zone vierge du monocristal. Cette zone, que nous appellerons zone intermédiaire, correspond à une distribution continue de distances réticulaires. Cette distribution présente un maximum pour les fluences  $5.10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup> et  $6.10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup>, visible sur les raies (002) et (102). Cette contribution est notée **(i)** sur les diffractogrammes.

Si nous regardons l'évolution des contributions provenant de la zone contrainte et de la zone intermédiaire, nous pouvons voir que ces contributions se décalent vers les petits angles avec l'augmentation de la fluence d'irradiation. Puis elles disparaissent entre  $6.10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup> et  $10^{12}$  Au.cm<sup>-2</sup> : il ne reste que la contribution de la zone vierge dont l'intensité, après avoir diminué avec la fluence, augmente à nouveau. Cette dernière contribution pour les trois réflexions présente des largeurs à mi-hauteur très fines (indiquées en gras sur les figures III-1, III-2 et III-3) et très proches de celles des échantillons vierges (tableau II-3). Elles sont le signe d'une très bonne cristallisation. On peut penser qu'entre  $6.10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup> et  $10^{12}$  Au.cm<sup>-2</sup>, il y a eu un phénomène de recristallisation et/ou une relaxation des zones sous contraintes dans l'amorphe.

Le tableau III-1 nous renseigne sur les variations absolues en  $2\theta$  et relatives des distances inter-réticulaires  $d$  qui en découlent. Ces variations ont été calculées par rapport à la zone vierge de chaque échantillon, à chaque fois que nous pouvions distinguer les contributions des zones contraintes et intermédiaires. Les variations observées sont plus importantes pour la réflexion (002) que pour la réflexion (102) et que pour la réflexion (222). Les décalages de  $d_{002}$  étant reliés directement au décalage du paramètre  $c$ , il y a une augmentation du paramètre  $c$  (d'environ 1,1 % à  $6.10^{11}$  cm<sup>-2</sup>) avec l'irradiation. Par contre les valeurs de  $d_{102}$  et  $d_{222}$ , qui présentent des variations moindres, dépendent aussi du paramètre  $a$ . Il semble donc y avoir deux phénomènes antagonistes : la dilatation du paramètre  $c$  et la compression du paramètre  $a$ . L'étude à plus faible incidence et le calcul effectif des paramètres de maille vont pouvoir confirmer ou infirmer nos hypothèses.

Zone	Réflexion	(002)		(102)		(222)	
	Fluence (Au.cm <sup>-2</sup> )	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)
Zone contrainte	$10^{11}$	-0,028 (1)	-0,11 (10)	-0,037 (1)	-0,13 (10)	-0,012 (1)	-0,02 (10)
	$2.10^{11}$	-0,095 (1)	-0,36 (10)	-0,093 (1)	-0,33 (10)	-0,017 (1)	-0,03 (10)
	$3.10^{11}$	-0,160 (1)	-0,61 (10)	-0,140 (1)	-0,49 (10)	-	-
	$5.10^{11}$	-0,227 (1)	-0,87 (10)	-0,185 (1)	-0,65 (10)	-	-
	$6.10^{11}$	-0,285 (1)	-1,10 (10)	-0,236 (1)	-0,83 (10)	-	-
Zone intermédiaire	$5.10^{11}$	-0,079 (1)	-0,26 (10)	-0,060 (1)	-0,21 (10)	-	-
	$6.10^{11}$	-0,068 (1)	-0,30 (10)	-0,074(1)	-0,26 (10)	-	-

Tableau III-1 : Variations absolues en  $2\theta$  et relatives en  $d$  calculées par rapport à la zone vierge de chaque cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$  (irradiation avec des ions Au).

### III-1-2-Etude en incidence asymétrique de 5°

L'étude à une incidence plus faible pour les réflexions (102) et (222) va nous permettre d'associer les réflexions sous contrainte observées à des couches plus ou moins profondes des échantillons.

Dès  $10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup>, une disparition quasi complète des zones non contraintes est observée. La zone superficielle analysée (d'environ 8,5 μm de profondeur) est donc entièrement sous contrainte. Pour une fluence de  $2.10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup>, nous n'observons presque plus les zones non contraintes. Même si à faible profondeur, il peut y avoir coexistence des zones sous contraintes et des zones non contraintes, la très grande majorité du signal de la zone non contrainte provient d'une région située plus en profondeur que les zones sous contraintes. De plus, l'intensité de la contribution fortement asymétrique observée à 5°, décroît en se rapprochant de la zone non contrainte. Par conséquent, nous pouvons attribuer (figure III-4) la zone contrainte (**c**) à la couche superficielle de l'échantillon, où les dommages principaux, les traces latentes, sont induits par pertes d'énergie électronique. La zone intermédiaire (**i**) est attribuée à la couche endommagée par cascades de collision nucléaires, et la zone vierge à la couche vierge située au-dessous de la couche endommagée. Si nous faisons un parallèle avec les notations que nous avons adoptées dans le Chapitre II, la zone contrainte (**c**) correspond à la zone 1 (figure III-6a, partie B, Chapitre II) et la zone intermédiaire (**i**) à la zone 2.

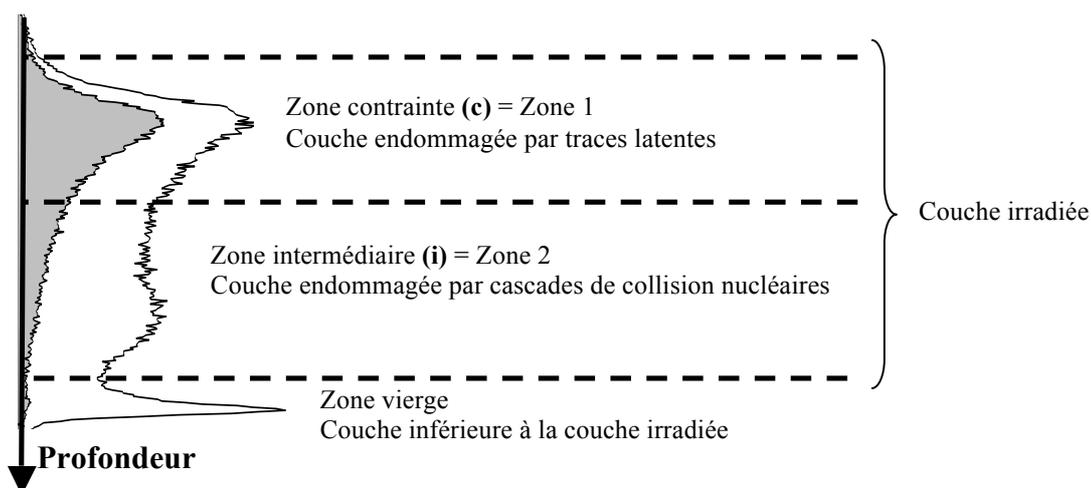


Figure III-4 : Association des différentes contributions observées aux différentes couches de l'échantillon. Attention, les échelles des différentes couches ne sont pas respectées.

Enfin, l'étude à une incidence de 5° nous renseigne aussi sur l'augmentation de la contribution correspondant aux zones non contraintes à fortes fluences. Cette contribution, qui avait pratiquement disparu pour une fluence de  $6.10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup>, réapparaît à partir d'une fluence de  $6.10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup>. La recristallisation et/ou la relaxation des zones sous contraintes s'opèrent donc, en partie du moins, dans la couche superficielle irradiée.

### III-1-3-Mesure de la déformation

Nous avons pu calculer par affinement des paramètres de maille leurs variations relatives et la variation relative du volume de maille de la zone contrainte et de la zone intermédiaire (tableau III-2). Ces variations ont été calculées, par rapport à la zone vierge de chaque échantillon. Nous observons, comme nous l'avions envisagé, une diminution du paramètre a et une augmentation du paramètre c. Une compression s'opère dans le plan perpendiculaire à la direction d'irradiation. Réciproquement, une dilatation encore plus importante du paramètre c, parallèle au faisceau, apparaît. Cette forte dilatation est accompagnée d'une dilatation plus faible du volume de maille. L'apparition de ces contraintes résulte de deux effets. Le premier est lié à l'expansion du volume élémentaire dans les deux couches irradiées, due à la présence d'une phase amorphe et de défauts. Le deuxième est lié à la présence de la couche inférieure non irradiée qui empêche l'expansion dans une direction perpendiculaire à la direction d'irradiation. L'expansion ne peut donc se faire que dans une direction perpendiculaire à la surface.

Le champ de contraintes de la zone intermédiaire fait le lien entre la zone contrainte et la zone vierge. Néanmoins, il présente une valeur privilégiée dont les variations (de paramètres et de volume de maille) sont moins importantes que celles de la zone contrainte (tableau III-2). Les contraintes

majoritaires induites par les cascades de collisions nucléaires pour une même fluence sont donc moins importantes que les contraintes induites lors de la création des traces latentes.

	Fluence (Au.cm <sup>-2</sup> )	a (Å)	c (Å)	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
Zone vierge	10 <sup>11</sup>	9,3934 (1)	6,8815 (1)	-	-	-
	2.10 <sup>11</sup>	9,3943 (1)	6,8803 (1)	-	-	-
	3.10 <sup>11</sup>	9,3920 (1)	6,8818 (1)	-	-	-
	5.10 <sup>11</sup>	9,3944 (1)	6,8813 (1)	-	-	-
	6.10 <sup>11</sup>	9,3936 (1)	6,8810 (1)	-	-	-
	10 <sup>12</sup>	9,3912 (1)	6,8812 (1)	-	-	-
Zone contrainte	10 <sup>11</sup>	9,391 (1)	6,890 (1)	-0,02 (10)	+0,13 (10)	+0,09
	2.10 <sup>11</sup>	9,381 (1)	6,907 (1)	-0,14 (10)	+0,38 (10)	+0,10
	3.10 <sup>11</sup>	9,372 (1)	6,924 (1)	-0,21 (10)	+0,61 (10)	+0,19
	5.10 <sup>11</sup>	9,369 (1)	6,940 (1)	-0,27 (10)	+0,85 (10)	+0,30
	6.10 <sup>11</sup>	9,356 (1)	6,955 (1)	-0,40 (10)	+1,08 (10)	+0,28
Zone intermédiaire	5.10 <sup>11</sup>	9,386 (1)	6,899 (1)	-0,09 (10)	+0,26 (10)	+0,09
	6.10 <sup>11</sup>	9,383 (1)	6,903 (1)	-0,12 (10)	+0,31 (10)	+0,08

Tableau III-2 : Paramètres de maille, leurs variations relatives et la variation relative du volume de maille, d'un cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$  (irradiation avec des ions Au).

Nous avons représenté les variations obtenues dans la figure III-5. Il semble y avoir une dépendance linéaire de la déformation relative  $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$  avec la fluence. Pour cela, nous avons pu réaliser un affinement linéaire de ces variations.

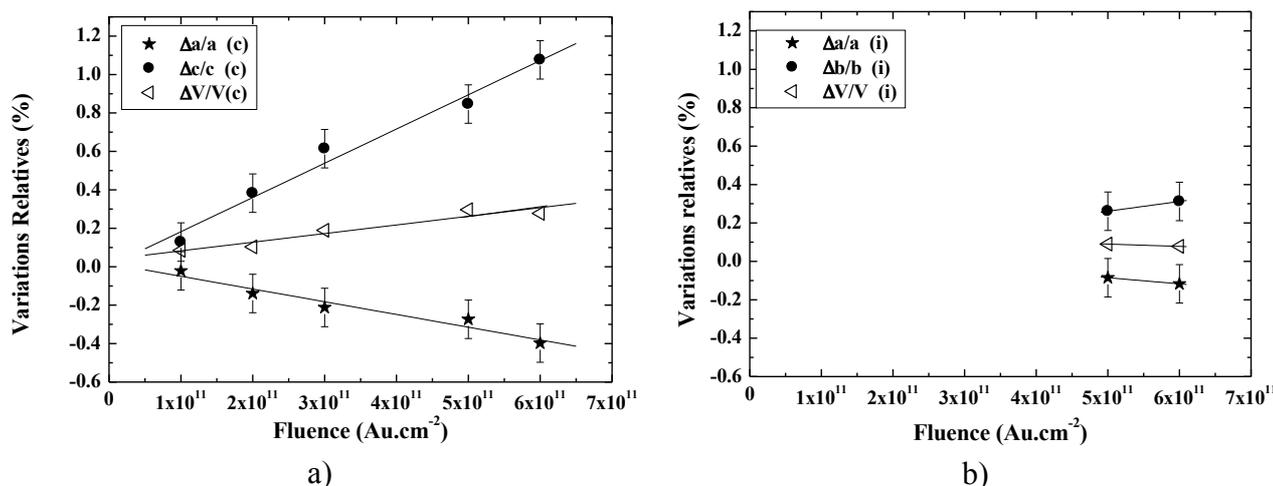


Figure III-5 : Variations relatives des paramètres de maille et du volume de maille d'un cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$  (irradiation avec des ions Au), pour a) la zone contrainte et b) la zone intermédiaire.

### III-2- Irradiation perpendiculaire à $\vec{c}$

Cette étude a consisté à analyser l'évolution d'une réflexion symétrique (la réflexion (300)) et de deux réflexions asymétriques (la réflexion (402) et la réflexion (222)) en fonction de la fluence d'irradiation (figure III-6, III-7, III-8). Les fluences choisies sont comprises entre 10<sup>11</sup> Au.cm<sup>-2</sup> et 10<sup>12</sup> Au.cm<sup>-2</sup>. Ces figures présentent, comme dans le cas précédent, les réflexions d'un échantillon vierge, ainsi que celles des échantillons irradiés. L'échantillon vierge de référence choisi arbitrairement est l'échantillon F<sub>1</sub> présenté dans les tableaux II-5 et II-6.

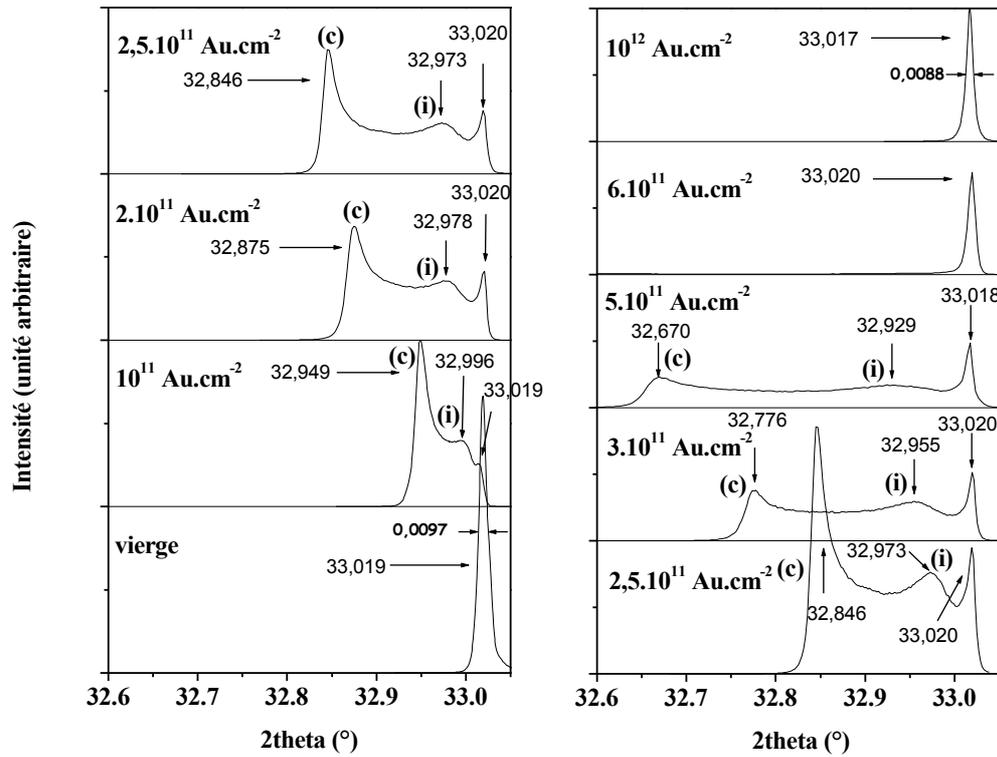


Figure III-6 : Evolution de la réflexion (300) d'un cristal irradié perpendiculairement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions Au).

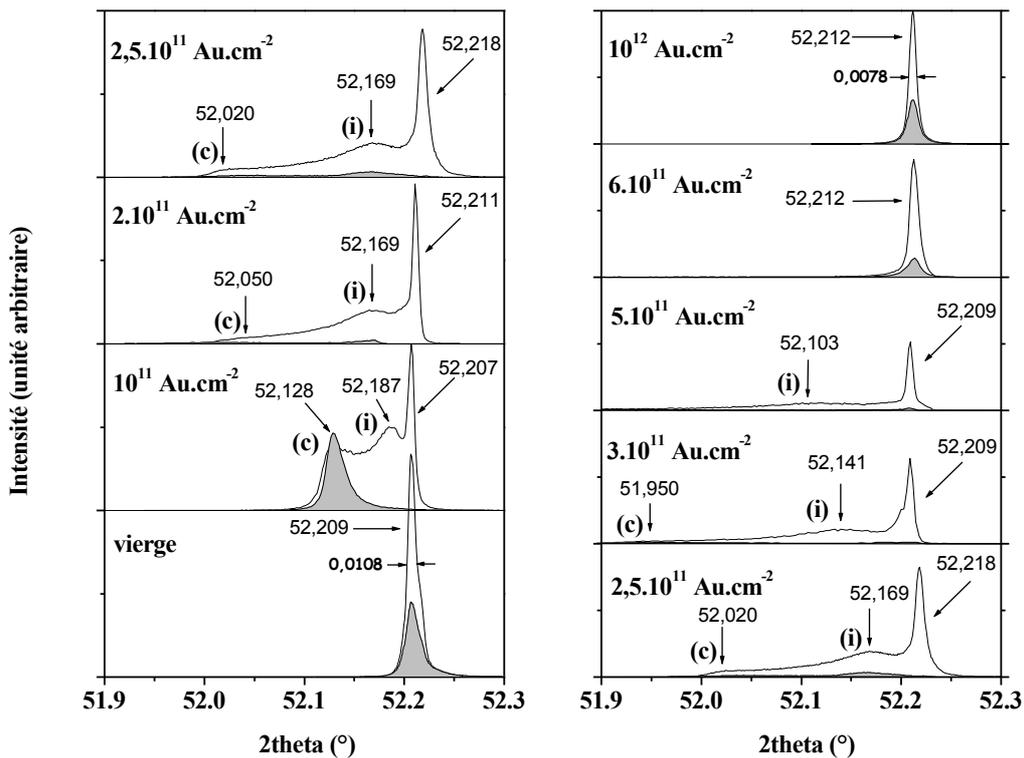


Figure III-7 : Evolution de la réflexion (402) d'un cristal irradié perpendiculairement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions Au).

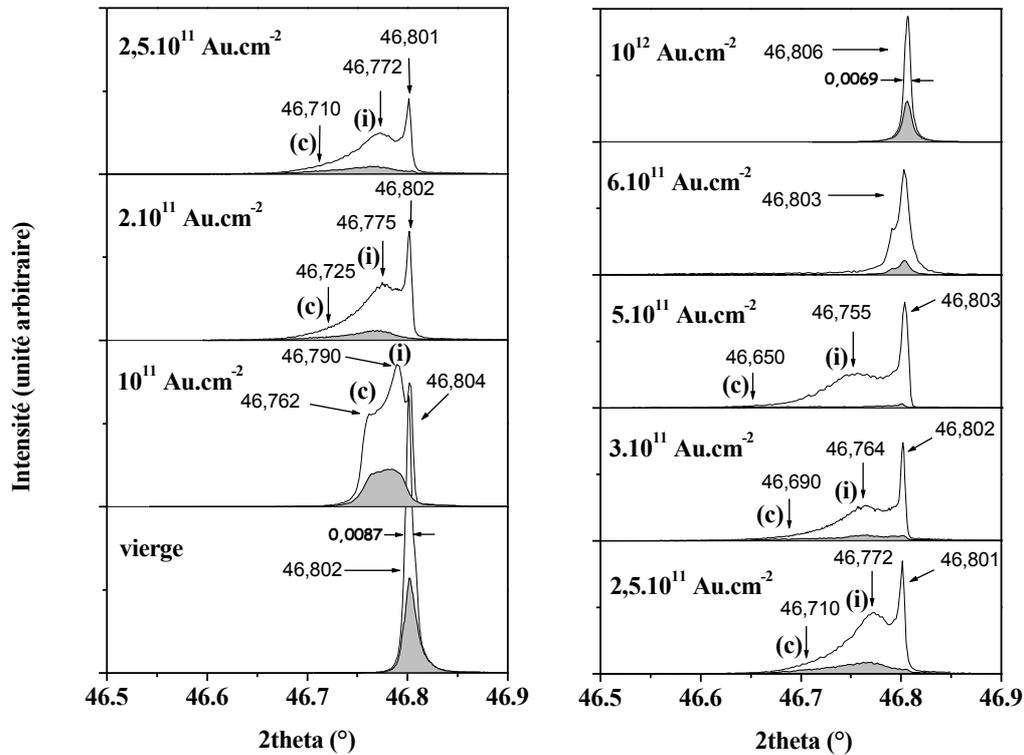


Figure III-8 : Evolution de la réflexion (222) d'un cristal irradié perpendiculairement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions Au).

Après irradiation, en incidence symétrique nous observons que, jusqu'à une fluence de  $5.10^{11}$   $\text{Au.cm}^{-2}$ , les trois réflexions présentent clairement trois contributions :

- la contribution d'une zone vierge, dont la position angulaire varie peu,
- la contribution d'une zone contrainte, plus large et à plus petits angles, notée (c) sur les diffractogrammes,
- la contribution d'une zone intermédiaire, faisant une transition entre les deux premières, notée (i) sur les diffractogrammes.

Pour les trois réflexions ces contributions, comme précédemment, se décalent vers les petits angles avec l'augmentation de la fluence.

L'analyse en incidence asymétrique de  $5^\circ$ , en grisé sur nos courbes, fait apparaître principalement la contribution de la zone contrainte. Cette constatation est flagrante, surtout à une fluence de  $10^{11}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ . Néanmoins, le rapport entre les intensités mesurées en condition symétrique et les intensités mesurées en condition asymétrique est toujours plus faible pour la partie contrainte. Les contributions peuvent donc à nouveau être attribuées à différentes origines spatiales. La contribution de la zone contrainte est attribuée à la couche endommagée par les traces latentes, la zone intermédiaire à la couche endommagée par les cascades de collisions nucléaires, et la zone vierge à la couche non irradiée inférieure. La zone contrainte (c) correspond donc, comme précédemment, à la zone 1 (figure III-6-a, partie B, Chapitre II) et la zone intermédiaire (i) à la zone 2.

Enfin, comme dans le cas précédent, nous pouvons observer un phénomène de recristallisation et/ou de relaxation des contraintes dans l'amorphe. Ainsi, l'intensité de la zone vierge, après avoir diminué, augmente à nouveau à partir de  $6.10^{11}$   $\text{Au.cm}^{-2}$ , notamment dans la couche sondée en incidence asymétrique d'environ  $8,5 \mu\text{m}$ . A  $10^{12}$   $\text{Au.cm}^{-2}$ , une contribution fine est observée, dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de grandeur des échantillons vierges.

Avec ces mesures, nous ne pouvons pas accéder directement aux variations des paramètres de maille du système hexagonal. Les contraintes induites par l'irradiation brisent la symétrie hexagonale originale de la structure. Le paramètre a, qui possède une contribution parallèle et une contribution

perpendiculaire à la direction d'irradiation,  $n'$  n'est plus égal au paramètre  $b$ . Nous avons donc été amené à nous placer dans un système orthorhombique (figure III-9). Les paramètres de maille de ce système sont  $a'$ ,  $b$  et  $c$ . Les paramètres  $b$  et  $c$  restent inchangés par rapport au système hexagonal, alors que le paramètre  $a' = 2a + b$ . Dans ce cas,  $\vec{a}'$  est parallèle à la direction d'irradiation, et  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  sont dans le plan perpendiculaire à la direction d'irradiation.

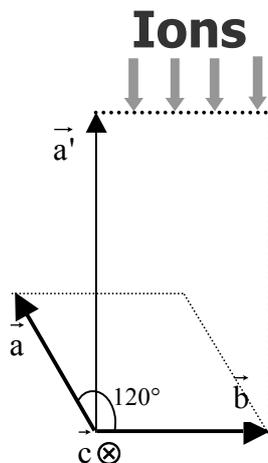


Figure III-9: Passage du système hexagonal au système orthorhombique après irradiation perpendiculaire à  $\vec{c}$ .

Dans ce système, les réflexions (300), (402) et (222) deviennent respectivement (600), (802) et (622) (tableau III-3).

	Fluence (Au.cm <sup>-2</sup> )	Réflexion (600)		Réflexion (802)		Réflexion (622)	
		$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)
Zone contrainte	10 <sup>11</sup>	-0,070 (1)	-0,21 (10)	-0,079 (1)	-0,14 (10)	-0,042 (1)	-0,08 (10)
	2.10 <sup>11</sup>	-0,145 (1)	-0,43 (10)	-0,161 (1)	-0,29 (10)	-0,007 (1)	-0,16 (10)
	2,5.10 <sup>11</sup>	-0,174 (1)	-0,52 (10)	-0,198 (1)	-0,35 (10)	-0,089 (1)	-0,18 (10)
	3.10 <sup>11</sup>	-0,244 (1)	-0,72 (10)	-0,255 (1)	-0,46 (10)	-0,112 (1)	-0,23 (10)
	5.10 <sup>11</sup>	-0,348 (1)	-1,04 (10)	-	-	-0,153 (1)	-0,31 (10)
Zone intermédiaire	10 <sup>11</sup>	-0,019 (1)	-0,07 (10)	-0,020 (1)	-0,04 (10)	-0,014 (1)	-0,03 (10)
	2.10 <sup>11</sup>	-0,042 (1)	-0,12 (10)	-0,042 (1)	-0,07 (10)	-0,027 (1)	-0,05 (10)
	2,5.10 <sup>11</sup>	-0,047 (1)	-0,14 (10)	-0,049 (1)	-0,09 (10)	-0,029 (1)	-0,06 (10)
	3.10 <sup>11</sup>	-0,065 (1)	-0,19 (10)	-0,068 (1)	-0,12 (10)	-0,038 (1)	-0,08 (10)
	5.10 <sup>11</sup>	-0,089 (1)	-0,26 (10)	-0,106 (1)	-0,19 (10)	-0,048 (1)	-0,10 (10)

Tableau III-3: Variations absolues en  $2\theta$  et relatives en  $d$  calculées par rapport à la zone vierge de chaque cristal irradié perpendiculairement à  $\vec{c}$  (irradiation avec des ions Au).

La réflexion (622) présente des variations moins importantes que les deux autres réflexions : or, c'est précisément cette réflexion qui dépend le plus des paramètres  $b$  et  $c$ . Il y a donc cette fois une augmentation du paramètre  $a'$  et une diminution des paramètres  $b$  et  $c$ .

Par affinement des positions angulaires des trois réflexions, nous en déduisons les paramètres de maille, leurs variations relatives et la variation relative du volume de maille (tableau III-4 et figure III-10). Cela confirme que le paramètre  $a'$  augmente (d'environ 1 % à  $5.10^{11}$  Au.cm<sup>-2</sup>) tandis que les paramètres  $b$  et  $c$  diminuent. La dilatation se manifeste donc selon  $\vec{a}'$ , et la compression dans le plan perpendiculaire ( $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ ). La dilatation du paramètre  $a'$  s'accompagne d'une légère dilatation (en moyenne) du volume de maille. Enfin, comme précédemment, les contraintes majoritaires induites par les cascades de collisions nucléaires pour une même fluence sont moins importantes que les contraintes induites lors de la création des traces latentes.

	Fluence (Au.cm <sup>-2</sup> )	$a'$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\Delta a'/a'$ (%)	$\Delta b/b$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
Zone vierge	10 <sup>11</sup>	16,2659 (1)	9,3864 (1)	6,8854 (1)	-	-	-	-
	2.10 <sup>11</sup>	16,2635 (1)	9,3880 (1)	6,8864 (1)	-	-	-	-
	2,5.10 <sup>11</sup>	16,2635 (1)	9,3975 (1)	6,8831 (1)	-	-	-	-
	3.10 <sup>11</sup>	16,2635 (1)	9,3856 (1)	6,8873 (1)	-	-	-	-
	5.10 <sup>11</sup>	16,2644 (1)	9,3858 (1)	6,8862 (1)	-	-	-	-
	6.10 <sup>11</sup>	16,2635 (1)	9,3881 (1)	6,8859 (1)	-	-	-	-
	10 <sup>12</sup>	16,2649 (1)	9,3867 (1)	6,8842 (1)	-	-	-	-
Zone contrainte	10 <sup>11</sup>	16,298 (1)	9,374 (1)	6,885 (1)	0,21 (10)	-0,08 (10)	-0,06 (10)	0,08
	2.10 <sup>11</sup>	16,333 (1)	9,373 (1)	6,879 (1)	0,43 (10)	-0,16 (10)	-0,11 (10)	0,16
	2,5.10 <sup>11</sup>	16,347 (1)	9,370 (1)	6,876 (1)	0,52 (10)	-0,29 (10)	-0,10 (10)	0,12
	3.10 <sup>11</sup>	16,381 (1)	9,356 (1)	6,869 (1)	0,72 (10)	-0,32 (10)	-0,27 (10)	0,13
	5.10 <sup>11</sup>	16,433 (1)	9,348 (1)	6,855 (1)	1,04 (10)	-0,40 (10)	-0,45 (10)	0,18
Zone intermédiaire	10 <sup>11</sup>	16,275 (1)	9,388 (1)	6,884 (1)	0,06 (10)	0,02 (10)	-0,02 (10)	0,05
	2.10 <sup>11</sup>	16,284 (1)	9,395 (1)	6,882 (1)	0,12 (10)	0,07 (10)	-0,06 (10)	0,13
	2,5.10 <sup>11</sup>	16,286 (1)	9,401 (1)	6,879 (1)	0,14 (10)	0,04 (10)	-0,06 (10)	0,12
	3.10 <sup>11</sup>	16,295 (1)	9,388 (1)	6,882 (1)	0,19 (10)	0,02 (10)	-0,08 (10)	0,14
	5.10 <sup>11</sup>	16,307 (1)	9,369 (1)	6,885 (1)	0,26 (10)	-0,08 (10)	-0,02 (10)	0,16

Tableau III-4 : Paramètres de maille, leurs variations relatives et la variation relative du volume de maille d'un cristal irradié perpendiculairement à  $\vec{c}$  (irradiation avec des ions Au).

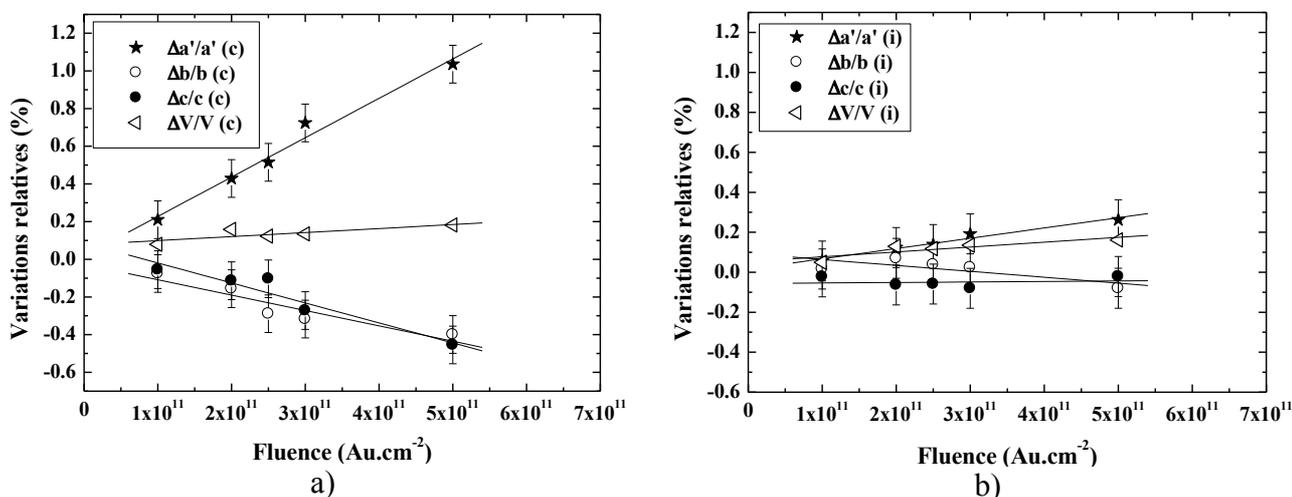


Figure III-10 : Variations relatives des paramètres de maille et du volume de maille d'un cristal irradié perpendiculairement à  $\vec{c}$  (irradiation avec des ions Au), pour a) la zone contrainte et b) la zone intermédiaire.

### III-3-Comparaison des deux orientations d'irradiation

L'étude des deux orientations d'irradiation montre que l'irradiation engendre un gonflement du volume de maille dû à la présence d'une phase amorphe et aux défauts. Ce gonflement est plus important dans la couche endommagée par traces latentes que dans la couche endommagée par cascades de collisions nucléaires. La zone irradiée est contrainte par la zone vierge dans le plan perpendiculaire à la direction d'irradiation. La dilatation ne peut se faire que dans la direction parallèle à l'irradiation, et la

compression dans le plan perpendiculaire (figure III-11). Cela correspond à un champ de contraintes biaxial dans le plan des échantillons, les contraintes étant relaxées en surface.

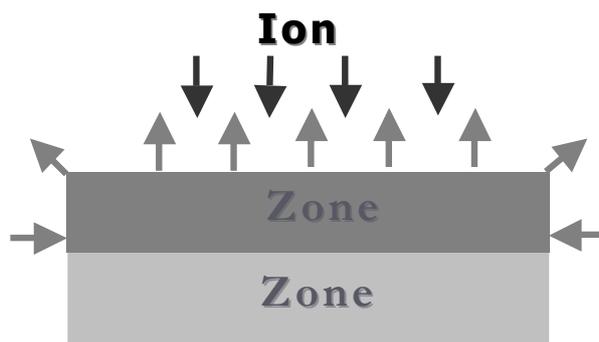


Figure III-11 : Schématisation des processus de relaxation des contraintes après irradiation.

Nous avons comparé les variations des paramètres de maille et du volume de maille pour les deux orientations (figure III-12).

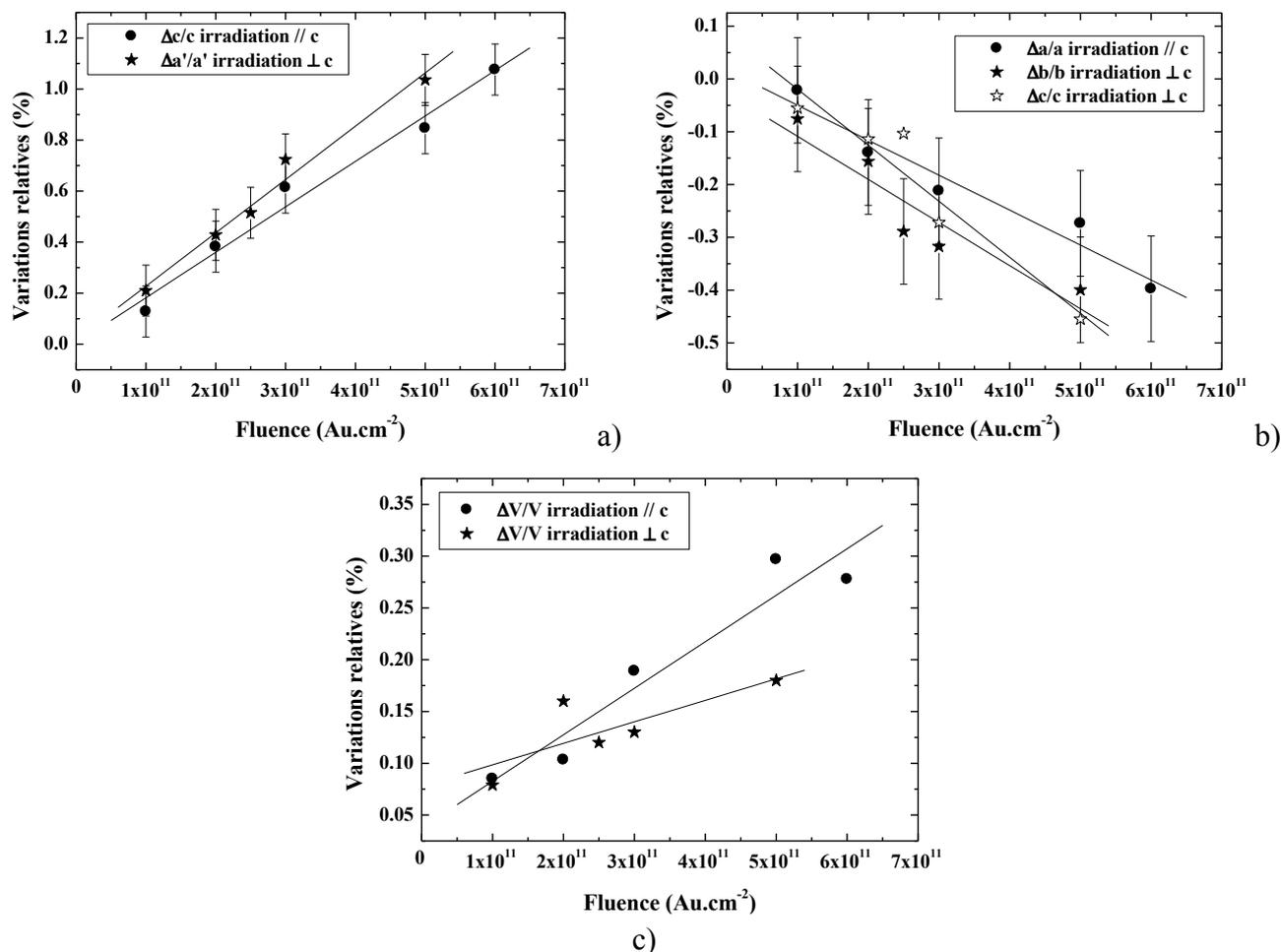


Figure III-12 : Comparaison des variations relatives, a) des paramètres de maille parallèles à la direction d'irradiation, b) des paramètres de maille perpendiculaires à la direction d'irradiation et c) des volumes de maille, d'un cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$  et d'un cristal irradié perpendiculairement à  $\vec{c}$ ,

Les deux paramètres parallèles et perpendiculaires à la direction d'irradiation (figure III-12 a) et b)) semblent varier de façon moins importante dans le cas d'une irradiation parallèle à  $\vec{c}$ . Cet effet est dû à l'anisotropie cristalline. Les constantes élastiques sont plus faibles selon  $\vec{c}$  ( $C_{11} = 16,67 \cdot 10^{10}$  Pa [cxv]) que selon  $\vec{a}$  ( $C_{33} = 13,96 \cdot 10^{10}$  Pa [2]). La variation du volume de maille est par contre plus importante dans le cas d'une irradiation parallèle à  $\vec{c}$  que dans le cas d'une irradiation perpendiculaire à  $\vec{c}$ , ce qui

résulte de la prise en compte de l'ensemble des paramètres. Notons tout de même que ces différences restent faibles vis-à-vis de nos incertitudes. Le caractère anisotrope est faiblement marqué.

# IV-Influence de la perte d'énergie électronique

## IV-1-Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions I et Kr

Une étude similaire à celle décrite dans le paragraphe précédent a été menée sur des monocristaux irradiés parallèlement à l'axe  $\bar{c}$  avec des ions I et Kr simulant les produits de fission. Les diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  des réflexions (002), (102) et (222) sont présentés figures IV-1, IV-2 et IV-3 pour l'irradiation avec des ions I et figures IV-4, IV-5 et IV-6 pour l'irradiation avec des ions Kr. Les fluences choisies sont comprises entre  $10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup> et  $10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> pour l'irradiation avec des ions I, et entre  $10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup> et  $5 \cdot 10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> pour l'irradiation avec des ions Kr.

En incidence symétrique, nous observons principalement pour les réflexions (002) et (102) deux contributions :

- une contribution correspondant à une zone vierge, dont la position angulaire varie peu,
- une contribution correspondant à une zone contrainte à plus petit angle, notée (c).

Entre ces deux contributions, un plateau constitué d'un continuum de déformation fait une transition entre les deux zones.

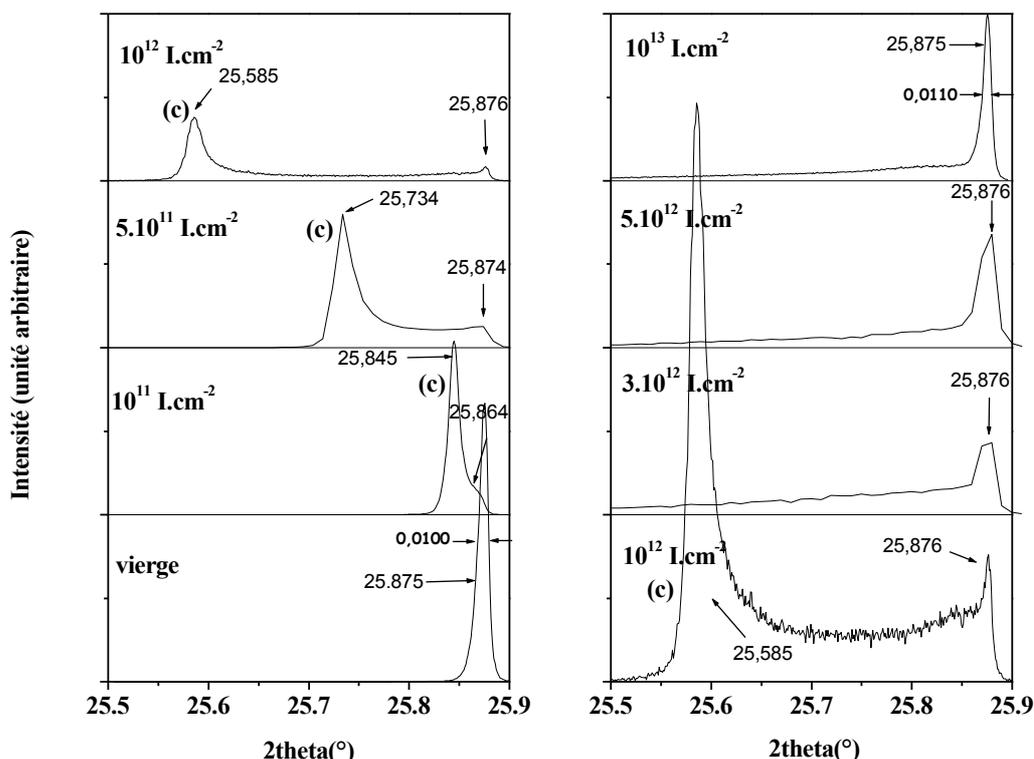


Figure IV-1 : Evolution de la réflexion (002) d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions I).

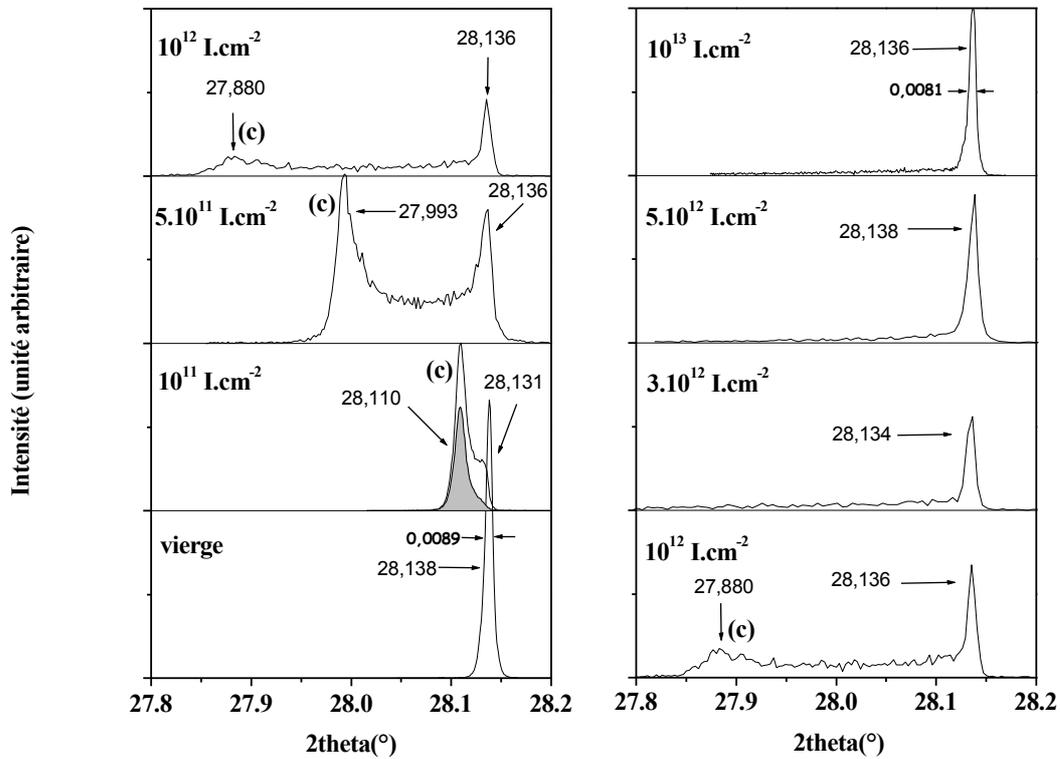


Figure IV-2 : Evolution de la réflexion (102) d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions I).

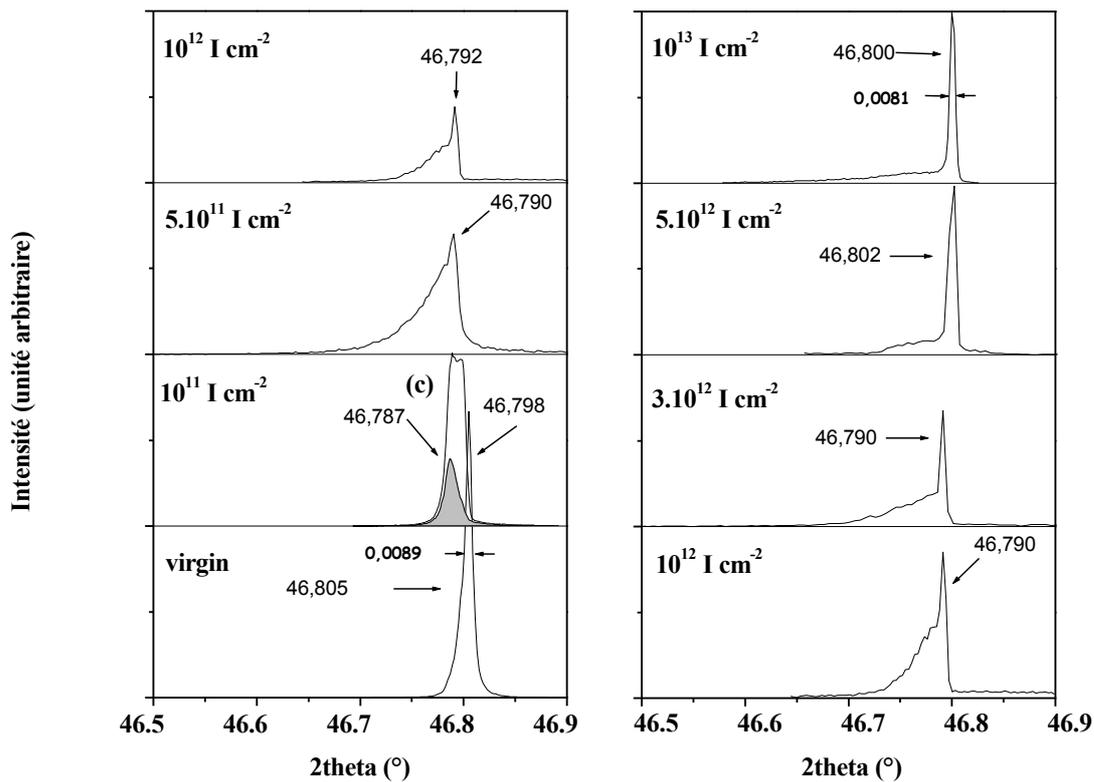


Figure IV-3 : Evolution de la réflexion (222) d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions I).

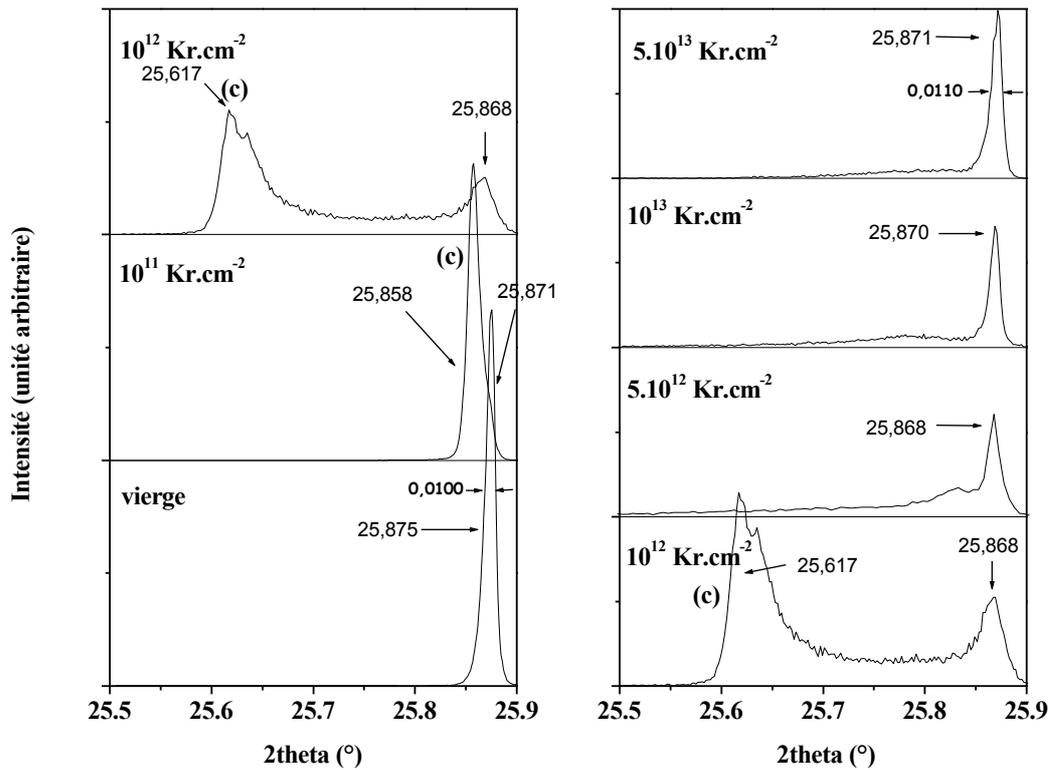


Figure IV-4 : Evolution de la réflexion (002) d'un cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions Kr).

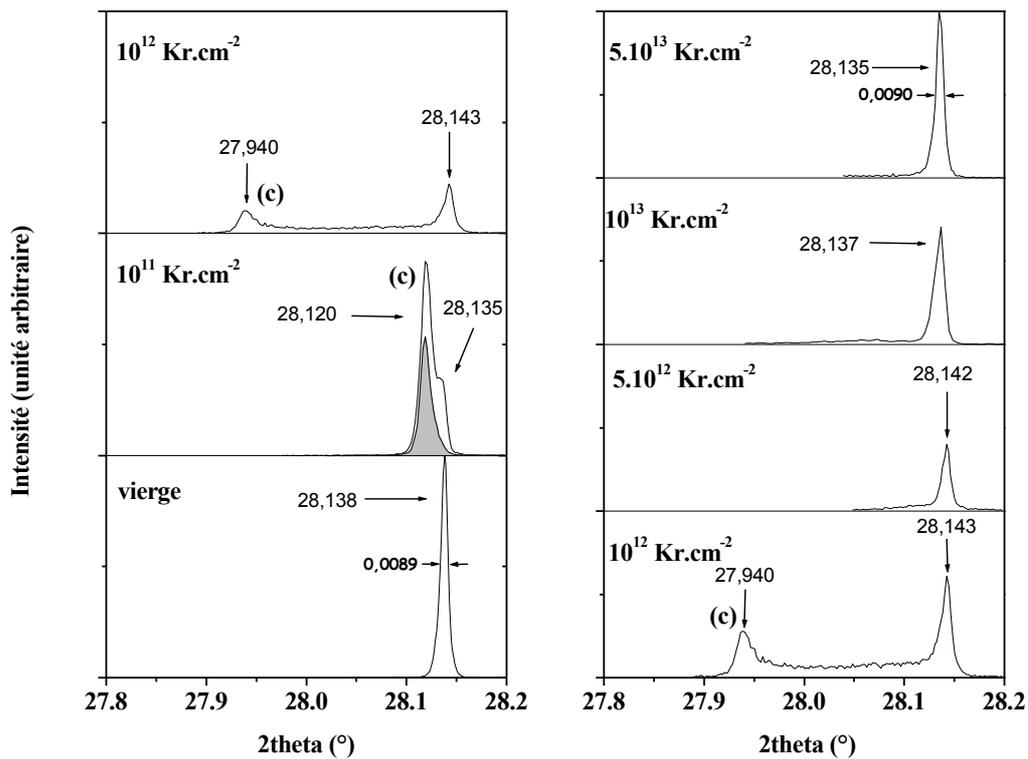


Figure IV-5 : Evolution de la réflexion (102) d'un cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions Kr).

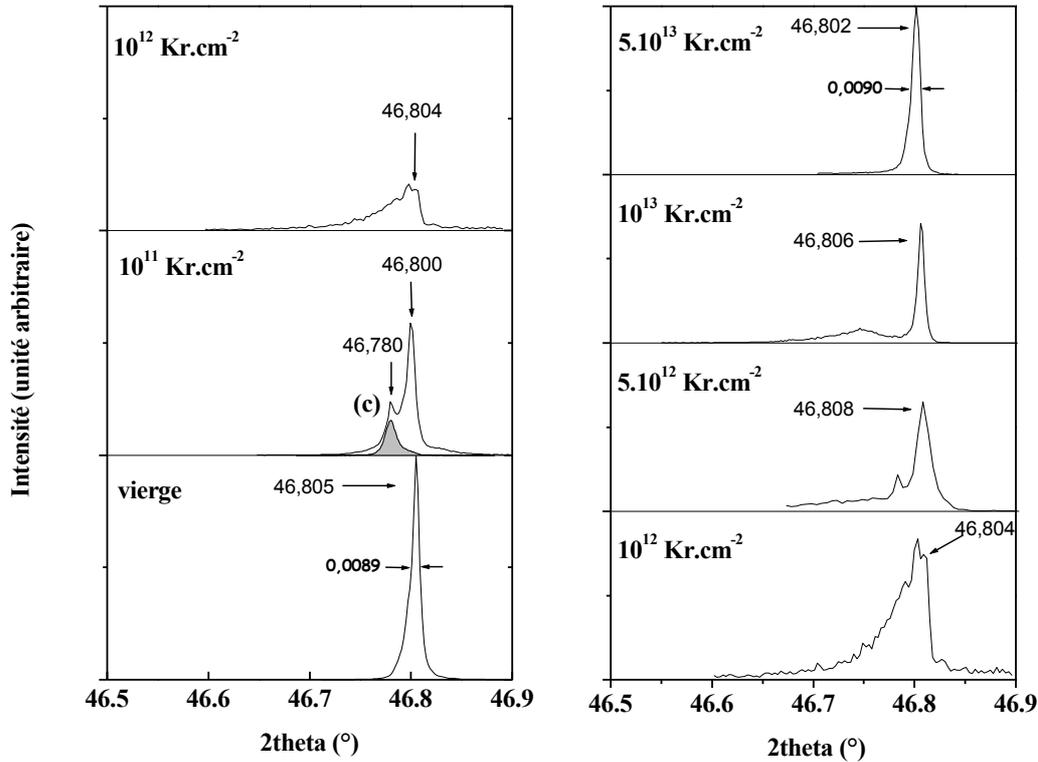


Figure IV-6 : Evolution de la réflexion (222) d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions Kr).

Les deux contributions sont nettement discernables jusqu'à une fluence de  $10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup>, supérieure à la fluence observée dans le cas de l'irradiation avec des ions Au. Ensuite, nous n'observons plus que la contribution de la zone vierge et le plateau intermédiaire. L'intensité du plateau intermédiaire diminue, même s'il continue à avoir des contributions significatives pour des valeurs angulaires plus faibles. Enfin, la largeur à mi-hauteur de la contribution de la zone vierge diminue (figures IV-1 à IV-6) pour retrouver la largeur à mi-hauteur des échantillons vierges (tableau II-3).

Nous n'avons pas fait une étude systématique de l'ensemble des échantillons en incidence de 5°. Néanmoins, en faisant une étude à  $10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup>, nous nous sommes assurés que la contribution de la zone contrainte, comme dans le cas précédent, pouvait être attribuée à la couche endommagée par les traces latentes, et le plateau à la couche endommagée par les cascades de collisions nucléaires (figure IV-1 à IV-6).

Fluence (I.cm <sup>-2</sup> )	(002)		(102)		(222)	
	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)
$10^{11}$	-0,015 (1)	-0,06 (10)	-0,021 (1)	-0,07 (10)	-0,012 (1)	-0,03 (10)
$5.10^{11}$	-0,140 (1)	-0,53 (10)	-0,143 (1)	-0,50 (10)	-	-
$10^{12}$	-0,291 (1)	-1,12 (10)	-0,256 (1)	-0,90 (10)	-	-

Tableau IV-1: Variations absolues en  $2\theta$  et relatives en  $d$  calculées par rapport à la zone vierge de chaque cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$  (irradiation avec des ions I).

Fluence (Kr.cm <sup>-2</sup> )	(002)		(102)		(222)	
	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)
$10^{11}$	-0,013 (1)	-0,05 (10)	-0,015 (1)	-0,05 (10)	-0,020 (1)	-0,04 (10)
$10^{12}$	-0,251 (1)	-0,96 (10)	-0,203 (1)	-0,71 (10)	-	-

Tableau IV-2: Variations absolues en  $2\theta$  et relatives en  $d$  calculées par rapport à la zone vierge de chaque cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$  (irradiation avec des ions Kr).

Les variations en  $2\theta$  et en  $d$  (tableaux IV-1 et IV-2), pour les deux irradiations, sont plus importantes pour la réflexion (002) que pour les deux autres réflexions. Ceci nous informe de la dilatation du paramètre  $c$  et de la compression du paramètre  $a$ .

	Fluence (I.cm <sup>-2</sup> )	a (Å)	c(Å)	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
Zone contrainte	10 <sup>11</sup>	9,392 (1)	6,889 (1)	+0,00 (10)	+0,08 (10)	+0,07
	5.10 <sup>11</sup>	9,373 (1)	6,924 (1)	-0,24 (10)	+0,62 (10)	+0,12
	10 <sup>12</sup>	9,354 (1)	6,959 (1)	-0,434 (10)	+1,13 (10)	+0,24

Tableau IV-3: Paramètres de maille, leurs variations relatives et la variation relative du volume de maille d'un cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$  (irradiation avec des ions I).

Les affinements des paramètres de maille permettent d'observer leurs variations relatives, ainsi que celle du volume de maille. Ces trois variations sont plus importantes, pour une même fluence, pour l'irradiation avec des ions I que pour l'irradiation avec des ions Kr (tableau IV-4 et figure IV-7).

	Fluence (Kr.cm <sup>-2</sup> )	a (Å)	c(Å)	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
Zone contrainte	10 <sup>11</sup>	9,396 (1)	6,886 (1)	+0,04 (10)	+0,05 (10)	+0,12
	10 <sup>12</sup>	9,360 (1)	6,946 (1)	-0,36 (10)	+0,94 (10)	+0,21

Tableau IV-4: Paramètres de maille, leurs variations relatives et la variation relative du volume de maille d'un cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$  (irradiation avec des ions Kr).

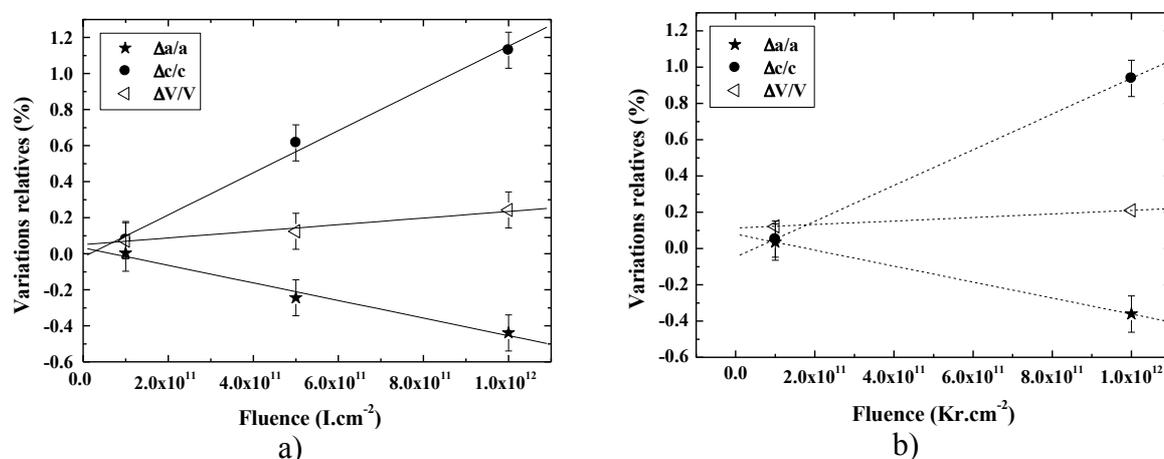


Figure IV-7 : Variations relatives des paramètres de maille et du volume de maille d'un cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$ . (a) irradiation avec des ions I et b) irradiation avec des ions Kr).

## IV-2-Simulation des reculs $\alpha$ : Irradiation avec des ions C

Cette étude, comme la précédente, a été réalisée sur des monocristaux irradiés selon l'axe  $\vec{c}$ . Mais, dans ce cas l'endommagement principal ne peut être dû qu'à des cascades de collisions nucléaires, la perte d'énergie électronique étant inférieure au seuil de création de traces (figure III-5, partie B, Chapitre II). Cela nous permet d'étudier uniquement le gonflement dû à l'amorphisation lors du recouvrement des cascades de collision nucléaire, et aux défauts le long du parcours des ions.

Les diffractogrammes  $\theta$ - $2\theta$  des réflexions (002), (102) et (222) sont présentés figures IV-8, IV-9 et IV-10. Les fluences choisies sont 10<sup>14</sup> C.cm<sup>-2</sup> et 10<sup>15</sup> C.cm<sup>-2</sup> ; elles sont suffisantes pour qu'il y ait recouvrement de cascades de déplacement.

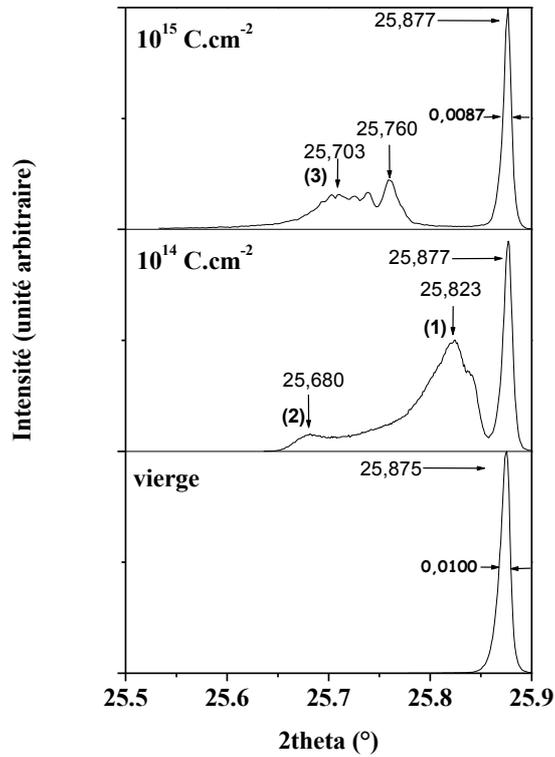


Figure IV-8 : Evolution de la réflexion (002) d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions C).

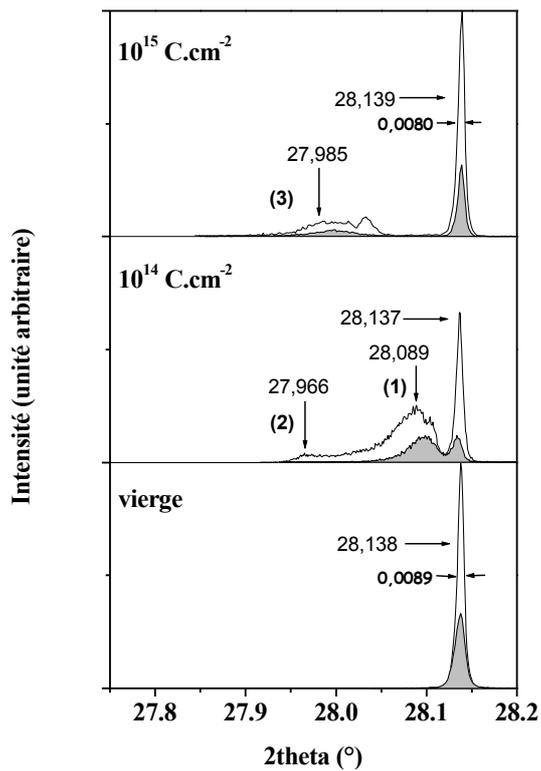


Figure IV-9 : Evolution de la réflexion (102) d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions C).

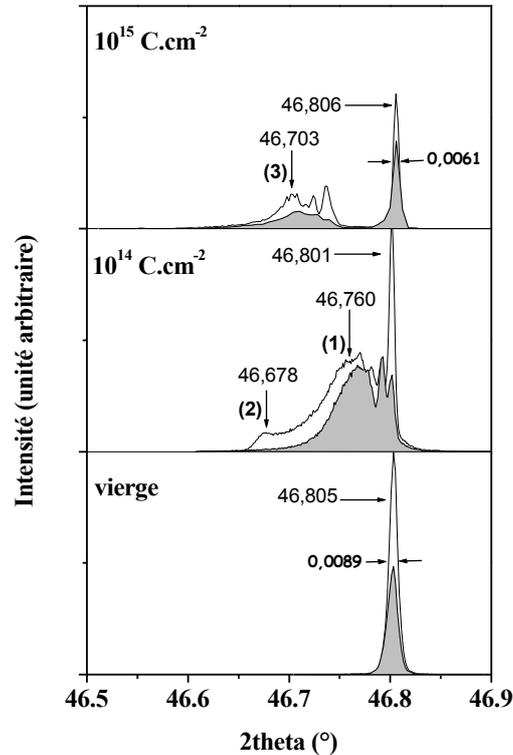


Figure IV-10 : Evolution de la réflexion (222) d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence (irradiation avec des ions C).

Après irradiation à la fluence  $10^{14} \text{ C.cm}^{-2}$ , nous observons deux contributions principales notées (1) et (2) sur les diffractogrammes. Il ne semble pas exister de continuum entre les zones contraintes et la zone vierge. Cette discontinuité est encore plus marquée à  $10^{15} \text{ C.cm}^{-2}$ . Nous observons alors une somme de pics dont la structure, surtout si nous regardons la réflexion (222), rappelle la contribution notée (1) à  $10^{14} \text{ C.cm}^{-2}$ . Cette somme de pics est nettement détachée de la contribution de la zone vierge. La contribution (2) semble disparaître entre  $10^{14} \text{ C.cm}^{-2}$  et  $10^{15} \text{ C.cm}^{-2}$ .

L'étude à une incidence asymétrique de  $5^\circ$  va nous permettre d'attribuer ces contributions aux différentes couches de l'échantillon. A une fluence de  $10^{14} \text{ C.cm}^{-2}$ , dans les premiers  $8,5 \mu\text{m}$ , nous observons principalement la zone non contrainte et la contribution (1). La contribution (2), qui est la plus contrainte, semble être située plus en profondeur. Nous attribuerons cette contribution à la fin de parcours des ions C, où se forment principalement les cascades de collisions nucléaires. La contribution (1) sera attribuée à la première partie du parcours des ions, où coexistent cette zone (1) contrainte et la zone vierge. Nous avons noté (3) la contribution la plus contrainte à la fluence  $10^{15} \text{ C.cm}^{-2}$ . On observe donc ici un comportement nettement différent de celui des irradiations avec des ions Au, I et Kr, qui est à relier à la différence de mécanisme d'interaction.

Nous avons relevé les décalages en  $2\theta$  et  $d$ , et calculé les paramètres de maille correspondant aux trois contributions notées (1), (2) et (3). Comme précédemment, les décalages en  $2\theta$  et en  $d$  des contributions sont les plus importants pour la réflexion (002), et les moins importants pour la réflexion (222). La dilatation se fait toujours parallèlement à la direction d'irradiation. Dans le plan perpendiculaire, la compression apparaît ici négligeable. Ceci peut s'interpréter par le fait que, dans ce cas, les contraintes ont un caractère plus isotrope et tridimensionnel que dans le cas d'une déformation purement bidimensionnelle, lors de la création des traces latentes le long du parcours des ions. On peut noter également que la dilatation selon la direction d'irradiation est significativement plus faible pour des fluences plus importantes que celle observée lors des irradiations avec des ions Au, I et Kr.

Fluence ( $\text{C.cm}^{-2}$ )	(002)		(102)		(222)	
	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)	$\Delta 2\theta$	$\Delta d/d$ (%)
Zone (1)	-0,054 (1)	-0,21 (10)	-0,048 (1)	-0,17 (10)	-0,041 (1)	-0,08 (10)
Zone (2)	-0,197 (1)	-0,75 (10)	-0,171 (1)	-0,60 (10)	-0,123 (1)	-0,25 (10)
Zone(3)	-0,174 (1)	-0,66 (10)	-0,154 (1)	-0,54 (10)	-0,103 (1)	-0,21 (10)

Tableau IV-5 : Variations absolues en  $2\theta$  et relatives en  $d$  calculées par rapport à la zone vierge de chaque cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$  (irradiation avec des ions C).

	Fluence (C.cm <sup>-2</sup> )	a (Å)	c(Å)	$\Delta a/a$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta V/V$ (%)
Zone (1)	10 <sup>14</sup>	9,396 (1)	6,895 (1)	0,0	+0,2	+0,2
Zone (2)	10 <sup>14</sup>	9,395 (1)	6,931 (1)	0,0	+0,8	+0,8
Zone (3)	10 <sup>15</sup>	9,392 (1)	6,926 (1)	0,0	+0,7	+0,7

Tableau IV-6 : Paramètres de maille, leurs variations relatives et la variation relative du volume de maille d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$  (irradiation avec des ions C).

Enfin, nous avons fait une étude en  $\omega$ -scan de nos échantillons. Seulement lors de l'étude d'échantillons irradiés avec des ions C, nous avons pu observer une largeur en  $\omega$  qui variait de manière importante avec la zone analysée. Ainsi, la figure IV-11 montre une largeur en  $\omega$  pour la réflexion (002), enregistrée sur le cristal irradié à une fluence de 10<sup>14</sup> C.cm<sup>-2</sup>, très importante dans la zone (1). Cette zone correspond à la première partie du parcours des ions. La largeur de cette zone est le signe d'une forte mosaïcité dans cette zone. Ainsi, les défauts créés le long du parcours des ions engendrent des fracturations au sein du cristal, qui créent de nombreux petits cristallites irradiés différemment. Il s'agit du phénomène de polygonisation déjà observé dans le cas de l'oxyde d'uranium UO<sub>2</sub> [cxxxvi]. Ceci est aussi cohérent avec la conclusion précédente : la zone (1) est une zone plus proche de la surface, où une faible densité de cascades peut conduire à la fracturation cristalline observée.

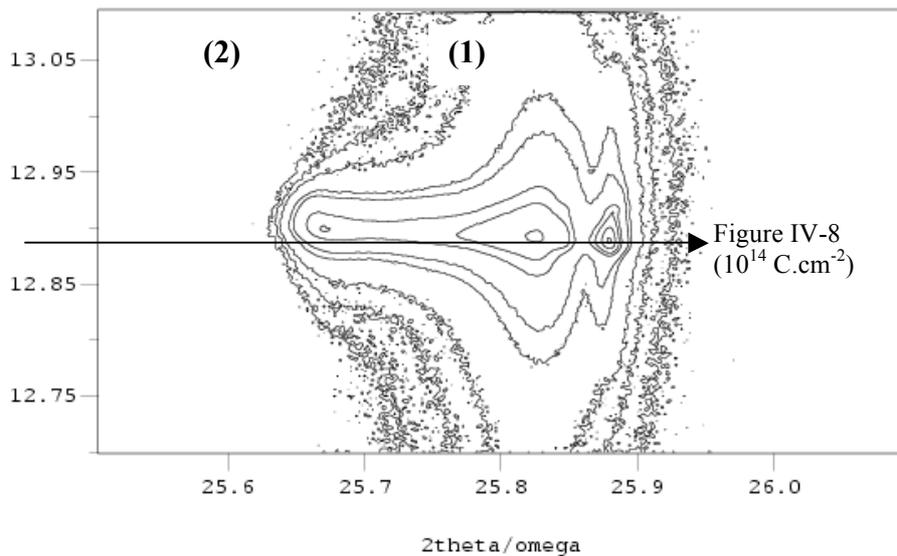


Figure IV-11 : Cartographie  $2\theta/\omega$  d'un cristal irradié 10<sup>14</sup> C.cm<sup>-2</sup> selon l'axe  $\bar{c}$ , pour la réflexion (002).

### IV-3-Comparaison des différentes irradiations

Les irradiations (avec des ions Au, I et Kr) ont toutes généré deux phénomènes : une dilatation du paramètre c parallèle à la direction d'irradiation et une compression du paramètre a dans le plan perpendiculaire à la direction d'irradiation. Cependant, quantitativement, ces déformations prennent des valeurs relativement différentes. Il semble (figure IV-12) qu'en valeur absolue, ces paramètres soient plus importants pour l'irradiation avec des ions Au et moins importants pour l'irradiation avec des ions Kr. Il y a bien un effet de la perte d'énergie électronique sur les variations des paramètres de maille et de volume de maille. Ces variations augmentent donc avec la perte d'énergie électronique.

Après l'irradiation avec des ions C, il apparaît aussi une dilatation selon le paramètre c, mais cette dilatation est plus faible que pour les autres irradiations pour des fluences plus importantes. La compression dans le plan perpendiculaire est négligeable.

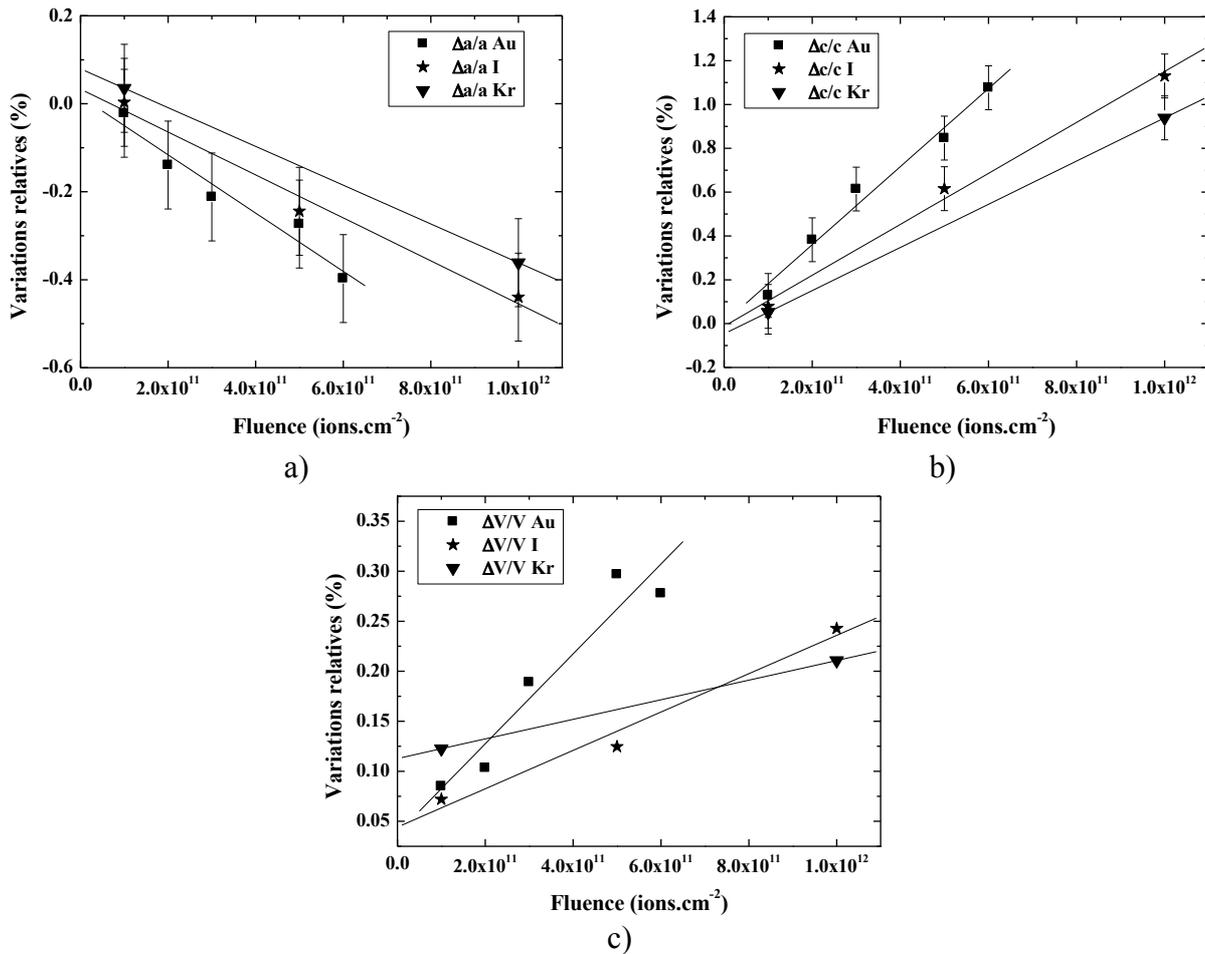


Figure IV-12 : Variations relatives a) du paramètre  $a$ , b) du paramètre  $c$  et c) du volume de maille, d'un cristal irradié parallèle à  $\bar{c}$  pour les irradiations avec des ions Au, I et Kr.

La figure IV-13 est un bon exemple des décalages angulaires enregistrés lors de ces trois irradiations. Ils sont plus importants dans le cas d'une irradiation avec des ions Au et moins importants dans le cas d'une irradiation avec des ions Kr.

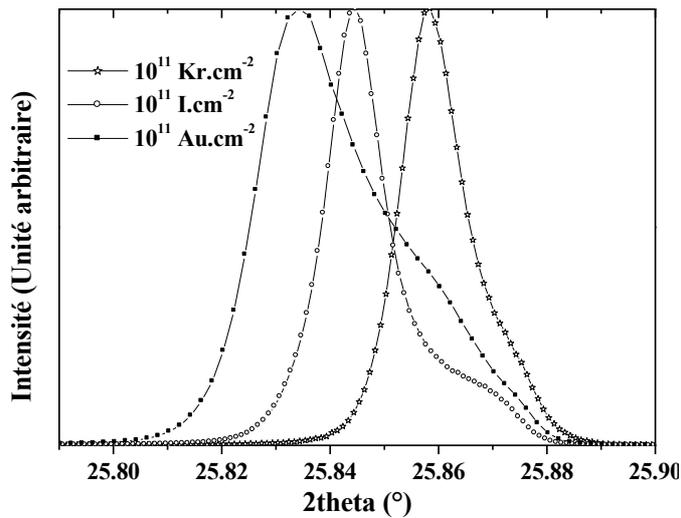


Figure IV-13 : Réflexion (002) pour les irradiations avec des ions Au, I et Kr à une fluence de  $10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup>.

# V-Discussion

L'irradiation induit des contraintes dans la structure apatitique qui provoquent une expansion du volume de maille. Nous avons mis en évidence l'influence de l'orientation cristalline et de la perte d'énergie électronique sur l'évolution des déformations. De plus, nous avons mis en évidence un phénomène de recristallisation et/ou de relaxation des contraintes dans l'amorphe. Cette étude peut se résumer en trois points principaux :

6. Direction d'application des contraintes : les échantillons ont une épaisseur supérieure au parcours des ions. Ils sont donc constitués de deux couches principales, une couche irradiée et une couche inférieure non irradiée. Cette géométrie impose une *dilatation* du paramètre *parallèle au faisceau d'irradiation* et une *compression* du paramètre *perpendiculaire au faisceau d'irradiation*, indépendamment de la direction cristalline irradiée. Un tel effet a déjà été observé dans le cas de l'irradiation du YIG par des ions lourds rapides (Kr de 235 MeV), où des traces amorphes sont produites [cxxxvii].
7. Paramètres influençant l'évolution des déformations :
  - a) Régime de ralentissement des ions : les *déformations* induites par les cascades de *collisions nucléaires* sont *moins importantes* que les déformations induites lors de la *création de traces latentes*. Ceci peut s'interpréter par le fait que dans ce cas, les contraintes ont un caractère plus isotrope et tridimensionnel que dans le cas d'une déformation purement bidimensionnelle, lors de la création des traces latentes le long du parcours des ions.
  - b) Perte d'énergie électronique : les *déformations augmentent avec la perte d'énergie électronique*.
  - c) Orientation cristalline : nous avons mis en évidence un *effet* de l'orientation cristalline sur les contraintes. Cette étude confirme les travaux réalisés en microscopie électronique en transmission par Paul [cxxxviii], qui a mis en évidence l'influence de l'orientation cristalline sur le diamètre des traces latentes observées après irradiation.
3. Phénomène de recristallisation et/ou de relaxation des contraintes dans l'amorphe : ce phénomène a été mis en évidence aux fortes fluences d'irradiation. Notons que nous parlons de fortes fluences, par exemple, pour une fluence de  $10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup> dans le cas de l'irradiation avec des ions Au et de  $5.10^{13}$  ions.cm<sup>-2</sup> dans le cas de l'irradiation avec des ions Kr. Ce phénomène de recristallisation et/ou de relaxation des contraintes se produit pour des fluences décroissantes et de manière moins importante, lorsqu'on passe de l'irradiation avec des ions Au à l'irradiation avec des ions I, puis à l'irradiation avec des ions Kr et enfin à l'irradiation avec des ions C. Ce phénomène *augmente* donc avec la *perte d'énergie électronique* et avec la *fluence d'irradiation*.

## Partie B : Etude par micro-spectrométrie Raman

# I-Monocristaux analysés

Après avoir été caractérisés par diffraction X, les monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango ont été étudiés par spectrométrie Raman. L'analyse des spectres Raman nous a permis d'étudier l'influence de l'orientation cristalline (irradiation avec des ions Au) et de la perte d'énergie électronique sur l'endommagement (irradiation avec des ions Au, I, Kr et C). Les échantillons analysés sont répertoriés dans le tableau I-1.

Irradiation	Fluence (ions.cm <sup>-2</sup> )	Irradiation // à $\bar{c}$	Irradiation $\perp$ à $\bar{c}$
Non irradié	0	✕	✕
<sup>197</sup> Au <sup>11+</sup> (163 MeV)	10 <sup>11</sup>	✕	✕
	2.10 <sup>11</sup>	✕	✕
	2,5.10 <sup>11</sup>	✕	✕
	3.10 <sup>11</sup>	✕	✕
	5.10 <sup>11</sup>	✕	✕
	10 <sup>12</sup>	✕	✕
<sup>127</sup> I <sup>10+</sup> (120 MeV)	10 <sup>11</sup>	✕	✕
	5.10 <sup>11</sup>	✕	✕
	10 <sup>12</sup>	✕	✕
	3.10 <sup>12</sup>	✕	✕
	5.10 <sup>12</sup>	✕	✕
<sup>86</sup> Kr <sup>21+</sup> (70 MeV)	10 <sup>11</sup>	✕	✕
	10 <sup>12</sup>	✕	✕
	5.10 <sup>12</sup>	✕	✕
	10 <sup>13</sup>	✕	✕
	5.10 <sup>13</sup>	✕	✕
<sup>12</sup> C <sup>3+</sup> (12 MeV)	10 <sup>14</sup>	✕	✕
	10 <sup>15</sup>	✕	✕

Tableau I-1 : Monocristaux de fluoroapatite analysés par micro-spectrométrie Raman (repérés par une croix).

## II-Protocole expérimental

Tous les spectres ont été enregistrés à une longueur d'onde de 514,5 nm et à une puissance de 50 mW. L'utilisation d'un microscope confocal nous a permis de limiter la profondeur de la zone analysée à moins de 2  $\mu\text{m}$  avec un objectif x100.

### II-1-Le groupement $\text{PO}_4^{3-}$

Nous avons vu dans le Chapitre II que la fluoroapatite, de formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , cristallise dans le système hexagonal  $\text{P6}_3/\text{m}$ . Deux sites possibles existent pour le cation  $\text{Ca}^{2+}$ . Le premier, CaI, est entouré de 9 atomes d'oxygène et présente une symétrie  $\text{C}_3$ . Le second, CaII, est entouré de 6 atomes d'oxygène et d'un ion  $\text{F}^-$ . Ce site présente, comme le site phosphate, une symétrie  $\text{C}_s$ . Notre étude a porté essentiellement sur le groupement  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Les données concernant les fréquences de vibration de ce groupement, dans le cas d'un ion libre et dans le cas de la fluoroapatite totalement phosphatée ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) [cxxxix, cxxx, cxxxi] sont rassemblés dans le tableau II-1. Un ion isolé  $\text{PO}_4^{3-}$  possède 15 degrés de liberté auxquels on peut enlever 3 degrés de rotations et 3 degrés de translations. On attend donc 9 modes normaux de vibration. Or, l'ion isolé possède une symétrie  $\text{T}_d$ , il n'apparaît donc plus que 4 fréquences de vibration :  $\text{A}_1(\nu_1) = 938 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{E}(\nu_2) = 420 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{T}_2(\nu_3) = 1017 \text{ cm}^{-1}$  et  $\text{T}_2(\nu_4) = 567 \text{ cm}^{-1}$ . Les fréquences de vibrations de symétrie E sont doublement dégénérées et les fréquences de vibrations de symétrie  $\text{T}_2$  sont triplement dégénérées [7].

Dans la structure du cristal de fluoroapatite de symétrie  $\text{C}_{6h}^2$ , il y a 6 ions phosphates par maille. La symétrie  $\text{T}_d$  d'un tétraèdre  $\text{PO}_4^{3-}$  libre est réduite à la symétrie  $\text{C}_s$  dans le cristal. Ce changement de symétrie provoque des dégénérescences des fonctions d'onde de vibration qui caractérisent l'ion  $\text{PO}_4^{3-}$  libre. La théorie des groupes permet de déterminer l'ensemble des modes actifs des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  dans le cristal. Il y a deux modes actifs pour la vibration de symétrie  $\text{A}_1$ , 3 modes actifs pour les vibrations de symétrie E, avec 5 modes actifs pour chaque vibration de symétrie  $\text{T}_2$ . Les tenseurs de polarisabilité pour ce groupe sont les suivants :

$$\text{A}_g = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix}, \text{E}_{1g} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \alpha_{xz} \\ 0 & 0 & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & 0 \end{pmatrix}, \text{E}_{2g} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & 0 \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

$\text{PO}_4^{3-}$ libre [8]		$\text{PO}_4^{3-}$ dans Fap[7]	
Symétrie	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )	Symétrie	Fréquence ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{A}_1$	938	$\text{A}_g, \text{E}_{2g}$	965
		$\text{A}_g$	450
E	420	$\text{E}_{2g}$	445
		$\text{E}_{1g}$	430
$\text{T}_2$	1017	$\text{A}_g$	1053

		<b>A<sub>g</sub></b>	<b>1081</b>
		<b>E<sub>2g</sub></b>	<b>1035</b>
		<b>E<sub>2g</sub></b>	<b>1060</b>
		<b>E<sub>1g</sub></b>	<b>1041</b>
<hr/>			
		<b>A<sub>g</sub></b>	<b>590</b>
		<b>A<sub>g</sub></b>	<b>605</b>
<b>T<sub>2</sub></b>	<b>567</b>	<b>E<sub>2g</sub></b>	<b>580</b>
		<b>E<sub>2g</sub></b>	<b>617</b>
		<b>E<sub>1g</sub></b>	<b>591</b>

Tableau II-1 : Fréquences de vibration internes du groupement  $PO_4^{3-}$  libre [2] et du groupement  $PO_4^{3-}$  dans l'apatite totalement phosphatée ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ) [7, 8].

## II-2-Analyse des échantillons vierges

L'analyse des échantillons Raman polarisé nous a permis de mettre en évidence l'ensemble des fréquences de vibration du groupement  $PO_4^{3-}$  dans les monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango.

Nous avons effectué notre étude sur des monocristaux orientés parallèlement à l'axe  $\bar{c}$  et perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$ , ce qui nous a permis d'avoir accès à 2 directions de polarisation. Les directions de polarisation sont généralement décrites par 2 symboles à l'intérieur d'une parenthèse. Ces symboles sont de gauche à droite, les directions de polarisation de la lumière incidente et de la lumière réfléchie. Dans le cas de monocristaux orientés parallèlement à l'axe  $\bar{c}$ , nous avons eu accès aux directions de polarisations (XX) et (XY), donnant accès aux fréquences des modes de vibration de symétrie  $A_g$  et  $E_{2g}$  (figure II-1). Dans le cas de monocristaux orientés perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$ , nous avons eu accès aux directions de polarisations (YY) et (YZ), donnant accès aux fréquences des modes de vibration de symétrie  $A_g$ ,  $E_{2g}$  et  $E_{1g}$  respectivement (figure II-2). Nous avons donc eu accès aux trois modes de vibration de symétrie  $A_g$ ,  $E_{1g}$  et  $E_{2g}$ , ce qui nous a permis de repérer l'ensemble des fréquences de vibration du groupement  $PO_4^{3-}$  dans la fluoroapatite. Nous pouvons observer que ces fréquences mesurées (figures II-1 et II-2) sont en accord avec les données de la littérature [7, 8].

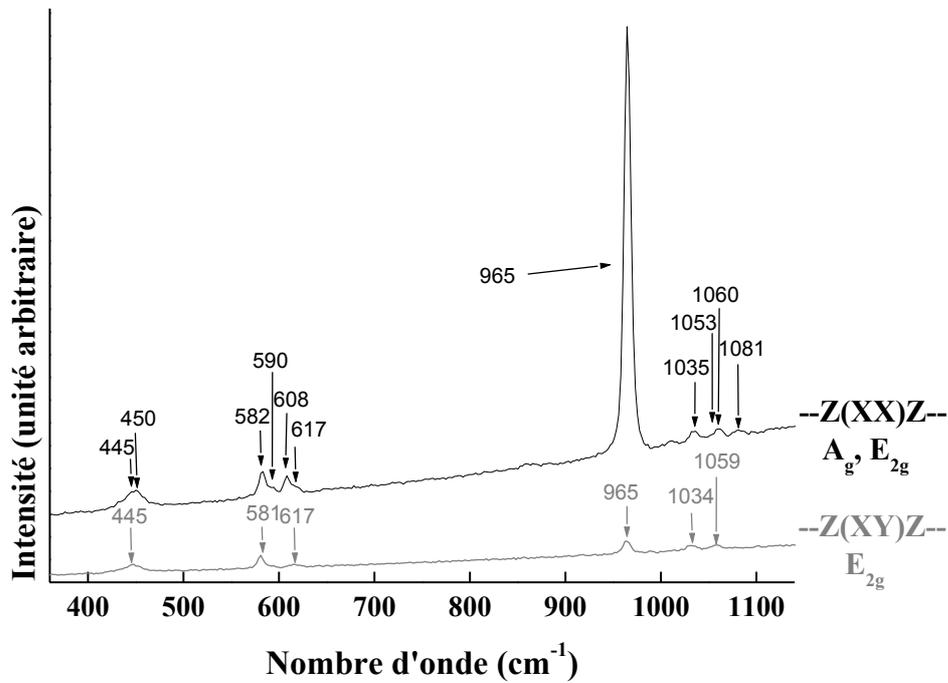


Figure II-1 : Spectres Raman polarisé en configuration Z(XX)Z et Z(XY)Z (en grisé), d'un cristal orienté parallèlement à l'axe  $\bar{c}$  [7, 8].

Figure II-2 : Spectres Raman polarisé en configuration X(YY)Z et X(YZ)X (en grisé), d'un cristal orienté perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$  [7, 8].

### II-3-Quantification de l'endommagement

Pour étudier l'influence de l'irradiation sur les pics Raman, nous avons choisi de nous concentrer sur le pic le plus intense, situé à  $965\text{ cm}^{-1}$  dans la symétrie  $A_g, E_{2g}$ . Nous avons constaté qu'après irradiation, l'intensité de ce pic diminue. A partir d'une certaine fluence, une deuxième contribution à plus faible nombre d'onde apparaît. La figure II-3 illustre ce résultat, en présentant l'évolution de ce pic lors d'une irradiation avec des ions Kr, parallèlement à  $\bar{c}$ .

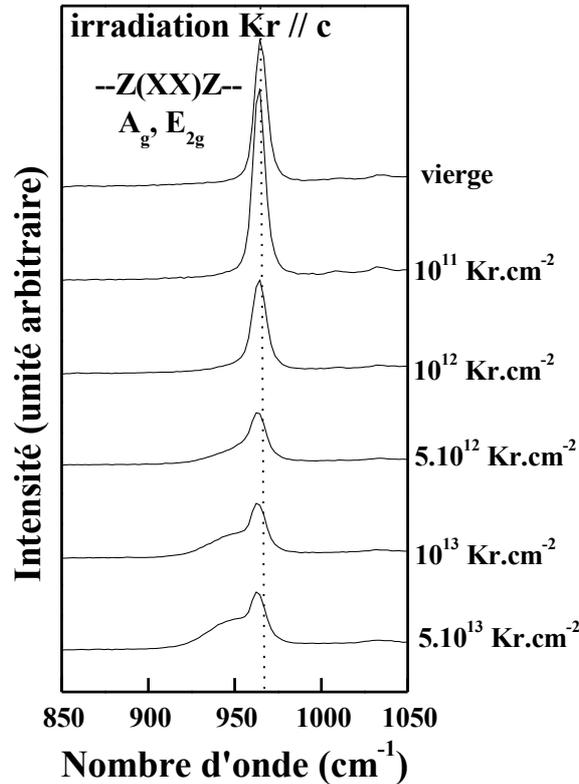


Figure II-3: Evolution des spectres Raman polarisés en configuration Z(XX)Z, d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions Kr.

Afin de quantifier l'effet de la fluence sur le profil du spectre Raman, nous avons déterminé la position, l'amplitude, la largeur à mi-hauteur et la surface de ce pic par affinement. De plus, comme il apparaît une deuxième contribution après irradiation, il a été nécessaire d'introduire deux contributions lors de nos affinements. La première contribution sera attribuée à une phase cristalline et la deuxième à une phase que nous appellerons pour l'instant avec réserve « amorphe ».

Pour rendre compte de l'allure globale de la courbe expérimentale, pour nos affinements deux gaussiennes, puis deux lorentziennes puis une gaussienne et une lorentzienne. Dans ce dernier cas, la gaussienne a été attribuée à la contribution de la phase amorphe et la lorentzienne à celle de la partie cristalline, le pic correspondant à un échantillon vierge ayant plutôt une forme lorentzienne. Ces premiers essais ont été effectués sur une céramique frittée de fluoroapatite totalement phosphatée ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) notée Nd<sub>0</sub>, irradiée avec des ions Kr. Ces affinements nous ont aussi permis de déterminer pour chaque fluence, les fractions des aires des pics associés à la contribution de l'amorphe et du cristal. Ces fractions appelées pourcentages de « phase amorphe » et cristalline, ont été comparées au pourcentage de phase amorphe (plus communément appelée fraction d'endommagement) obtenue lors de l'analyse en diffraction X sur polycristaux. (L'analyse en diffraction sur polycristaux fera l'objet de la partie B du Chapitre IV). La figure II-4 montre cette comparaison. Nous avons constaté que pour certaines fluences, certains modèles sont mieux appropriés que d'autres pour décrire la fraction d'endommagement, mais qu'aucun modèle ne semble bien approprié pour décrire la fraction d'endommagement dans sa totalité. Nous avons alors choisi un autre affinement de type pseudo-Voigt, combinaison linéaire d'une gaussienne et d'une lorentzienne. Cet affinement est gouverné par la relation suivante :

$$y = a (g \text{ gauss}(1.41421 (x-p)/w) + (1-g) \text{ loren}((x-p)/w)) \quad [\text{II-1}]$$

avec : a : amplitude de la contribution.

g : paramètre gaussien de la contribution variant de 0 à 1 (si g = 0, la contribution est lorentzienne et si g = 1, la contribution est gaussienne).

p : position de la contribution.

w : largeur à mi-hauteur de la contribution.

Cette combinaison linéaire nous a permis, à n'importe quelle fluence d'obtenir des résultats très proches des résultats obtenus en diffraction X. Nous avons ainsi, sans réserve, pu associer les deux contributions observées à une contribution amorphe et une contribution cristalline. Cette méthode d'affinement est celle que nous avons adoptée lors de toutes nos analyses Raman.

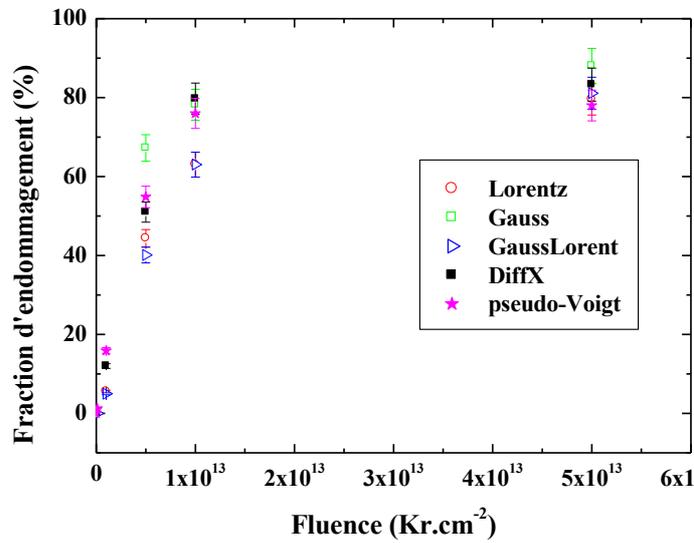


Figure II-4 : Fraction d'endommagement obtenue selon quatre méthodes d'affinements (gaussien, lorentzien, gaussien/lorentzien et pseudo-Voigt). Comparaison avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur la céramique frittée Nd<sub>0</sub>.

### III-Influence de l'orientation : Irradiation avec des ions Au

Cette irradiation, qui présente une forte perte d'énergie électronique, a été réalisée selon deux orientations particulières. Elle nous permet donc d'étudier l'endommagement en fonction de l'orientation cristalline.

La figure III-1 présente l'évolution du pic le plus intense du groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  dans la fluoroapatite en fonction de la fluence d'irradiation pour les deux orientations.

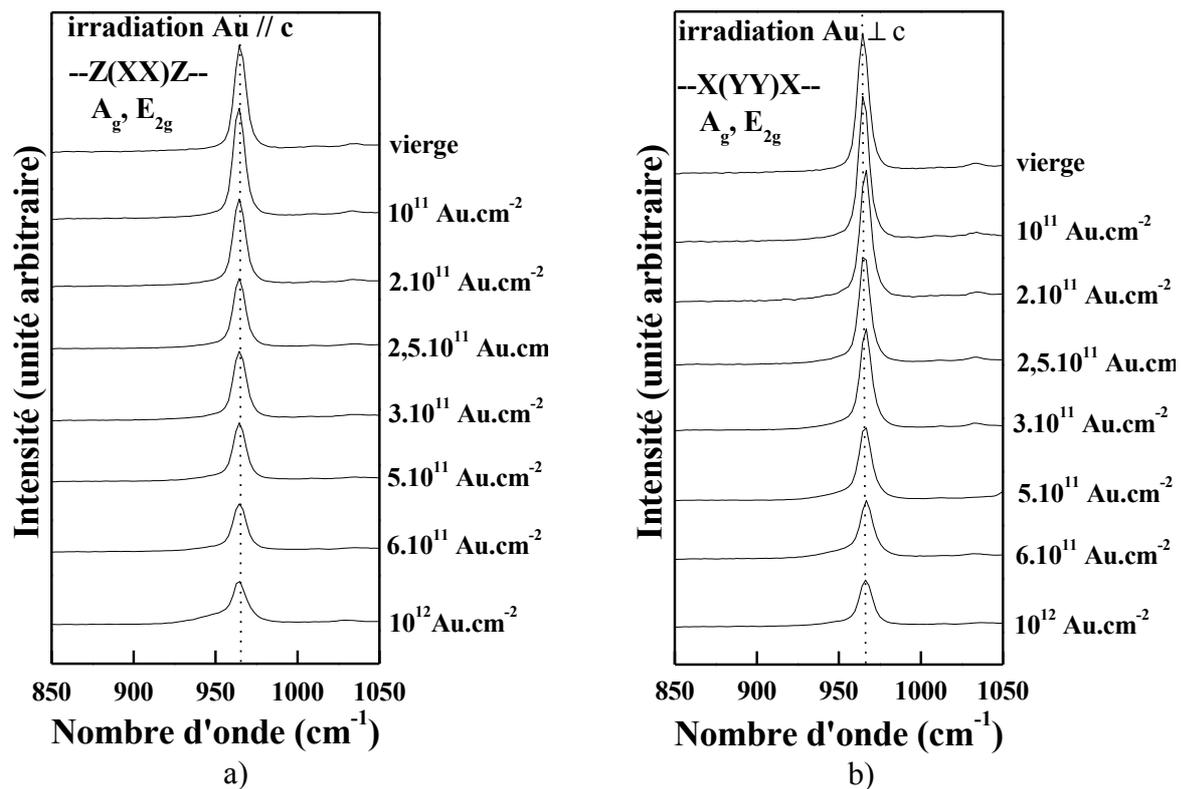


Figure III-1: Evolution des spectres Raman polarisé a) en configuration Z(XX)Z, d'un cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$  et b) en configuration X(YY)X, d'un cristal irradié perpendiculairement à  $\vec{c}$ , en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions Au.

Nous pouvons observer que l'intensité du pic Raman diminue avec la fluence d'irradiation et s'élargit quelle que soit l'orientation analysée. De plus, ces pics présentent un caractère légèrement asymétrique, qui semble le plus affirmé pour une fluence d'irradiation de  $10^{12}$   $\text{Au.cm}^{-2}$ , pour un échantillon irradié parallèlement à l'axe  $\vec{c}$ . Comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe II, nous avons supposé que ces pics présentaient deux contributions principales, l'une cristalline et l'autre amorphe et nous avons affiné ces deux contributions. Ceci a pu dans un premier temps, nous permettre de déterminer l'évolution des positions et des largeurs à mi-hauteur, en fonction de la fluence d'irradiation, pour les deux orientations. Nous avons ensuite pu étudier l'évolution de la fraction d'endommagement, toujours pour les deux orientations.

#### III-1-Position de la contribution cristalline

Nous pouvons observer sur la figure III-1 une légère fluctuation de la position de la contribution cristalline induite par l'irradiation. Ces positions ont été reportées dans la figure III-2. Nous pouvons

remarquer que ces légères variations sont plus importantes dans le cas d'une orientation perpendiculaire à  $\bar{c}$  que dans le cas d'une orientation parallèle à  $\bar{c}$ .

Ainsi, dans le cas d'une irradiation parallèle à  $\bar{c}$ , cette position, initialement à une valeur de  $965,0 \text{ cm}^{-1}$ , se décale vers les faibles nombres d'onde pour une irradiation de  $10^{11} \text{ Au.cm}^{-2}$  ( $964,3 \text{ cm}^{-1}$ ). Puis, elle augmente légèrement jusqu'à une valeur de  $964,8 \text{ cm}^{-1}$ .

Lors d'une irradiation perpendiculaire à  $\bar{c}$ , la position de la contribution cristalline, initialement à une valeur de  $964,8 \text{ cm}^{-1}$ , augmente jusqu'à une valeur de  $966,8 \text{ cm}^{-1}$ . Cette augmentation du nombre d'onde est reliée à une modification de l'effet du champ cristallin sur le groupement  $\text{PO}_4^{3-}$ . Notons qu'après irradiation, la position de cette contribution reste toujours supérieure à celle observée lors d'une irradiation parallèle à  $\bar{c}$ . Ceci est le résultat d'une anisotropie de la structure cristalline, que nous avons déjà mis en évidence dans la partie A de ce Chapitre.

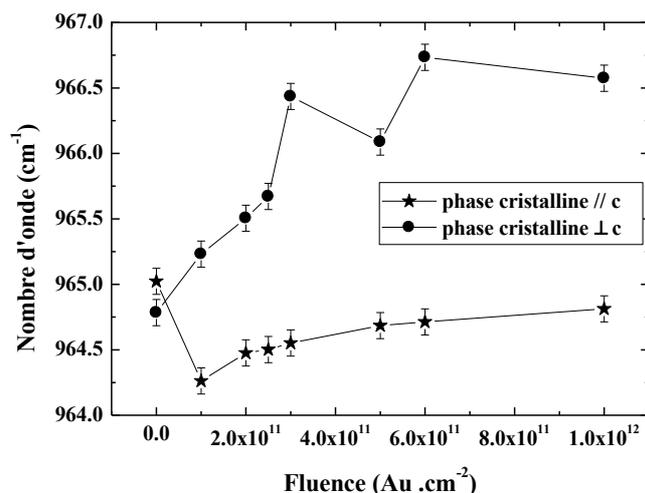


Figure III-2 : Variation des nombres d'onde en fonction de l'irradiation avec des ions Au, des contributions associées à la phase cristalline, d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$  et d'un cristal irradié perpendiculairement à  $\bar{c}$ . Les incertitudes sont données par le programme d'affinement.

### III-2-Position de la contribution amorphe

La figure III-3 nous renseigne sur l'évolution de la position des contributions amorphes pour les deux orientations. Après irradiation, les contributions amorphes se décalent vers les faibles nombres d'onde. Ainsi, à  $2,0 \times 10^{11} \text{ Au.cm}^{-2}$ , la diminution de la position est déjà conséquente, la position atteint une valeur de  $961,1 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'une irradiation parallèle à  $\bar{c}$  et de  $958,3 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'une irradiation perpendiculaire à  $\bar{c}$ . Ce décalage augmente avec la fluence d'irradiation et à  $10^{12} \text{ Au.cm}^{-2}$  ces positions se situent à une valeurs de  $956,3 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'une irradiation parallèle à  $\bar{c}$  et de  $949,8 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'une irradiation perpendiculaire à  $\bar{c}$ . Ce décalage vers les faibles nombres d'onde résulte d'une diminution de l'effet du champ cristallin sur le groupement  $\text{PO}_4^{3-}$ , avec l'augmentation de la fluence. En effet, la valeur de la position du groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  se rapproche de celle du groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  libre (tableau II-1).

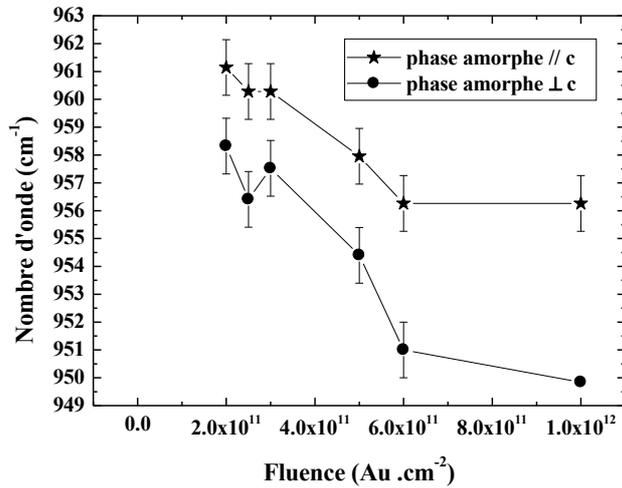


Figure III-3 : Variation des nombres d'onde en fonction de l'irradiation avec des ions Au, des contributions associées à la phase amorphe, d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$  et d'un cristal irradié perpendiculairement à  $\bar{c}$ . Les incertitudes sont données par le programme d'affinement.

### III-3-Largeur à mi-hauteur de la contribution cristalline

Dans les deux orientations (figure III-4), les valeurs des largeurs à mi-hauteur augmentent. L'augmentation de ces largeurs à mi-hauteur est le témoin de l'augmentation des contraintes dans la partie cristalline que nous avons pu mettre en évidence dans la partie A de ce Chapitre. Ces largeurs à mi-hauteur varient de 7,6 cm<sup>-1</sup> à 8,0 cm<sup>-1</sup> dans le cas d'une irradiation parallèle à  $\bar{c}$  et de 7,4 cm<sup>-1</sup> à 9,3 cm<sup>-1</sup> dans le cas d'une irradiation perpendiculaire à  $\bar{c}$ . Là aussi, la différence de comportement est le résultat de l'anisotropie cristalline. Les valeurs de ces largeurs à mi-hauteur peuvent paraître importantes, mais il n'en est rien comparé aux valeurs obtenues sur les contributions amorphes (figure III-5). On peut donc affirmer qu'il s'agit donc toujours d'une même contribution, proche de la contribution cristalline d'un échantillon vierge, quelle que soit la fluence d'irradiation.

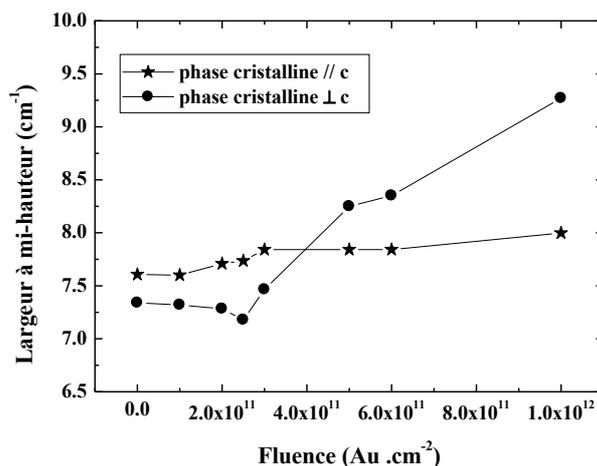


Figure III-4 : Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'irradiation avec des ions Au, des contributions associées à la phase cristalline, d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$  et d'un cristal irradié perpendiculairement à  $\bar{c}$ .

### III-4-Largeur à mi-hauteur de la contribution amorphe

Les largeurs à mi-hauteur obtenues lors des affinements sur les contributions amorphes sont nettement plus importantes que les précédentes. La distribution des environnements des champs

cristallins vus par les groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  entraîne une dispersion des valeurs des modes de vibration responsables de l'élargissement des contributions attribuées à l'amorphe. A  $2.10^{11} \text{ Au.cm}^{-2}$ , ces largeurs atteignent une valeur de  $30,7 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'un échantillon irradié parallèlement à l'axe  $\bar{c}$  et de  $33,5 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas d'un échantillon irradié perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$ . Notons de plus que les valeurs enregistrées sur les échantillons irradiés perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$  sont toujours plus importantes que celles enregistrées sur des échantillons irradiés parallèlement à l'axe  $\bar{c}$ . Néanmoins, l'évolution de ces largeurs à mi-hauteur est pratiquement similaire.

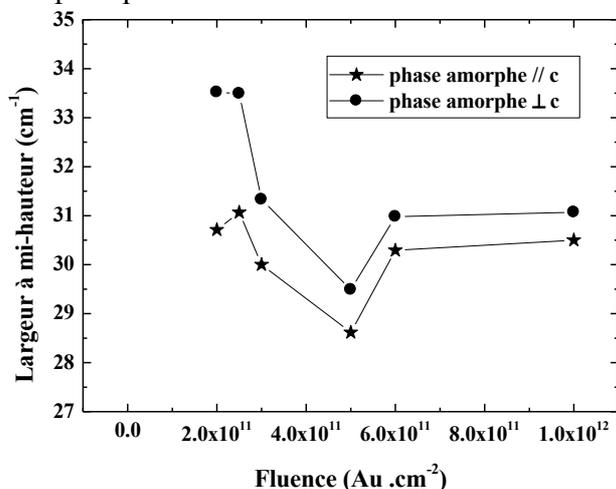


Figure III-5 : Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'irradiation avec des ions Au, des contributions associées à la phase amorphe, d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$  et d'un cristal irradié perpendiculairement à  $\bar{c}$ .

### III-5-Fraction d'endommagement

L'analyse de l'ensemble des affinements nous a aussi permis d'étudier les évolutions des fractions d'endommagement sur les monocristaux, via l'analyse des rapports des intensités intégrées des contributions amorphes et cristallines (figure III-6). Remarquons dans un premier temps que la fraction amorphe augmente avec la fluence, mais elle n'atteint jamais 100 % : elle sature autour de 30 % dans le cas d'une irradiation parallèle à  $\bar{c}$  et autour de 24 % dans le cas d'une irradiation perpendiculaire à  $\bar{c}$ . Ce phénomène de saturation peut être attribué à un phénomène de recristallisation, qui augmente avec la fluence d'irradiation. Ainsi, aux fortes fluences, l'énergie déposée est telle qu'elle peut engendrer une forte recristallisation. Remarquons que pour toutes les fluences considérées, la fraction d'endommagement est plus faible dans le cas d'une irradiation parallèle à  $\bar{c}$ . Il semble donc y avoir un effet de l'orientation sur l'endommagement. Ces constatations sont bien en accord avec les observations réalisées par Paul et al. [5], qui ont mis en évidence un effet de l'orientation cristalline sur le diamètre des traces latentes observées par microscopie électronique en transmission. Ces traces latentes orientées parallèlement à l'axe  $\bar{c}$  ont des diamètres plus importants que celles orientées perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$ .

Contrairement à l'irradiation avec des ions I et Kr, qui va faire l'objet du prochain paragraphe, ces fractions d'endommagement n'ont pu faire l'objet d'un affinement selon une loi de Poisson ou une loi à impacts multiples. L'allure des courbes dépend des phénomènes de recristallisation, qui ne sont pas pris en compte dans ces différentes lois.

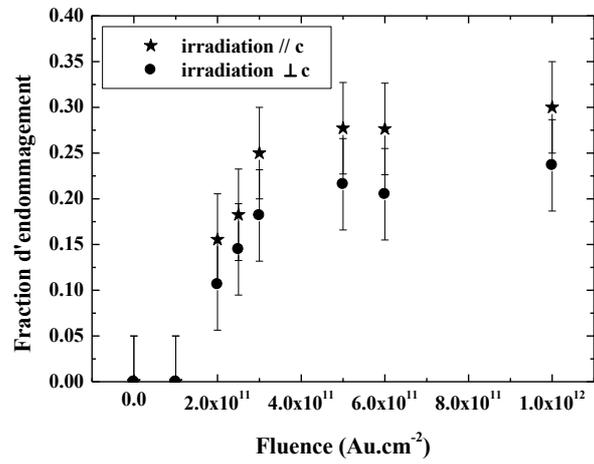


Figure III-6 : Fraction d'endommagement a) irradiation parallèle à  $\vec{c}$  et b) irradiation perpendiculaire à  $\vec{c}$ . Les incertitudes sont données par le programme d'affinement.

## IV-Influence de la perte d'énergie électronique

### IV-1-Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions I et Kr

Ces deux irradiations vont nous permettre d'étudier l'influence de la perte d'énergie électronique sur les nombres d'onde, les largeurs à mi-hauteur des contributions cristallines et amorphes et sur la fraction d'endommagement.

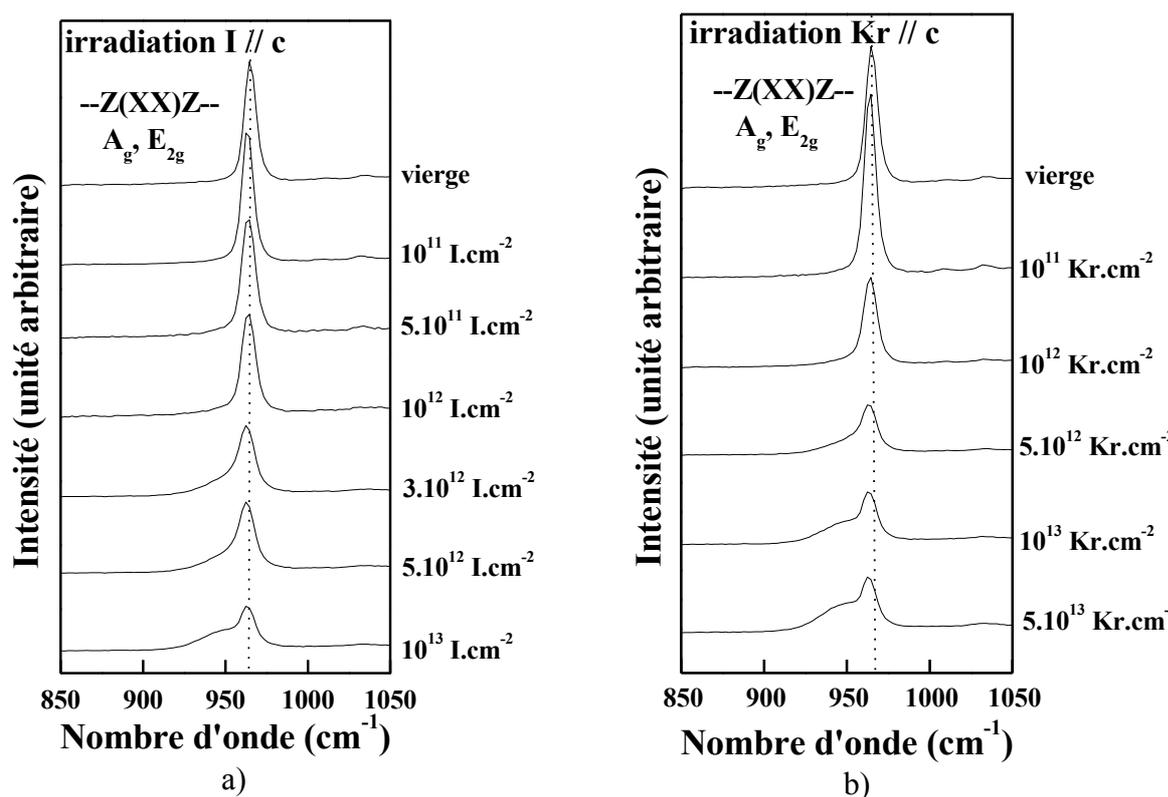


Figure IV-1: Evolution des spectres Raman polarisé en configuration  $X(YY)X$ , d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$ , en fonction de la fluence d'irradiation a) avec des ions I et b) avec des ions Kr.

La figure IV-1 représente l'évolution des pics Raman en fonction de la fluence d'irradiation dans le cas d'une irradiation avec des ions I (figure IV-1a) et dans le cas d'une irradiation avec des ions Kr (figure IV-1b).

Comme lors des irradiations avec des ions Au, nous observons qu'après irradiation, l'intensité du pic Raman associé au groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  diminue et s'élargit. Mais dans le cas présent, nous pouvons observer un caractère asymétrique beaucoup plus prononcé aux fortes fluences. Il apparaît clairement à partir d'une fluence de  $10^{13}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  deux contributions principales. Nous avons à nouveau affiné ces pics en deux contributions (cristallines et amorphes).

#### IV-1-1-Position de la contribution cristalline

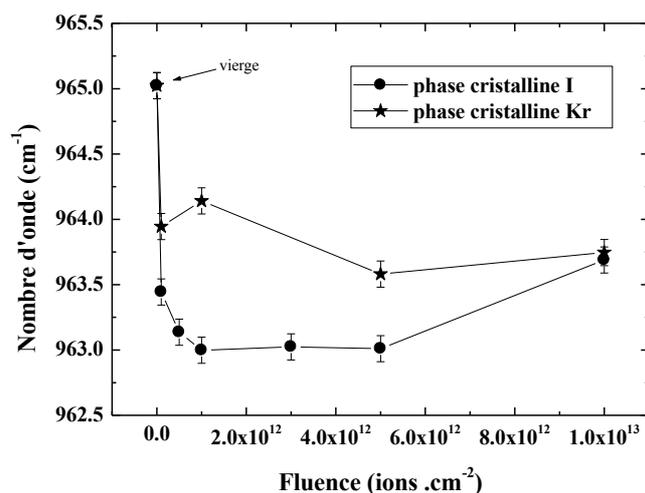


Figure IV-2 : Variation des nombres d'onde des contributions associées à la phase cristalline d'un cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$ , en fonction de la fluence d'irradiation pour une irradiation avec des ions I avec des ions Kr. Les incertitudes sont données par le programme d'affinement.

Comme dans le cas de l'irradiation avec des ions Au toujours pour une irradiation parallèle à  $\vec{c}$ , nous observons après irradiation un décalage de la contribution cristalline vers les faibles nombres d'onde (figures IV-1 et IV-2). Ces valeurs atteignent un minimum de  $963,0 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de l'I et de  $963,6 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas du Kr. Elles sont plus faibles que dans le cas de l'irradiation avec des ions Au ( $964,3 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette contribution subit l'effet des contraintes résiduelles induites par l'irradiation. A une fluence de  $10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$ , surtout dans le cas de l'irradiation avec des ions I, la valeur du nombre d'onde de cette contribution augmente à nouveau. C'est le signe, comme nous l'avons observé lors de notre analyse par diffraction X, d'une recristallisation et/ou d'une relaxation des contraintes résiduelles dans l'amorphe, la contribution finale se repositionnant vers la position de l'échantillon vierge. Si les décalages observés sont plus importants que lors d'une irradiation avec des ions Au, cela est probablement dû à une relaxation des contraintes, plus importante dans le cas de l'Au, induite par les phénomènes de recristallisation.

#### IV-1-2-Position de la contribution amorphe

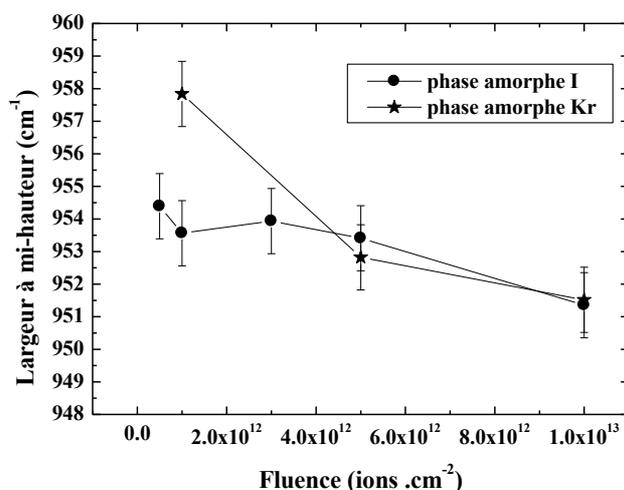


Figure IV-3 : Variation des nombres d'onde des contributions associées à la phase amorphe d'un cristal irradié parallèlement à  $\vec{c}$ , en fonction de la fluence d'irradiation pour une irradiation avec des ions I avec des ions Kr. Les incertitudes sont données par le programme d'affinement.

De manière analogue à ce que nous avons observé dans le cas de l'irradiation avec des ions Au, les contributions amorphes se décalent vers les faibles nombres d'onde avec l'augmentation de la fluence d'irradiation. Ce phénomène résulte de la diminution de l'effet de l'environnement cristallin sur le groupement  $\text{PO}_4^{3-}$ . Les valeurs du nombre d'onde atteignent un minimum de  $951,4 \text{ cm}^{-1}$  lors d'une irradiation avec des ions I et  $951,5 \text{ cm}^{-1}$  lors d'une irradiation avec des ions Kr. Il est supérieur à celui obtenu lors d'une irradiation avec des ions Au ( $949,8 \text{ cm}^{-1}$ ).

### VI-1-3-Largeur à mi-hauteur de la contribution cristalline

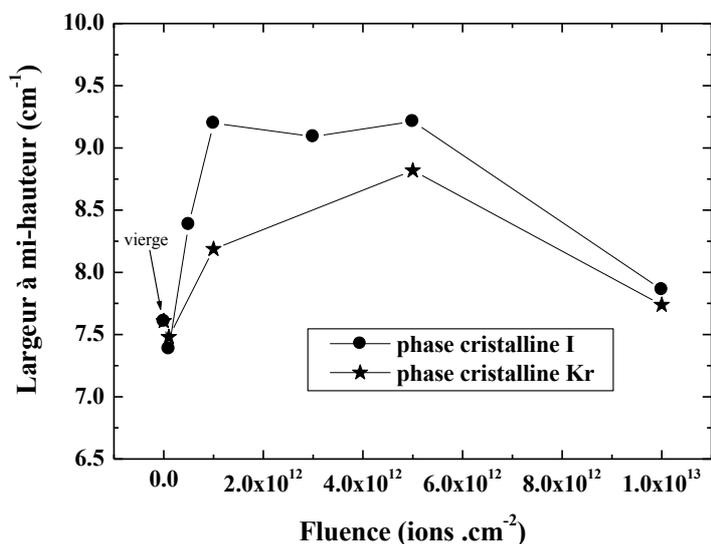


Figure IV-4 : Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'irradiation, des contributions associées à la phase cristalline d'un cristal irradié parallèlement à  $\bar{c}$ , pour une irradiation avec des ions I et avec des ions Kr.

A une fluence de  $10^{11} \text{ ions.cm}^{-2}$ , la largeur à mi-hauteur, déterminée lors des deux irradiations, est inférieure à celle d'un échantillon vierge. Il y a une plus petite dispersion de des nombres d'onde due à la relaxation des contraintes résiduelles initiales lors d'une faible irradiation. La largeur à mi-hauteur des contributions augmente ensuite avec la fluence due à l'apparition des contraintes induites par l'irradiation. Puis, cette largeur à mi-hauteur retrouve à une fluence de  $10^{13} \text{ ions.cm}^{-2}$  une valeur proche de celle déterminée sur un échantillon vierge, ce qui est le signe d'un phénomène de recristallisation et/ou de relaxation des contraintes, amenant le système dans un état très bien cristallisé.

### IV-1-4-Largeur à mi-hauteur de la contribution amorphe

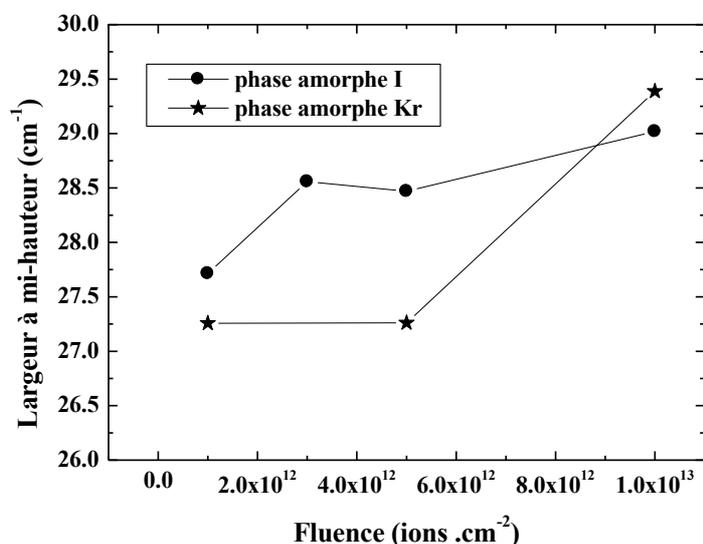


Figure IV-5 : Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de l'irradiation, des contributions associées à la phase amorphe d'un cristal irradié parallèlement

à  $\bar{c}$ , pour une irradiation avec des ions I et avec des ions Kr.

L'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la contribution amorphe avec la fluence d'irradiation suit l'augmentation de la fraction d'endommagement (figure IV-6), en accord avec l'augmentation de la distribution des distances du groupement  $\text{PO}_4^3$ , induite par le désordre local.

#### IV-1-5-Fraction d'endommagement

Nous avons également déterminé pour les deux irradiations l'évolution de la fraction d'endommagement  $F_d$ . Comme dans le cas de l'irradiation avec des ions Au, nous n'observons pas d'amorphisation totale des monocristaux. Cette fois, les phénomènes de recristallisation semblent moins prononcés, car la fraction d'endommagement sature autour de 70 %. A une fluence de  $10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup>, le pourcentage de phase amorphe est de 21 % dans le cas de l'irradiation avec des ions Kr et de 39 % dans le cas de l'irradiation avec des ions I. Le pourcentage de phase amorphe augmente donc avec la fluence d'irradiation, du moins avant d'atteindre le palier de saturation. De même, l'endommagement à une fluence de  $5.10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup> est plus important dans le cas d'une irradiation avec des ions Au (28 %) que dans le cas d'une irradiation avec des ions I (18 %). Avant le palier de saturation, la fraction d'endommagement augmente donc avec la perte d'énergie électronique. A plus hautes fluences, il s'agit de la fraction de recristallisation qui augmente avec la perte d'énergie électronique et contrôle le niveau de saturation.

Pour trouver une loi régissant l'amorphisation, nous avons tracé (figure IV-6) l'évolution de la fraction d'endommagement en fonction de la fluence d'irradiation. Cette fraction d'endommagement  $F_d$  a ensuite été affinée suivant deux modèles. Le premier modèle est le modèle de Poisson "adapté" que nous avons défini (paragraphe II, Chapitre I). Si la fraction d'endommagement déterminée expérimentalement suit cette loi, l'endommagement se fait dès le premier impact d'un ion. Ce modèle est appelé « *modèle de simple impact* » : un seul impact est nécessaire pour amorphiser la structure. Le deuxième modèle est un « *modèle de double impact* » : deux impacts successifs sont nécessaires pour amorphiser la structure. Les résultats de nos affinements sont présentés dans le tableau IV-1. Ils indiquent qu'un modèle de simple impact donne des résultats plus satisfaisant qu'un modèle de double impact. Le facteur d'accord  $\chi^2$  est nettement meilleur dans le cas d'un modèle de simple impact.

Ces affinements nous permettent de déterminer le taux de dommage maximum (B), ainsi que les sections efficaces d'amorphisation (A). Ces sections efficaces d'amorphisation nous permettent de calculer le rayon effectif d'amorphisation. Ce rayon est de 5,0 nm dans le cas d'une irradiation avec des ions I et de 3,2 nm dans le cas d'une irradiation avec des ions Kr. Cela montre que le rayon effectif d'amorphisation augmente avec la perte d'énergie électronique. Notons que les valeurs des sections efficaces d'amorphisation et donc des rayons des traces latentes peuvent être surestimés à cause du phénomène de recristallisation qui n'est pas pris en compte par les modèles d'affinement. Néanmoins, nous montrons que les rayons des traces latentes augmentent avec la perte d'énergie électronique. Notons enfin, que ce rayon dans le cas d'une irradiation avec des ions Kr est inférieur à celui déterminé par Villa [cxxxii] et Rebetez [cxxxiii] pour une même perte d'énergie électronique (tableau IV-1, Chapitre I). Ces différences sont probablement dues au fait que l'analyse par RBS-canalisation n'est pas seulement sensible aux effets d'amorphisation mais aussi aux effets de désordre du réseau.

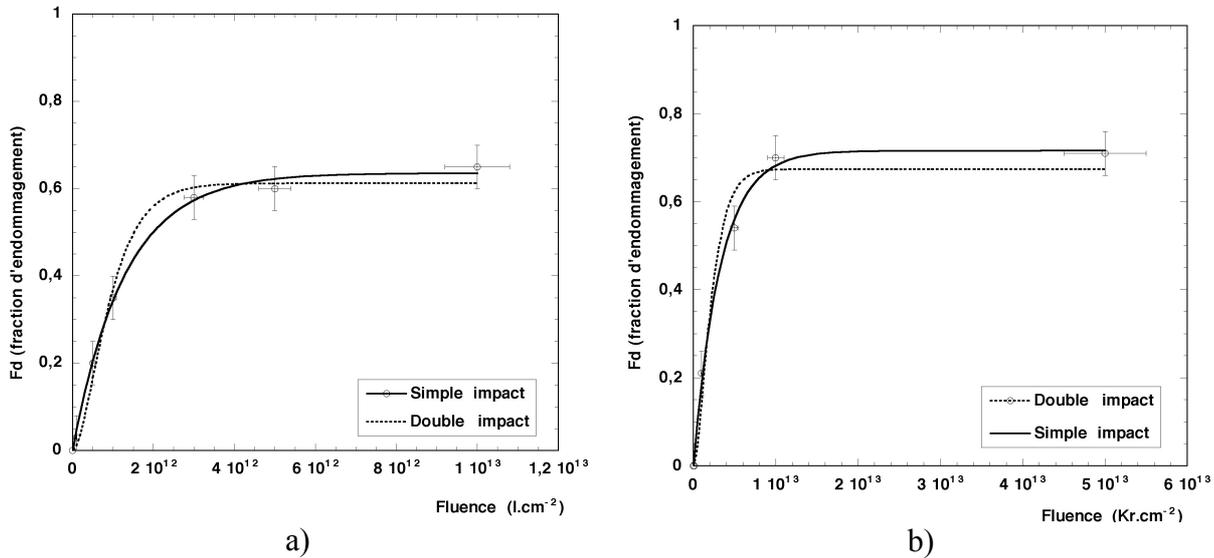


Figure IV-6 : Fraction d'endommagement et affinement selon un modèle de simple ou de double impact. a) irradiation avec des ions I et b) irradiation avec des ions Kr.

Irradiation	Iode		Krypton	
	Simple impact	Double impact	Simple impact	Double impact
	$F_d = B(1 - e^{-A\phi})$	$F_d = B(1 - (1 + A\phi) e^{-A\phi})$	$F_d = B(1 - e^{-A\phi})$	$F_d = B(1 - (1 + A\phi) e^{-A\phi})$
$A = \pi R_c^2$ (cm <sup>2</sup> )	$7,7 \pm 0,5 \cdot 10^{-13}$	$20,4 \pm 1,6 \cdot 10^{-13}$	$3,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-13}$	$8,5 \pm 2,0 \cdot 10^{-13}$
$R_c$ (nm)	$5,0 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,6$
<b>B</b> (taux max. de dommages)	$0,64 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,02$	$0,71 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,04$
$\chi^2$	0,001	0,004	0,002	0,014

Tableau IV-1 : Résultat des affinements selon un modèle de simple ou de double impact pour une irradiation avec des ions I et avec des ions Kr.

## IV-2-Simulation des reculs $\alpha$ : Irradiation avec des ions C

Cette étude, comme la précédente, a été réalisée sur des monocristaux irradiés selon l'axe  $\bar{c}$ . Mais, dans ce cas l'endommagement principal ne peut-être dû qu'à des cascades de collisions nucléaires, la perte d'énergie électronique étant inférieure au seuil de création de traces (figure III-5, partie B, Chapitre II). Nous allons ainsi pouvoir étudier l'endommagement induit uniquement par cascades de collisions nucléaires.

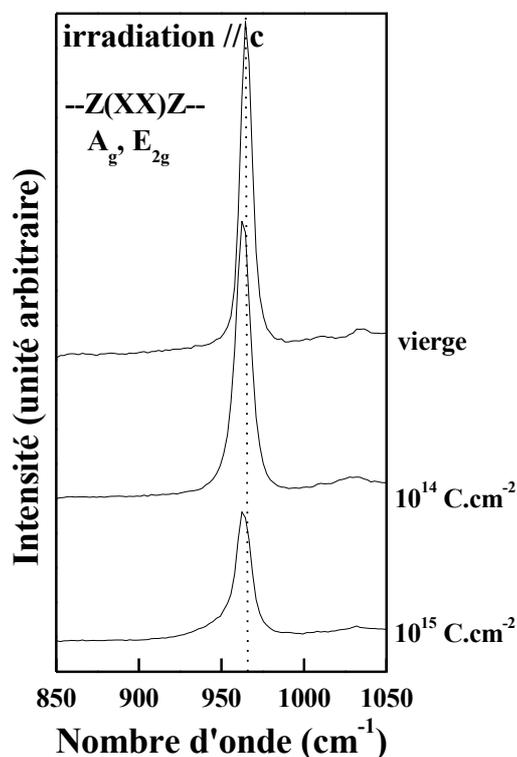


Figure IV-7 : Evolution des spectres Raman polarisé en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions C. Directions de réflexions Z(XX)Z d'un cristal irradié parallèlement à l'axe  $\vec{c}$ .

Les fluences concernées par cette étude sont bien plus importantes que celles analysées lors des trois premières irradiations (avec des ions Au, I et Kr). Néanmoins, à de telles fluences, le caractère asymétrique reste bien moins prononcé que dans le cas des irradiations avec des ions I et Kr.

	Contribution cristalline		Contribution amorphe		
	Position (cm <sup>-1</sup> )	Largeur à mi-hauteur (cm <sup>-1</sup> )	Position (cm <sup>-1</sup> )	Largeur à mi-hauteur (cm <sup>-1</sup> )	Fraction d'endommagement (%)
vierge	965,0 (1)	7,6	-	-	-
10 <sup>14</sup> C.cm <sup>-2</sup>	963,2 (1)	9,8	950 (1)	8,9	3 (5)
10 <sup>15</sup> C.cm <sup>-2</sup>	963,5 (1)	9,6	949 (1)	24,4	22 (5)

Tableau IV-2 : Position, largeur à mi-hauteur et fraction d'endommagement, lors d'une irradiation avec des ions C, pour un cristal irradié parallèlement à l'axe  $\vec{c}$ .

Après irradiation, la contribution cristalline se trouve à des valeurs plus faibles du nombre d'onde et avec une largeur à mi-hauteur plus importante que celle d'un échantillon vierge. Néanmoins, entre 10<sup>14</sup> C.cm<sup>-2</sup> et 10<sup>15</sup> C.cm<sup>-2</sup>, il semble y avoir un début de relaxation des contraintes, la contribution cristalline semble mieux cristallisée.

La contribution amorphe se décale vers les faibles nombres d'onde et sa largeur à mi-hauteur augmente ce qui résulte comme dans les cas précédents d'une diminution de l'effet du champ cristallin sur le groupement PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Enfin, les fractions d'endommagement sont faibles pour des fluences très importantes. Cela montre que l'endommagement induit par cascades de collisions nucléaires est plus faible que celui induit par pertes d'énergie électronique. Cette constatation va toujours dans le sens d'une augmentation de l'endommagement

avec la perte d'énergie électronique.

# V-Discussion

Lors de cette analyse par micro-spectrométrie Raman, nous avons pu mettre en évidence l'influence de l'orientation et de la perte d'énergie sur les processus d'endommagement et de recristallisation. Nos conclusions se résument en trois points essentiels :

- 1- Endommagement créé par irradiation des ions lourds : l'endommagement créé est plus important lors d'une irradiation parallèle à l'axe  $\bar{c}$  que lors d'une irradiation perpendiculaire à l'axe  $\bar{c}$ . Cette étude confirme les travaux réalisés en microscopie électronique en transmission par Paul [5], qui a montré que les traces latentes engendrées par irradiation ont un diamètre plus important lorsqu'elles sont orientées parallèlement à l'axe  $\bar{c}$  que lorsqu'elles sont orientées perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$ . Cet endommagement est aussi plus important, du moins avant que les effets de recristallisation ne soient trop importants, lors d'une irradiation avec des ions Au et moins important lors d'une irradiation avec des ions C. L'endommagement créé par les ions lourds est donc *influencé par l'orientation cristalline et augmente avec la perte d'énergie électronique*.
- 2- Modèle d'endommagement créé par les ions lourds : le *modèle d'endommagement* est un modèle de *simple impact*, ce qui n'est pas forcément le cas dans toutes les céramiques frittées (Chapitre IV).
- 3- Phénomène de recristallisation et/ou de relaxation des contraintes dans l'amorphe : ce phénomène a déjà été observé lors de l'étude des déformations (partie A de ce Chapitre) aux fortes fluences d'irradiation. Ce phénomène de recristallisation et/ou de relaxation des contraintes se produit pour des fluences décroissantes et de manière moins importante, lorsqu'on passe de l'irradiation avec des ions Au à l'irradiation avec des ions I, puis à l'irradiation avec des ions Kr et enfin à l'irradiation avec des ions C. Ce phénomène *augmente donc avec la perte d'énergie électronique et avec la fluence d'irradiation*.

Ce chapitre nous a permis de caractériser l'endommagement sur des monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango. Nous allons pouvoir maintenant aborder le chapitre suivant consacré à l'étude de l'endommagement des céramiques frittées de fluoroapatite, qui nous permettra d'analyser l'influence de la composition et de la perte d'énergie électronique sur l'endommagement.

[<sup>1</sup>] R.A. Young, P.E. Mackie, R.B. von Dreele, 1977, "Application of the Pattern-Fitting Structure-Refinement Method to X-ray Powder Diffractometer Patterns", *J. App. Cryst.* **10**, PP. 262-269.

[<sup>1</sup>] W.T. Lee, M.T. Dove, E.K.H. Salje, 2000, "Surface relaxations in hydroxyapatite", *J.Phys : Condens. Matter* **12**, PP. 9829-9841.

[<sup>1</sup>] Hj. Matzke, L.M. Wang, 1996, "High-resolution transmission electron microscopy of ion irradiated uranium oxide", *J. Nucl. Mater.* **231**, PP. 155-158.

[<sup>1</sup>] J. M. Costantini, F. Ravel, F. Brisard, M. Caput, C. Cluzeau, 1993, "Structural modifications of yttrium iron garnet after high-energy heavy ion irradiations", *Nucl. Inst. Meth.* **B 80-81**, PP. 1249-1254.

[<sup>1</sup>] T. A. Paul, P. G. Fitzgerald, 1992, "Transmission microscopic investigation of fission tracks in fluorapatite", *American Mineralogist* **77**, PP. 336-344.

[<sup>1</sup>] C. Meegoda, C.E. Bonner, G. Loutts, S. Stefanos, G.E. Miller, 1999, "Raman spectroscopic study of barium fluoroapatite", *Journal of luminescence* **81**, PP. 101-109.

[<sup>1</sup>] W. Griffith, 1969, *Nature (Landon)* **224**, PP. 264.

[<sup>1</sup>] L. Kravitz, J. Kingsley, E. Elkin, 1968, "Raman and Infrared Studies of Coupled (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> Vibrations", *J. Chem. Phys* **49**, PP. 4600.

[<sup>1</sup>] F. Villa, M. Grivet, M. Rebetez, C. Dubois, A. Chambaudet, 1999, "Damage morphology of Kr ion tracks in apatite: dependence on dE/dx", *Radiation Measurements* **31**, PP. 65-70.

[<sup>1</sup>] R. Tisserand, M. Rebetez, M. Grivet, S. Bouffard, A. Benyagoub, F. Levesque, J. Carpéna, 2004, "Comparative amorphization quantification of two apatitic materials irradiated with heavy ions using XRD and RBS results," *Nucl. Instr. Meth. B* **215**, PP. 129-136.

# Chapitre IV : Etude de l'endommagement des céramiques frittées de fluoroapatite

Dans le Chapitre III, nous avons étudié l'influence de l'orientation cristalline et de la perte d'énergie électronique sur l'endommagement des monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango, de formule chimique approchée  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ .

Cependant, dans le cadre du stockage des radionucléides, des céramiques frittées adaptées à chacune des catégories de radionucléides issus de la séparation poussée doivent être élaborées. Les études des apatites naturelles, que nous avons recensées dans le Chapitre II, ont montré que l'analogue synthétique des apatites naturelles présentant les meilleures propriétés pour être utilisé comme matrice de conditionnement des actinides a pour formulation chimique  $\text{Ca}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{SiO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}\text{F}_2$  avec  $x = 1$  et Nd simulant les actinides mineurs trivalents. Néanmoins, d'un point de vue fondamental, il est intéressant d'étudier l'influence de la double substitution néodyme-silicate sur les phénomènes d'endommagement et éventuellement de recristallisation des fluoroapatites, en faisant varier  $x$ .

Pour cela, nous avons dans un premier temps observé par microscopie électronique l'influence de la perte d'énergie électronique, de la double substitution et de l'irradiation sous faisceau électronique, sur les traces latentes créées par les ions lourds. Cette étude fera l'objet de la partie A de ce Chapitre.

La partie B sera consacrée à l'étude par diffraction des rayons X de l'influence de la perte d'énergie électronique et de la double substitution sur les déformations et la fraction d'endommagement.

Enfin, cette étude sera complétée par une analyse en micro-spectrométrie Raman, fondée principalement sur l'étude du groupement  $\text{PO}_4^{3-}$ , qui fera l'objet de la partie C.

# Partie A : Etude par microscopie électronique en transmission

# I-Echantillons analysés

Nous avons choisi d'étudier avec cette technique les deux compositions extrêmes de la solution solide (tableau I-1) : l'apatite complètement phosphatée ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ) nommée  $\text{Nd}_0$  et l'apatite complètement silicatée ou britholite ( $\text{Ca}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ ) nommée  $\text{Nd}_6$ . Les ions choisis présentent, tous les trois, une perte d'énergie électronique différente (tableau III-1 et III-2, partie B, Chapitre II) mais supérieure au seuil de création de traces latentes. Il s'agit des ions Kr et Xe, qui simulent les produits de fission de masse faible et forte respectivement, et des ions Pb, qui permettent d'étudier l'endommagement créé par un ion présentant une forte perte d'énergie électronique.

Enfin, deux fluences ont été choisies :  $10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup> et  $10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup>. L'irradiation se faisant de manière aléatoire, nous pouvons calculer la distance moyenne entre les traces latentes pour ces deux fluences. Soit  $\langle d \rangle$  cette distance moyenne et  $\Phi$  la fluence d'irradiation :

$$\langle d \rangle = \sqrt{\frac{1}{\Phi}} \quad [\text{I-1}]$$

$$\Rightarrow \langle d \rangle = 32 \text{ nm, pour } 10^{11} \text{ ions.cm}^{-2}$$

$$\Rightarrow \langle d \rangle = 10 \text{ nm, pour } 10^{12} \text{ ions.cm}^{-2}.$$

La fluence  $10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup> va nous permettre d'observer des traces latentes distantes d'en moyenne 32 nm. Ces traces ayant un diamètre de l'ordre de quelques nanomètres, cette fluence va nous donner la possibilité de faire des observations sans qu'il y ait recouvrement des traces. La fluence  $10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup> nous permet de mettre en évidence le phénomène de recouvrement des traces latentes, avec des traces distantes d'en moyenne 10 nm.

Irradiation	Fluence (ions.cm <sup>-2</sup> )	$\text{Nd}_0$	$\text{Nd}_6$
$^{86}\text{Kr}^{21+}$ (70 MeV)	$10^{11}$	X	X
	$10^{12}$	X	X
$^{129}\text{Xe}^{23+}$ (91 MeV)	$10^{11}$	X	X
$^{208}\text{Pb}^{55+}$ (1000 MeV)	$10^{11}$	X	X

Tableau I-1 : Echantillons analysés en microscopie électronique en transmission (repérés par une croix).

Cette étude va donc nous donner la possibilité d'observer l'influence de la double substitution néodyme-silicate sur les traces latentes créées par une même irradiation, mais aussi d'observer l'influence de la perte d'énergie électronique pour une même composition sur la création de ces traces. Enfin, l'impact du faisceau électronique sur ces deux compositions sera analysé.

# II-Protocole expérimental

## II-1-Contraintes expérimentales

L'observation de traces latentes dans la fluoroapatite par MET est un exercice qui présente de nombreuses difficultés, dues notamment à un phénomène de recristallisation des traces latentes sous le faisceau électronique.

Pour dissocier les effets de température des effets d'irradiation électronique sur ce phénomène, nous avons fait des observations à basses températures (90 K). Malheureusement, les vibrations induites au niveau de l'objet par l'évaporation de l'azote liquide limitent l'obtention d'images de bonne résolution. Autrement dit, nous n'avons pas pu attribuer ce phénomène de recristallisation à un recuit thermique ou à un recuit sous irradiation électronique.

Le flux d'électrons qui arrive sur les zones cristallisées observées est variable selon que l'on travaille en mode diffraction ou en mode image haute résolution. Nous avons donc pu faire des comparaisons relatives des cinétiques de recristallisation sur différents échantillons, mais nous n'avons pas pu quantifier ces cinétiques avec précision.

Enfin, pour s'affranchir des problèmes de recristallisation lors des mesures des diamètres des traces, les clichés permettant ces mesures ont été pris dès le début de nos observations sans orienter au préalable les cristallites en mode diffraction. Nous n'avons donc pas pu faire d'étude précise en fonction de l'orientation cristallographique des cristallites.

## II-2-Mode opératoire

Rappelons que les grilles de microscopie en cuivre, recouvertes d'une membrane de carbone, ont été préparées avant l'irradiation puis disposées dans un support spécialement conçu pour être irradiées perpendiculairement au faisceau d'ions. Les observations ont ensuite été réalisées dans le plan perpendiculaire à la direction d'irradiation, c'est-à-dire à un angle de tilt de 0°.

Lors de l'analyse des clichés enregistrés au cours de ces observations, nous avons, dans un premier temps, vérifié pour chaque échantillon les fluences d'irradiation. Ainsi, chaque ion créant une trace latente, le décompte des traces dans une surface de l'ordre de  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  nous a permis de déterminer statistiquement la fluence d'irradiation effective. Nous avons fait une moyenne de la fluence à partir de 5 photos prises sur 5 cristaux différents. Ensuite, nous avons déterminé le diamètre moyen des traces latentes observées. Cette moyenne a été réalisée sur une cinquantaine de diamètres de traces provenant des 5 photos. Enfin, le phénomène de recristallisation a été étudié lorsque le cristal se présentait avec une orientation cristallographique proche d'une direction adaptée (exemple : [100], [001]...) à des observations en mode haute résolution.

### III-Influence de la perte d'énergie électronique: Nd<sub>6</sub>

La composition Nd<sub>6</sub> étant moins sensible au phénomène de recristallisation que la composition Nd<sub>0</sub>, nous avons choisi de commencer notre étude par cette composition.

#### III-1-Composition Nd<sub>6</sub> irradiée 10<sup>11</sup> Kr.cm<sup>-2</sup>

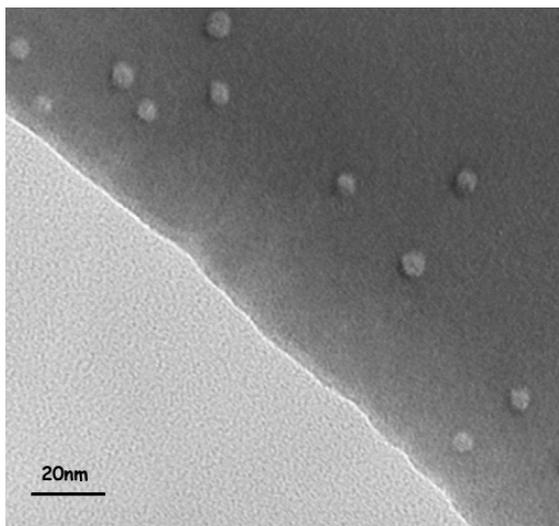


Figure III-1 : Zone enregistrée sur un échantillon Nd<sub>6</sub> irradié à une fluence de 10<sup>11</sup> Kr.cm<sup>-2</sup> et observé à un angle de tilt de 0°.

##### III-1-1-Détermination de la fluence d'irradiation

Nous avons effectué le comptage des traces sur les photos de microscopie électronique. La fluence moyenne obtenue est de  $1,0 \cdot 10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup> avec un écart-type de  $5 \cdot 10^9$  ions.cm<sup>-2</sup>. Ce résultat permet de considérer que nos observations sont en très bon accord avec la fluence attendue.

##### III-1-2-Morphologie de la trace

Les traces, que nous avons observées dans le plan perpendiculaire à la direction d'irradiation, sont rondes (figure III-1). De plus, en comparant le contraste de ces traces avec celui observé au niveau de la membrane de carbone amorphe (figure III-2), on peut analyser le cœur des traces et estimer leur état d'amorphisation. Dans ce cas, nous pouvons affirmer que le cœur des traces est amorphe puisque le contraste observé y est similaire à celui de la membrane amorphe. De plus, les transformées de Fourier calculées à l'intérieur (TF<sub>1</sub>) et à l'extérieur (TF<sub>2</sub>) de ces traces (figure III-2) confortent cette interprétation.

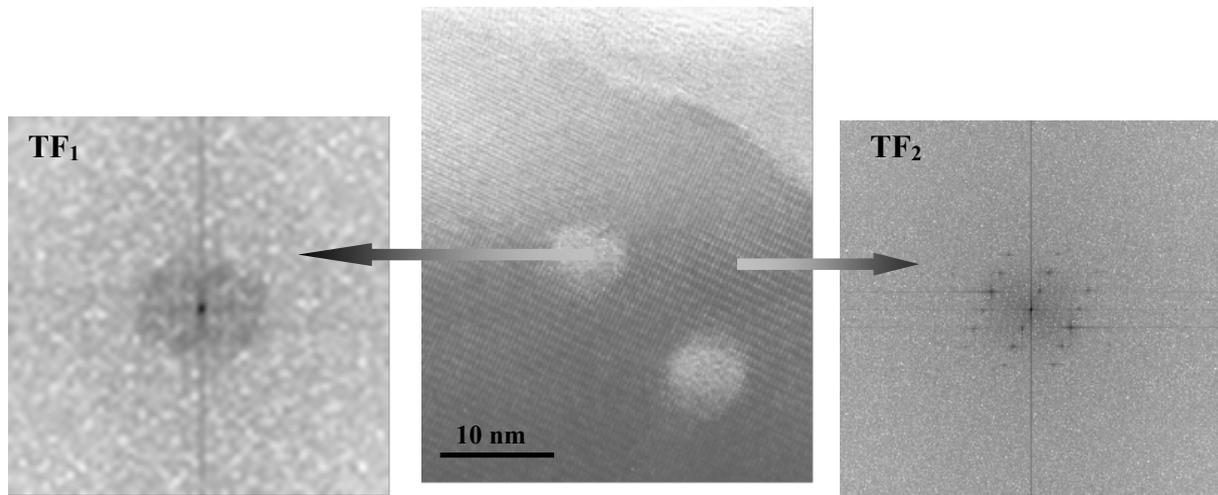


Figure III-2 : Traces amorphes observées dans un échantillon  $\text{Nd}_6$  irradié à une fluence de  $10^{11} \text{ Kr.cm}^{-2}$  et observé à un angle de tilt de  $0^\circ$ , ainsi que les transformées de Fourier calculées à l'intérieur et à l'extérieur des traces latentes.

Le fait qu'à une fluence de  $10^{11} \text{ ions.cm}^{-2}$ , donc en l'absence de recouvrement, nous observions des traces amorphes prouve que le modèle d'endommagement est un modèle de simple impact. Dans ce modèle, défini dans le paragraphe II du Chapitre I, un seul impact est nécessaire pour amorphiser la structure. Un seul impact est donc nécessaire à un ion Kr, dont la perte d'énergie électronique est de 13,3 keV/nm, pour amorphiser la structure d'une apatite totalement silicatée  $\text{Nd}_6$  ( $\text{Ca}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ ).

### III-1-3-Détermination du diamètre des traces latentes

La cinquantaine de diamètres de traces mesurés ont été disposés dans l'histogramme suivant :

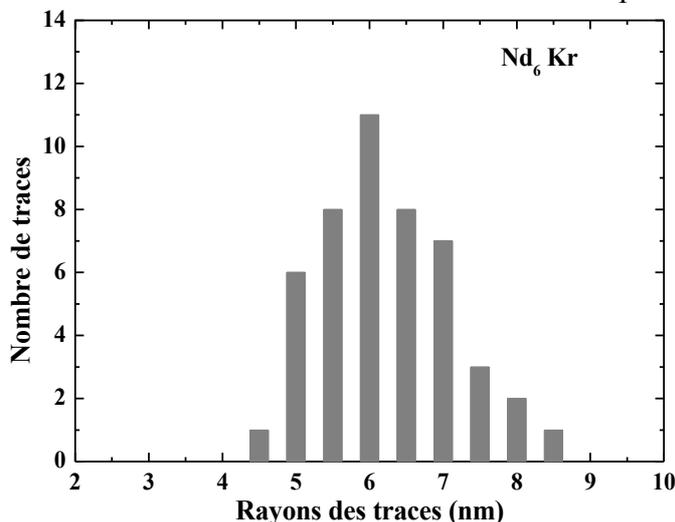


Figure III-3 : Histogramme des diamètres des traces latentes d'un échantillon  $\text{Nd}_6$  irradié avec des ions Kr.

Les diamètres des traces latentes relevés s'étalent de 4,5 nm à 8,5 nm. La moyenne obtenue est de 6,4 nm avec un écart-type de 0,8 nm.

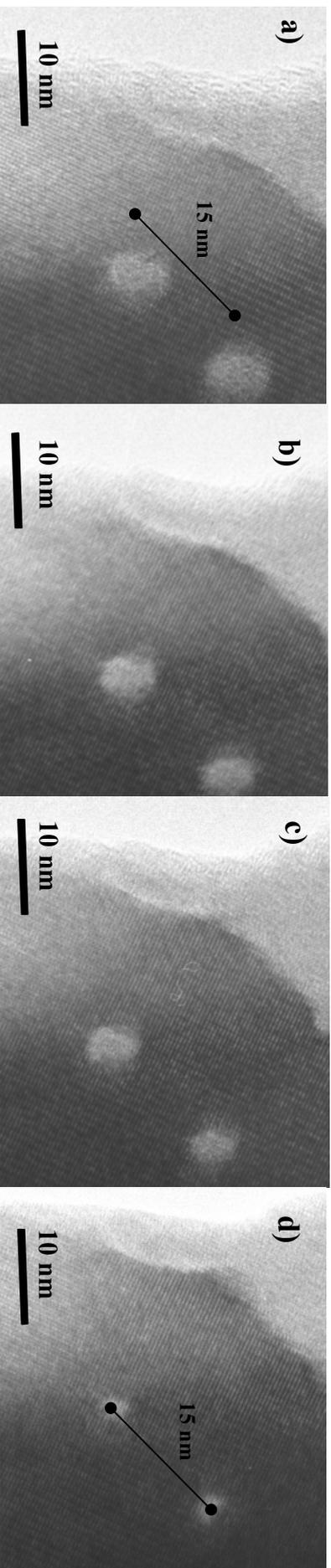
### III-1-4-Phénomènes de recristallisation et de réendommagement

Lors de nos observations, nous avons vu apparaître au bout d'un certain temps d'exposition sous le faisceau électronique, un phénomène de recristallisation des traces latentes. La figure III-4 illustre bien

ce phénomène.

Ce phénomène de recristallisation ou de guérison sous le faisceau électronique s'opère à partir du bord de la trace. Ainsi, la maille cristalline se reforme peu à peu. Ce phénomène contribue à diminuer de façon notable le diamètre des traces latentes observées. A un temps  $t = 0$  mn (figure III-4), le diamètre des traces observées est en moyenne de 6,0 nm. Ce diamètre diminue jusqu'à atteindre au bout de 40 mn une valeur plus de deux fois plus petite, de 2,5 nm en moyenne.

Notons que pour aucune des traces observées sur l'ensemble des cristallites étudiées nous n'avons pu voir une disparition complète des traces latentes, car un phénomène de radiolyse opère en même temps. Rappelons que l'on parle de radiolyse lorsqu'un matériau s'endommage sous une irradiation faiblement ionisante (photonique ou électronique). Dans notre cas, ce phénomène s'établit de façon privilégiée sur les zones peu épaisses et fragilisées des échantillons. Ces zones sont les bords du cristal ainsi que les traces latentes qui ont commencé à recristalliser. Ce phénomène de radiolyse empêche la recristallisation totale des traces latentes. Les traces latentes sont donc soumises à un phénomène de recristallisation suivi d'un phénomène de réendommagement.



tentes, qui

$t = 0 \text{ mm}$

$t = 10 \text{ mm}$

$t = 30 \text{ mm}$

$t = 40 \text{ mm}$

$D \approx 6 \text{ nm}$

$D \approx 2,5 \text{ nm}$

Figure III-4 : Phénomène de recristallisation des traces latentes, créées par des ions Kr à une fluence de  $10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup>, dans Nd<sub>6</sub>O<sub>6</sub> enregistré à a)  $t = 0 \text{ mm}$ , b)  $t = 10 \text{ mm}$ , c)  $t = 30 \text{ mm}$  et d)  $t = 40 \text{ mm}$ .

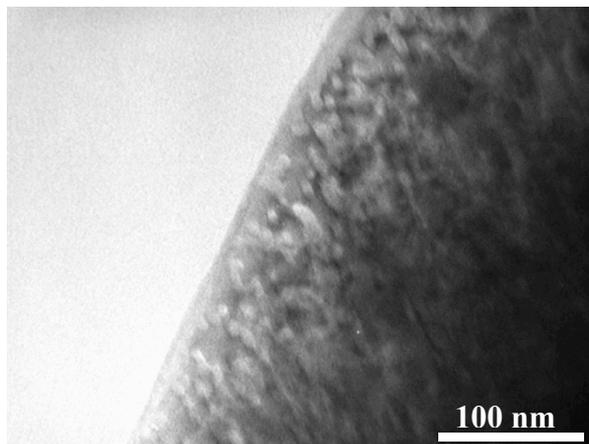


Figure III-5 : Zone enregistrée sur un échantillon Nd<sub>6</sub> irradié à une fluence de  $10^{12}$  Kr.cm<sup>-2</sup> et observé à un angle de tilt de 0°.

### III-3-Composition Nd<sub>6</sub> irradiée $10^{11}$ Xe.cm<sup>-2</sup>

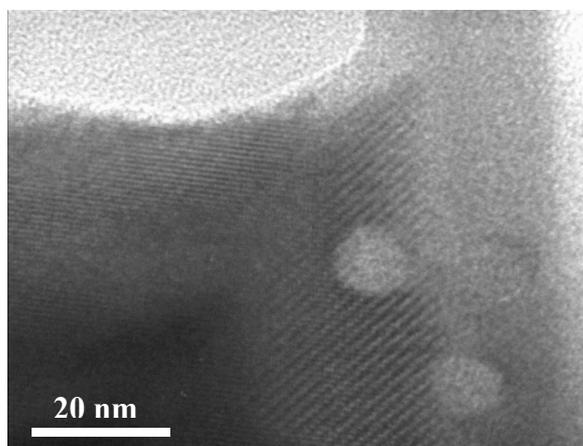


Figure III-6 : Zone enregistrée sur un échantillon Nd<sub>6</sub> irradié à une fluence de  $10^{11}$  Xe.cm<sup>-2</sup> et observé à un angle de tilt de 0°.

Comme précédemment, nous avons dans un premier temps vérifié la fluence d'irradiation. Cette fluence est de  $1,10 \cdot 10^{11}$  Xe.cm<sup>-2</sup> avec un écart-type de  $8,5 \cdot 10^9$  Xe.cm<sup>-2</sup>, en accord avec la fluence expérimentale.

L'observation des traces latentes dans le plan perpendiculaire au faisceau électronique révèle des traces rondes et à priori amorphes au coeur. L'endommagement se fait donc comme précédemment selon un modèle de simple impact.

Les diamètres observés (figure III-7) varient de 7,5 nm à 12,5 nm, leur moyenne est de 10,0 nm avec un écart-type de 1,2 nm. Ces diamètres sont supérieurs à ceux déterminés lors de l'irradiation Kr (6,4 nm) avec une fluence équivalente (figure III-3). Les diamètres des traces latentes augmentent donc avec la perte d'énergie électronique.

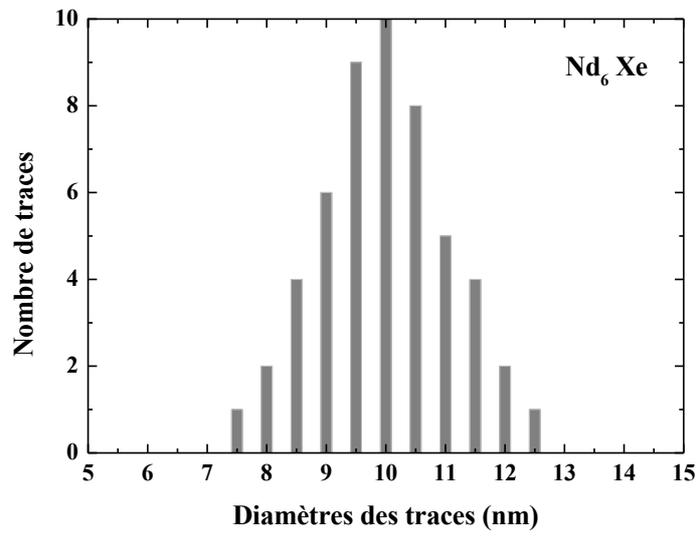


Figure III-7 : Histogramme des diamètres des traces latentes d'un échantillon Nd<sub>6</sub> irradié avec des ions Xe.

## IV-Influence de la composition

### IV-1-Composition Nd<sub>0</sub> irradiée 10<sup>11</sup> Kr.cm<sup>-2</sup>

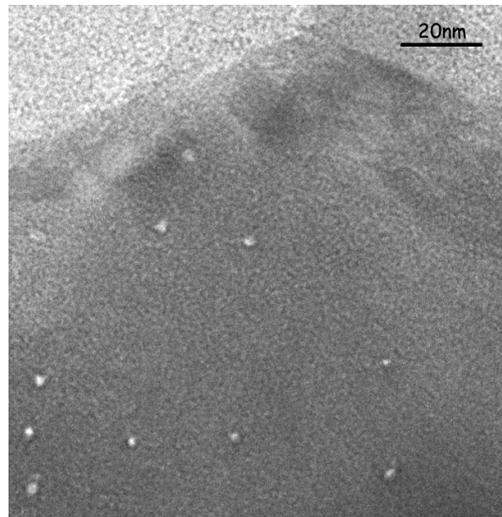


Figure IV-1 : Zone enregistrée sur un échantillon Nd<sub>0</sub> irradié à une fluence de 10<sup>11</sup> Kr.cm<sup>-2</sup> et observé à un angle de tilt de 0°.

Les observations sur cet échantillon, irradié en même temps que l'échantillon Nd<sub>6</sub>, conduisent à une fluence de l'ordre de 10<sup>11</sup> ions.cm<sup>-2</sup>, proche de la fluence attendue. Dans le plan perpendiculaire au faisceau d'électron, nous observons des traces rondes.

Nous avons observé les mêmes phénomènes de recristallisation et de réendommagement que nous avons observés sur l'échantillon Nd<sub>6</sub>, mais cette fois, ces phénomènes se font avec une cinétique plus rapide. Ainsi, l'échantillon Nd<sub>0</sub> voit ses traces recristalliser plus rapidement sous le faisceau électronique (leur diamètre diminue plus rapidement) que l'échantillon Nd<sub>6</sub> (totalement silicaté). Mais l'échantillon Nd<sub>0</sub> est soumis en même temps à un phénomène de radiolyse, qui opère également plus rapidement que dans l'échantillon Nd<sub>6</sub>. La figure IV-2 présente un exemple de phénomène de radiolyse sous le faisceau électronique. Ce phénomène opère de façon privilégiée sur les zones peu épaisses du cristal et s'amplifie avec le temps d'exposition.

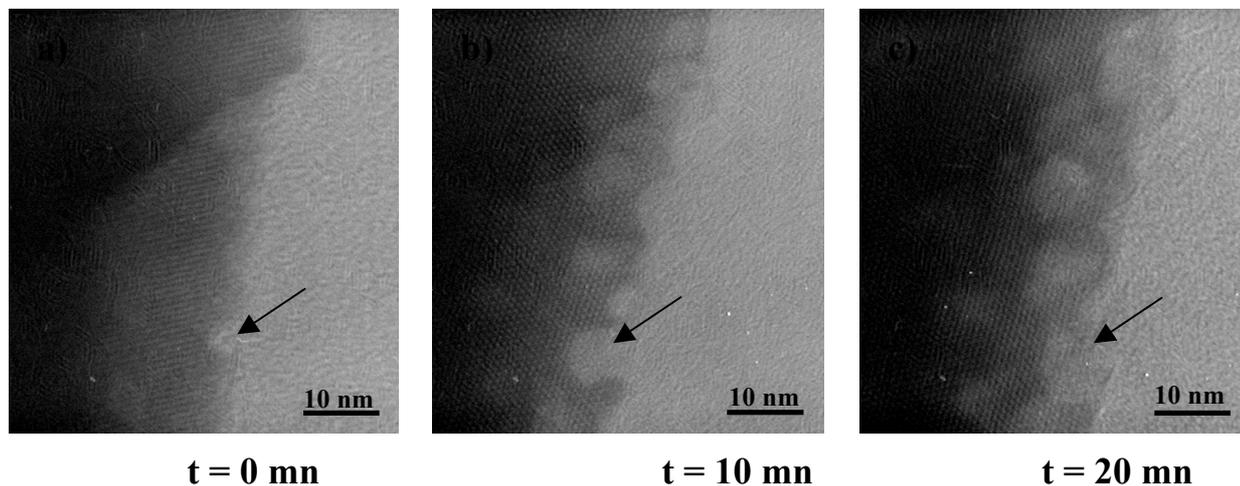


Figure IV-2 : Phénomène de radiolyse d'un échantillon  $\text{Nd}_0$  irradié à une fluence de  $10^{11} \text{Kr.cm}^{-2}$ , à un angle de tilt de  $0^\circ$  à : a)  $t = 0 \text{ mn}$ , b)  $t = 10 \text{ mn}$  et c)  $t = 20 \text{ mn}$ .

De plus, contrairement aux autres échantillons observés, l'analyse du contraste de ces traces ne permet pas d'affirmer que le cœur de ces traces soit amorphe. Dans ce cas, on ne peut affirmer que l'amorphisation s'opère suivant un modèle de simple impact (un seul impact n'est pas suffisant pour amorphiser cette structure). Nous verrons dans la partie B de ce Chapitre, lors d'une étude en diffraction X qu'effectivement, un modèle de double impact est plus approprié pour décrire l'endommagement dans  $\text{Nd}_0$  lors d'une irradiation avec des ions Kr.

L'histogramme des diamètres des traces latentes est présenté dans la figure IV-3.

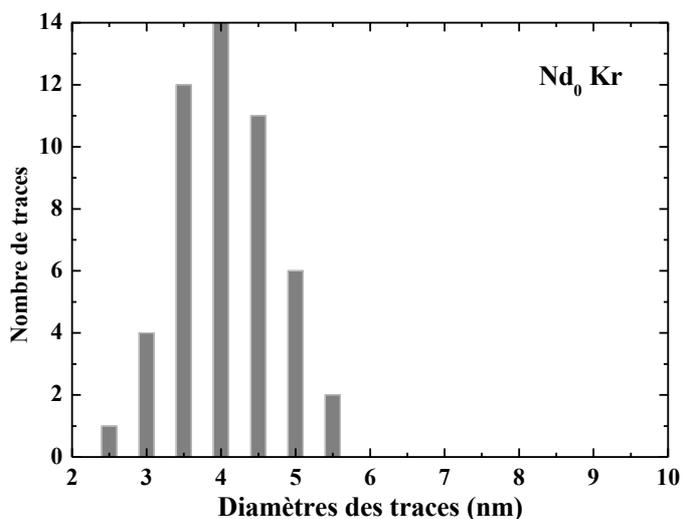


Figure IV-3 : Histogramme des diamètres des traces latentes d'un échantillon  $\text{Nd}_0$  irradié avec des ions Kr.

Ces diamètres, d'en moyenne 4,1 nm avec un écart-type de 0,7 nm, s'étalent de 2,5 nm à 5,5 nm. Ils sont clairement inférieurs à ceux de l'échantillon  $\text{Nd}_6$  irradié  $10^{11} \text{Kr.cm}^{-2}$  (6,4 nm). Il y a donc un effet de la composition sur le diamètre des traces observées. L'endommagement créé à une fluence de  $10^{11} \text{Kr.cm}^{-2}$  est donc initialement plus important dans le cas d'une fluoroapatite totalement silicatée ( $\text{Nd}_6$ ) que dans une fluoroapatite totalement phosphatée ( $\text{Nd}_0$ ).

## IV-2- Composition Nd<sub>0</sub> irradiée 10<sup>11</sup> Xe.cm<sup>-2</sup>

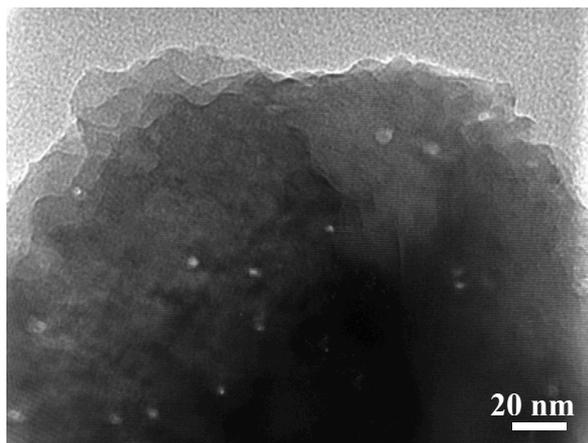


Figure IV-4 : Zone enregistrée sur un échantillon Nd<sub>0</sub> irradié à une fluence de 10<sup>11</sup> Xe.cm<sup>-2</sup> à un angle de tilt de 0°.

Cette composition a été irradiée en même temps que la composition Nd<sub>6</sub>. Le comptage des traces aboutit à une fluence de 1,10.10<sup>11</sup> Xe.cm<sup>-2</sup>, très proche de la valeur attendue.

L'observation des traces latentes dans le plan perpendiculaire au faisceau électronique révèle des traces rondes et, malgré la rapidité des phénomènes de recristallisation mentionnés lors de l'étude de l'échantillon Nd<sub>0</sub> irradié avec des ions Kr, seraient plutôt amorphes. L'endommagement se ferait donc selon un modèle de simple impact. Dans le cas de Nd<sub>0</sub>, la perte d'énergie électronique joue donc un rôle dans le modèle d'endommagement.

Les diamètres des traces latentes (figure IV-5) s'étalent de 3,0 nm à 7,0 nm, avec une moyenne de 5,0 nm et un écart-type de 1 nm. Ce qui confirme d'une part, l'augmentation du diamètre des traces latentes avec la perte d'énergie électronique, les diamètres relevés lors de l'irradiation avec des ions Kr n'étant que de 4,1 nm. D'autre part, ces observations confirment l'augmentation du diamètre des traces latentes avec la double substitution.

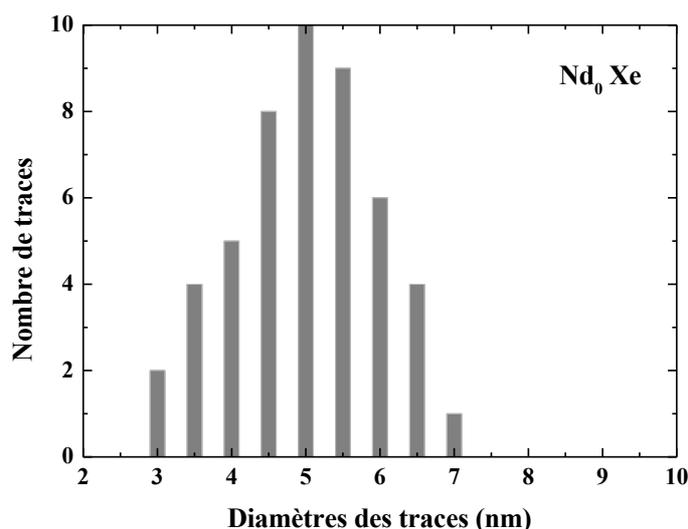


Figure IV-5 : Histogramme des diamètres des traces latentes d'un échantillon Nd<sub>0</sub> irradié avec des ions Xe.

### IV-3- Composition $Nd_0$ irradiée $10^{11} Pb.cm^{-2}$

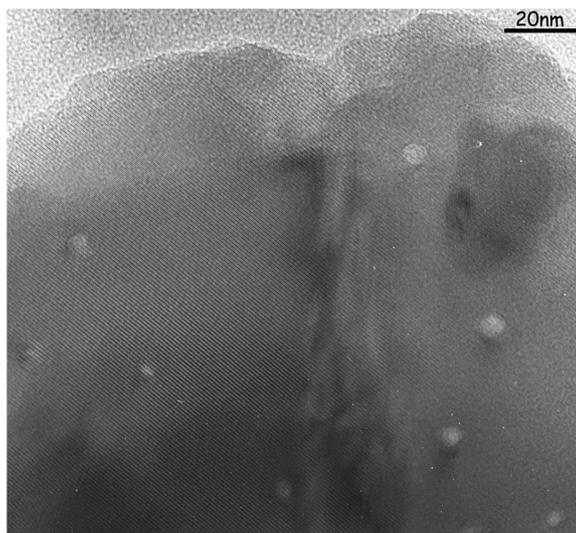


Figure IV-6 : Zone enregistrée sur un échantillon  $Nd_0$  irradié à une fluence de  $10^{11} Pb.cm^{-2}$  à un angle de tilt de  $0^\circ$ .

Cette dernière irradiation a été réalisée avec un ion présentant une forte perte d'énergie électronique. La fluence déterminée sur cette composition est inférieure à la fluence attendue. Elle est de  $0,75.10^{11} Pb.cm^{-2}$  avec un écart-type de  $5.10^9 Pb.cm^{-2}$ . Les traces observées sont comme précédemment rondes et semblent amorphes. L'endommagement obéit donc à un modèle de simple impact. Les diamètres des traces observées s'étalent de 4,5 nm à 9,5 nm, ils ont en moyenne un diamètre de 6,8 nm avec un écart-type de 1,2 nm. Ces diamètres sont encore plus importants que ceux déterminés lors de l'irradiation Xe sur cette même composition (5,0 nm). Cela confirme effectivement l'augmentation du diamètre des traces latentes avec la perte d'énergie électronique.

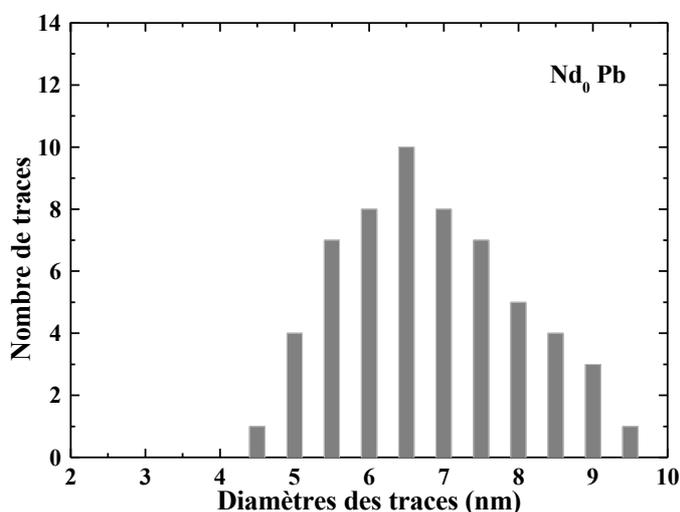


Figure IV-7 : Histogramme des diamètres des traces latentes d'un échantillon  $Nd_0$  irradié avec des ions Pb.

Enfin, nous avons représenté dans la figure IV-8, l'ensemble des rayons des traces latentes déterminés, en fonction de la perte d'énergie électronique et de la composition. Ces rayons obtenus par microscopie électronique seront comparés aux rayons effectifs d'amorphisation déterminés par diffraction des rayons X (partie B) et par micro-spectrométrie Raman (partie C).

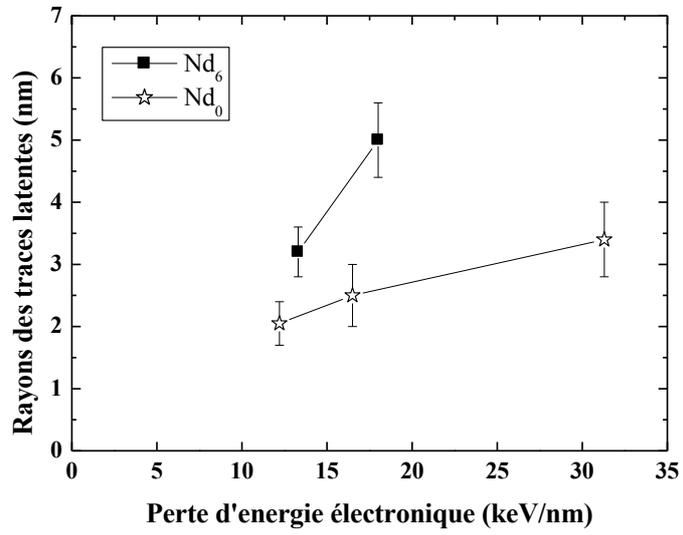


Figure IV-8 : Rayons des traces latentes en fonction de la perte d'énergie électronique et de la composition.

## V-Discussion

Lors de ces observations en microscopie électronique, il est clairement apparu que la double substitution et la perte d'énergie électronique jouent un rôle dans les processus d'endommagement et de recristallisation. Ces observations se résument à quatre points essentiels :

- 4- Diamètres des traces latentes créés par irradiation des ions lourds : ces diamètres observés dans une fluoroapatite totalement silicatée ( $Nd_6$ ) sont supérieurs à ceux observés dans une apatite totalement phosphatée ( $Nd_0$ ). De plus, ces diamètres augmentent avec la perte d'énergie électronique. L'*endommagement* créé par des ions lourds à faible fluence ( $10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup>) *augmente* donc avec le rapport *silicate/phosphate* et avec la *perte d'énergie électronique*.
- 5- Modèle d'endommagement créé par les ions lourds : le *modèle d'endommagement* qui prédomine est un modèle de *simple impact sauf* peut-être dans le cas de la composition  $Nd_0$ , irradiée avec des ions *Kr* (ce qui va être confirmé dans la partie B de ce Chapitre).
- 6- Phénomène de recristallisation des traces latentes sous le faisceau électronique : ce phénomène se fait avec une cinétique plus élevée dans le cas de  $Nd_0$  que dans le cas de  $Nd_6$ . Nous avons précisé dans le paragraphe I que nous ne pouvions pas découpler les effets de recuit thermique des effets de recuit sous irradiation électronique. Ce phénomène de *recristallisation*, dû à un recuit thermique ou sous irradiation des traces latentes (créées par pertes d'énergie électroniques), *diminue* donc avec le rapport *silicate/phosphate*. Notons que ce résultat observé sur des défauts créés par pertes d'énergie électronique a déjà été observé par d'autres auteurs sur des défauts créés par *chocs nucléaires*. Ainsi, une étude menée par Wang et al. [1] (voir paragraphe IV du Chapitre I) montre lors d'observations en microscopie électronique, qu'à des températures supérieures à 350 K,  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  nécessite des doses d'irradiation avec des ions Kr (1,5 MeV) plus fortes pour s'amorphiser complètement que  $Ca_2La_8(SiO_4)_6F_2$ , à cause de sa faible énergie de recristallisation. Cette énergie de recristallisation a d'ailleurs été évaluée à 0,07 eV pour  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  et à 0,13 eV pour  $Ca_2La_8(SiO_4)_6F_2$ . Ces études rejoignent aussi les études menées par Soulet et al [2] (toujours paragraphe IV du Chapitre I) qui montrent que le recuit par  $\alpha$  des *défauts nucléaires*, créés par une irradiation avec des ions Pb de 320 keV, diminue avec la substitution en silicate.
- 7- Phénomène de radiolyse : ce phénomène causé par l'irradiation électronique et opérant sur les zones sensibles du cristal (bords du cristal et des traces) se fait avec une cinétique plus rapide dans  $Nd_0$  que dans  $Nd_6$ . L'*endommagement* créé par le *faisceau électronique* *diminue* donc avec la *double substitution*. Ces résultats observés lors d'une irradiation électronique ont également été reportés par Wang et al.[1], qui ont étudié l'amorphisation lors d'une irradiation Kr (1,5 MeV) par *défauts nucléaires* sur les compositions  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  et  $Ca_2La_8(SiO_4)_6F_2$ . Ils montrent qu'à des températures inférieures à 350 K,  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$  nécessite des doses d'irradiation plus faibles que  $Ca_2La_8(SiO_4)_6F_2$  pour s'amorphiser.

Ces deux derniers points montrent qu'en fait, tout se passe comme si  $Nd_0$  nécessitait une plus faible énergie tant pour s'endommager que pour recristalliser, que  $Nd_6$ . Cette énergie peut être d'origine thermique ou provenir de différentes irradiations (électronique,  $\alpha$ ). Comme Wang et al.[1], nous pensons qu'il est judicieux d'attribuer, en première approximation, ces phénomènes d'endommagement et de recristallisation à l'énergie des liaisons P-O et Si-O. Apparemment, plus l'énergie des liaisons sera faible, plus l'énergie nécessaire au déplacement des atomes sera faible et plus les énergies d'activation du processus d'amorphisation et de recristallisation vont être faibles. Ainsi, l'énergie de la liaison P-O (6,18 eV/molécule [1]) étant inférieure à l'énergie de la liaison Si-O (8,39 eV/molécule [1]), les énergies

d'activation du processus d'amorphisation et de recristallisation vont être plus petites dans le cas de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  que dans le cas de  $\text{Ca}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ .

Par conséquent, si l'endommagement déterminé dès le début de nos observations est plus important dans  $\text{Nd}_6$  que dans  $\text{Nd}_0$  (point 1), cela provient du fait que les défauts créés dans  $\text{Nd}_0$  après le passage de l'ion ont déjà mieux recristallisé que ceux créés dans  $\text{Nd}_6$ . Cette recristallisation peut avoir eu lieu directement au moment de l'irradiation ou instantanément après l'introduction de l'échantillon sous le faisceau d'électrons. Nous allons voir, toujours dans la partie B de ce Chapitre consacrée à une étude par diffraction X, que la deuxième hypothèse ne peut expliquer les variations observées. Il s'agirait donc d'une recristallisation se produisant lors de l'irradiation. Le passage des ions induit l'amorphisation de la zone traversée, mais l'énergie déposée par ces derniers est suffisante pour générer un processus de recristallisation. Il s'agit probablement du même phénomène que celui observé sous le faisceau électronique, à cela près que dans ce cas, seule la résultante de ces deux effets est observée après l'irradiation.

# Partie B : Etude par diffraction X

# I-Céramiques frittées analysées

Les céramiques frittées que nous allons étudier dans cette partie sont : une fluoroapatite totalement phosphatée  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  (notée  $\text{Nd}_0$ ), une fluoroapatite monosilicatée  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  (notée  $\text{Nd}_1$ ) ainsi qu'une fluoroapatite totalement silicatée  $\text{Ca}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$  (notée  $\text{Nd}_6$ ). Ces céramiques frittées d'apatite ont tout d'abord été synthétisées, polies et recuites pour désorber la surface et relaxer les contraintes (partie B, Chapitre II). Elles ont enfin été irradiées avec : un ion présentant une forte perte d'énergie électronique (Au) et des ions simulants les produits de fission de masses fortes et faibles (I et Kr respectivement). Les conditions d'irradiation ont elles aussi été précisées dans la partie B du Chapitre II. Le tableau I-1 présente l'ensemble des échantillons étudiés par cette technique.

Irradiation	Fluence (ions.cm <sup>-2</sup> )	Nd <sub>0</sub>	Nd <sub>1</sub>	Nd <sub>6</sub>
Non irradié	0	X	X	X
<sup>197</sup> Au <sup>11+</sup> (163 MeV)	10 <sup>11</sup>	X	X	X
	2.10 <sup>11</sup>	X	X	X
	2,5.10 <sup>11</sup>	X	X	X
	3.10 <sup>11</sup>	X	X	X
	5.10 <sup>11</sup>	X	X	X
	6.10 <sup>11</sup>	X	X	X
	10 <sup>12</sup>	X	X	X
<sup>127</sup> I <sup>10+</sup> (120 MeV)	5.10 <sup>11</sup>	X	X	X
	10 <sup>12</sup>	X	X	X
	3.10 <sup>12</sup>	X	X	X
	5.10 <sup>12</sup>	X	X	X
<sup>86</sup> Kr <sup>21+</sup> (70 MeV)	10 <sup>11</sup>	X	X	X
	10 <sup>12</sup>	X	X	X
	5.10 <sup>12</sup>	X	X	X
	10 <sup>13</sup>	X	X	X
	5.10 <sup>13</sup>	X	X	X

Tableau I-1 : Céramiques frittées de fluoroapatite analysées en diffraction des rayons X (repérées par une croix).

## II-Protocole expérimental

Rappelons (partie A, Chapitre II) les deux principaux points qui ont conditionné l'acquisition de nos diagrammes de diffraction X.

8. Seule la partie irradiée, appartenant à la couche supérieure de nos échantillons, présente un intérêt dans l'étude de l'endommagement. Pour minimiser l'intensité de la couche inférieure non irradiée, cette étude a été réalisée à un angle d'incidence du faisceau de rayons X de  $5^\circ$ . Dans ce cas, pour un angle  $2\theta$  maximal de  $80^\circ$ , 95 % de l'information provient d'une épaisseur maximale de  $8,85 \mu\text{m}$ . Cette épaisseur est inférieure au parcours des ions dans nos matériaux (tableaux III-1 et III-2, Chapitre II).
9. La texturation de nos échantillons a imposé l'enregistrement d'un diagramme de diffraction à différentes valeurs d'angle de rotation  $\varphi$  variant de  $0^\circ$  à  $360^\circ$  par pas de  $0,5^\circ$ . Les spectres ont ensuite été sommés. Cependant, cette sommation s'est révélée insuffisante. Pour s'affranchir des problèmes de texturation, nous avons alors utilisé, lors de l'affinement de nos diagrammes une approche "combinée", grâce à l'utilisation du programme d'affinement MAUD [3].

### II-1-Calibration de l'instrument

La première étape avant l'analyse proprement dite est la calibration du profil instrumental. Pour cela, un enregistrement a été réalisé sur un échantillon de  $\text{LaB}_6$  du National Institute of Standard and Technology (NIST), référence SRM660, ayant servi à un test d'étalonnage international par le comité de diffraction sur poudre. Cet échantillon se présente sous forme de poudre [4] et est pris comme référence car la taille de ses cristallites est suffisamment grande ( $2000 \text{ nm}$ ) pour considérer que seul le profil instrumental est mesuré et présente une distribution monomode. De plus les cristallites sont sphériques et sans microcontraintes, et ainsi n'influenceront pas le profil instrumental. L'échantillon a été mesuré pour différentes valeurs d'angle  $\varphi$  variant de  $0^\circ$  à  $360^\circ$  par pas de  $10^\circ$ . Le diagramme de poudre sommé obtenu a alors été affiné avec le programme MAUD. Le résultat de cet affinement est présenté figure II-1.

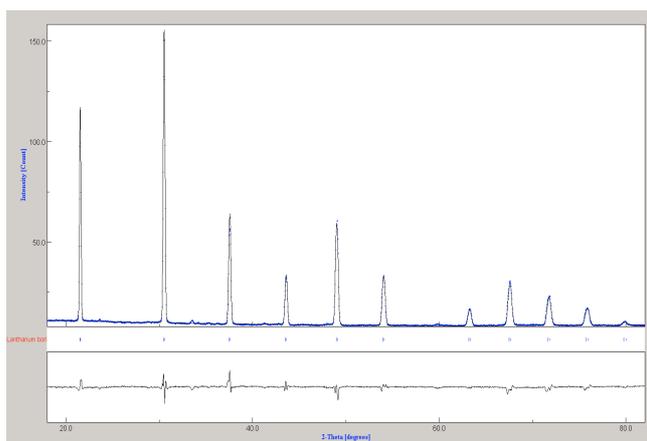


Figure II-1 : Diffractogrammes de rayons X expérimental et calculé, obtenus sur la poudre standard de LaB<sub>6</sub>, dans le but de calibrer le profil instrumental.

## II-2-Exemple de spectres obtenus par analyse combinée

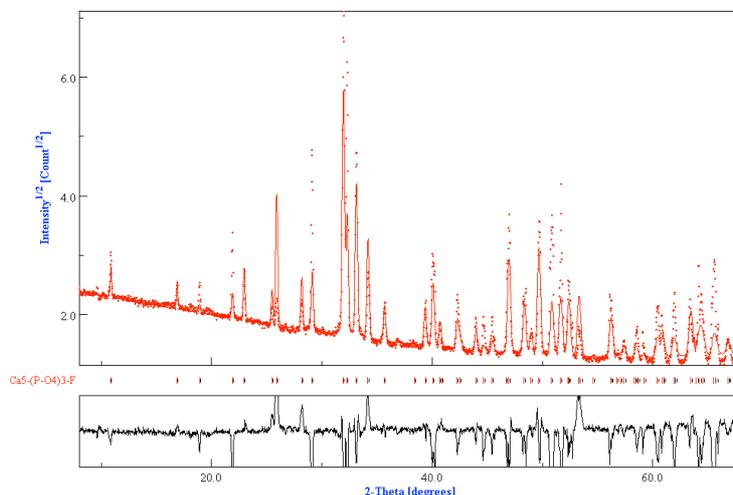
L'approche de Rietveld [5] autorise la déconvolution du profil expérimental des pics de diffraction en deux composantes, l'une provenant de la résolution instrumentale mesurée sur la poudre LaB<sub>6</sub>, l'autre de l'échantillon. Les pics de diffraction sont modélisés en utilisant des profils pseudo-Voigt dont la composante Gaussienne d'élargissement est attribuée aux tailles moyennes de cristallites. Lors des affinements, aucune composante Lorentzienne d'élargissement, que nous aurions pu attribuer à des microdéformations, n'a pu être détectée. La texture de la couche irradiée n'est pas très forte mais suffit à empêcher tout affinement correct sans la prendre en compte. Cette texture particulière est impossible à corriger avec des modèles classiques comme March-Dollase [5]. Nous avons donc utilisé l'approche combinée [6] pour améliorer la qualité de l'affinement, en tenant compte d'une texture arbitraire. Ceci se justifie par ailleurs car les paramètres recherchés sont les paramètres de maille et les proportions de phases amorphes et cristallines, et non la structure. On peut donc se contenter de valeurs arbitraires des intensités intégrées.

### II-2-1-Echantillon Nd<sub>0</sub> vierge

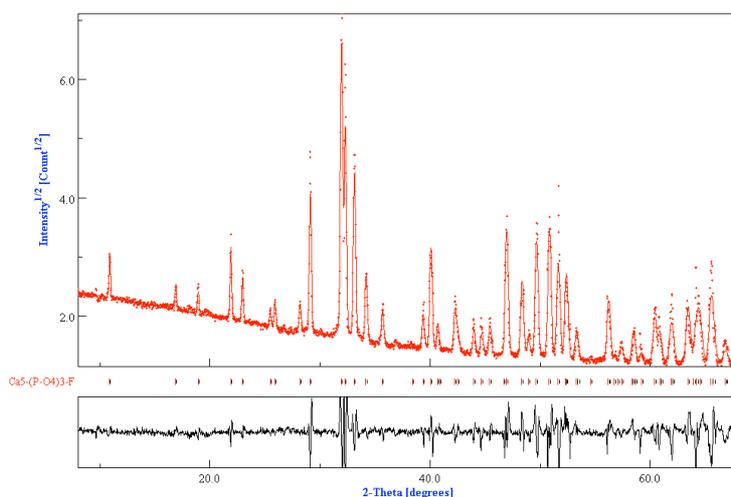
La figure II-2 montre pour un échantillon vierge Nd<sub>0</sub>, les résultats des affinements obtenus sans approche combinée, c'est-à-dire sans tenir compte d'une texture arbitraire (a) et les résultats obtenus en tenant compte d'une texture arbitraire (b).

Les diagrammes de diffraction de la figure II-2a présentent des réflexions privilégiées de type (hk0) : c'est le signe de l'existence d'une texture planaire, avec les axes  $\bar{c}$  de la structure hexagonale aléatoirement répartis dans plan de l'échantillon, et les axes  $\bar{a}$  et  $\bar{b}$  aléatoirement répartis autour de  $\bar{c}$ . Cette texture reste relativement faible, car tous les pics de diffraction sont visibles même ceux correspondant à des réflexions parallèles à  $\bar{c}$ . Cette description de la texture correspond bien aux observations que nous avons faites au microscope électronique à balayage (MEB) (figure II-3, partie B, Chapitre II), montrant des formes aciculaires de grains, alignés parallèlement au plan de l'échantillon.

La figure II-2b montre, quant à elle, une amélioration nette de l'affinement en utilisant une correction de texture. Les intensités sont mieux reproduites.



a)



b)

Figure II-2 : Diffractogrammes de rayons X expérimental (pointillés) et calculé (lignes), obtenus sur un échantillon  $Nd_0$  vierge, a) sans correction de texture, b) avec correction de texture arbitraire.

## II-2-2-Echantillons $Nd_0$ irradiés avec des ions Kr

On peut observer (figure II-3) qu'après irradiation, une modulation amorphe apparaît au niveau des pics les plus intenses (autour de  $30^\circ$  en  $2\theta$ ). Cette modulation augmente et se déplace vers les petits angles  $2\theta$  avec la fluence d'irradiation. On peut même voir le deuxième ordre de cette modulation qui apparaît nettement à partir d'une fluence de  $5 \cdot 10^{13} \text{ Kr} \cdot \text{cm}^{-2}$  (autour de  $50^\circ$  en  $2\theta$ ). Cette augmentation est couplée avec une diminution de l'intensité des pics de diffraction de la phase cristalline.

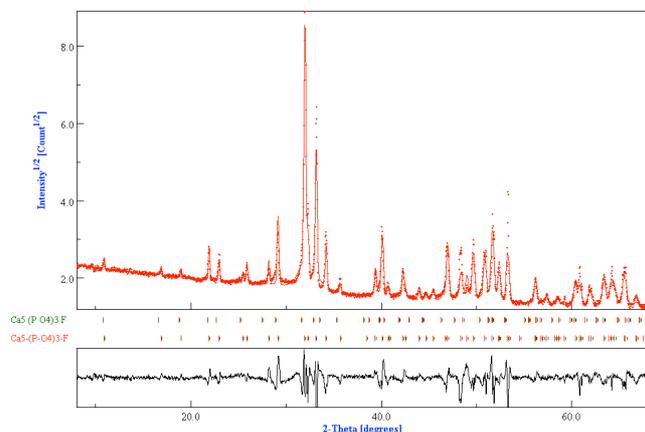
L'utilisation d'une approche combinée a non seulement amélioré les affinements des diagrammes de diffraction, mais elle a aussi permis de déterminer quantitativement la fraction volumique amorphe de la couche irradiée en utilisant les facteurs d'échelles associés aux deux phases.

L'affinement des diagrammes de diffraction X sur des échantillons irradiés a été réalisé en trois étapes.

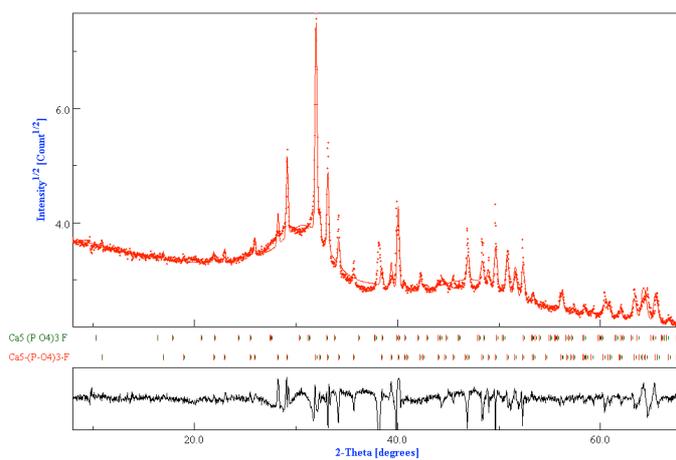
1. La première étape a consisté à ne déclarer qu'une seule phase, la phase cristalline. Les modulations amorphes sont alors reproduites en déclarant un bruit de fond polynomial d'ordre 5. L'affinement a alors permis de déterminer les paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites avec une correction de texture arbitraire.
2. Dans une deuxième étape, nous avons fixé l'ensemble des paramètres concernant la phase cristalline. Nous avons alors déclaré une phase amorphe en imposant à cette phase des tailles de cristallites très petites, d'une taille maximale de  $40 \text{ \AA}$ , soit environ 4 fois la maille élémentaire. Cette phase a la même structure cristallographique que la phase cristalline mais possède des paramètres de maille plus grands. Dans le reste de ce travail nous appellerons cette phase, phase microcristalline. Pour que cette phase puisse reproduire les modulations amorphes observées, un bruit de fond polynomial d'ordre 2 uniquement est nécessaire. Les paramètres de maille de cette phase ont pu alors être libérés dans l'affinement, sans correction de texture puisque cette notion perd son sens dans une phase microcristalline, ainsi que la taille moyenne de ses "microcristallites". Lors de cette étape le pourcentage de phase

microcristalline et de phase cristalline est également affiné.

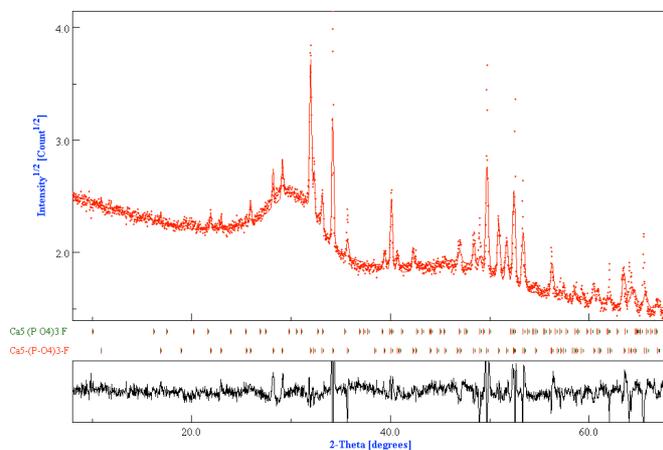
3. Enfin, l'ensemble des paramètres de la phase microcristalline et de la phase cristalline ont été relâchés avec une correction de texture.



a)



b)



c)

Figure II-3 : Diffractogrammes de rayons X expérimental et calculé, obtenus avec correction de

texture sur un échantillon Nd<sub>0</sub> irradié : a)  $5 \cdot 10^{12}$  Kr.cm<sup>-2</sup>, b)  $10^{13}$  Kr.cm<sup>-2</sup> et c)  $5 \cdot 10^{13}$  Kr.cm<sup>-2</sup>.

# III-Influence de la perte d'énergie électronique : Nd<sub>0</sub>

## III-1- Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions Kr et I

### III-1-1- Irradiation avec des ions Kr

Les résultats des affinements obtenus sur des échantillons irradiés avec des ions Kr, ainsi que ceux obtenus avec un échantillon vierge sont regroupés dans le tableau III-1. Ces résultats concernent : les paramètres de maille et la taille moyenne des cristallites  $\langle t \rangle$  pour la phase cristalline et la phase microcristalline, la fraction d'endommagement  $F_d$ , les variations des déformations  $\varepsilon = \frac{\Delta d}{d}$  et les variations relatives de volumes de mailles. Ils sont accompagnés des facteurs de confiance,  $R_w$  (profil pondéré) et  $R_B$  (facteur de Bragg), informant de la qualité de l'affinement.

Fluence (Kr.cm <sup>-2</sup> )	0	5.10 <sup>12</sup>	10 <sup>13</sup>	5.10 <sup>13</sup>
$F_d$ (%)	0	52(1)	80(1)	86(1)
<b>Cristal</b>				
a (Å)	9,3365(3)	9,3775(9)	9,4236(5)	9,3160(4)
c (Å)	6,8560(5)	6,8912(8)	6,9105(5)	6,8402(5)
$\Delta a/a_0$ (%)	-	+0,44(1)	+0,93(1)	-0,22(1)
$\Delta c/c_0$ (%)	-	+0,52(1)	+0,79(1)	-0,23(1)
$\Delta V/V_0$ (%)	-	+1,40(4)	+2,68(3)	-0,67(3)
$\langle t \rangle$ (Å)	2936(387)	2940(500)	2911(545)	2941(864)
<b>Amorphe</b>				
a (Å)	-	9,45(4)	9,99(2)	10,08(2)
c (Å)	-	7,08(5)	7,02(4)	6,97(4)
$\langle t \rangle$ (Å)	-	40(2)	24(2)	22(2)
$R_w$ (%)	14,6	24,2	9,9	10,5
$R_B$ (%)	9,1	15,1	6,0	5,9

Tableau III-1 : Variations des paramètres des céramiques frittées de composition Nd<sub>0</sub>, irradiées avec des ions Kr, déduites d'un affinement avec correction de texture.

Pour des fluences faibles (10<sup>11</sup> Kr.cm<sup>-2</sup> et 10<sup>12</sup> Kr.cm<sup>-2</sup>), aucun changement marquant n'a été observé sur les diagrammes de diffraction X. Le pourcentage de phase amorphe est trop faible pour être détecté dans la résolution instrumentale. Aucun jeu de paramètres de maille satisfaisant n'a pu être déterminé, en raison des décalages du maximum, probablement dus à la présence des contraintes résiduelles dans la céramique frittée.

Si nous regardons l'évolution de la fraction d'endommagement avec la fluence, nous pouvons observer que cette fraction augmente brutalement entre 10<sup>12</sup> Kr.cm<sup>-2</sup> et 5.10<sup>12</sup> Kr.cm<sup>-2</sup> et entre 5.10<sup>12</sup> Kr.cm<sup>-2</sup> et 10<sup>13</sup> Kr.cm<sup>-2</sup>. Simultanément, les paramètres de maille et le volume de maille de la phase cristalline augmentent de manière importante jusqu'à 10<sup>13</sup> Kr.cm<sup>-2</sup> (tableau III-1 et figure III-1). Cette dilatation des paramètres se fait de manière quasiment identique suivant les deux paramètres. Cela semble cohérent avec l'augmentation progressive du volume de maille sous irradiation déjà observé sur les monocristaux, et avec le caractère plus isotrope des polycristaux. La comparaison avec les monocristaux est difficile car, quelle que soit la famille (hkl), les plans diffractants que nous analysons présentent des angles d'inclinaison faibles avec la surface des échantillons ; ils sont quasiment normaux à la direction d'irradiation. Donc, seuls les paramètres en expansion peuvent être déterminés. La valeur de l'expansion

du volume de maille est, lors de l'analyse des polycristaux, surévaluée. Notons que les paramètres de maille de la phase amorphe sont toujours supérieurs aux paramètres de la phase cristalline, représentant ainsi l'effet de gonflement sous irradiation.

En fait, un équilibre dynamique s'établit entre les phénomènes d'endommagement et de recristallisation. Par conséquent, au moment où s'établit cet équilibre, le pourcentage de phase amorphe reste constant, et le système se trouve dans un état où les contraintes de la phase cristalline se relâchent par recristallisation.

Entre  $10^{13}$  Kr.cm<sup>-2</sup> et  $5.10^{13}$  Kr.cm<sup>-2</sup>, la fraction d'endommagement n'augmente plus de façon importante, elle présente une saturation vers 86 %, nous n'observons donc pas une amorphisation complète du matériau. Cette saturation est une bonne indication de l'existence d'un phénomène concurrent au phénomène d'amorphisation, le phénomène de recristallisation. Ce phénomène est accompagné comme nous avons pu l'observer lors de l'étude des monocristaux par diffraction des rayons X (partie A, Chapitre III) d'un phénomène de relaxation des contraintes, qui se traduit par une diminution des déformations. Ainsi, les contraintes exercées, engendrant une déformation élastique jusqu'à une fluence de  $10^{13}$  Kr.cm<sup>-2</sup>, sont relâchées à  $5.10^{13}$  Kr.cm<sup>-2</sup>. Enfin, notons que les tailles moyennes des cristallites sont conservées.

Pour trouver une loi régissant l'amorphisation, nous avons tracé (figure III-2) l'évolution de la fraction d'endommagement en fonction de la fluence d'irradiation. Cette fraction d'endommagement  $F_d$  a ensuite été affinée suivant deux modèles, un modèle de simple impact et un modèle de double impact comme lors de l'étude des monocristaux naturels de fluoroapatite en micro-spectrométrie Raman. Les résultats de nos affinements sont présentés dans le tableau III-2. Ils indiquent qu'un modèle de double impact donne des résultats plus satisfaisant qu'un modèle de simple impact. Le facteur d'accord,  $\chi^2$ , est nettement plus faible dans le cas d'un modèle de double impact.

Ces affinements nous permettent de déterminer le taux de dommage maximum (B), de l'ordre de 85 % pour le modèle de double impact, ainsi que les sections efficaces d'amorphisation (A). Ces sections efficaces d'amorphisation nous permettent de calculer le rayon effectif d'amorphisation  $R_e$  induit par le passage des ions. Ce rayon est de  $2,3 \pm 0,1$  nm dans le cas d'un modèle de simple impact et de  $3,5 \text{ nm} \pm 0,1$  nm dans le cas d'un modèle de double impact. Le modèle de double impact est celui qui correspond le mieux au phénomène d'amorphisation. Néanmoins, à faibles fluences, lorsqu'aucun recouvrement n'est possible, les traces latentes formées ont un rayon donné par le modèle de simple impact. Ces traces ne sont pas vraiment amorphes mais constituées probablement d'agrégats de défauts. Remarquons que ces constatations sont relativement en accord avec les observations réalisées en microscopie électronique sur cette même composition Nd<sub>0</sub>, irradiée avec des ions Kr à une fluence de  $10^{11}$  Kr.cm<sup>-2</sup>. Lors de ces observations, nous avons pu mesurer un rayon des traces latentes moyen de l'ordre de 2 nm, sans pouvoir certifier que les traces observées étaient réellement amorphes. Ce rayon observé est un peu inférieur au rayon déterminé en diffraction X, en raison des phénomènes de recristallisation opérant sous le faisceau électronique, mais correspond bien aux tailles moyennes de domaines cohérents pour les plus faibles fluences.

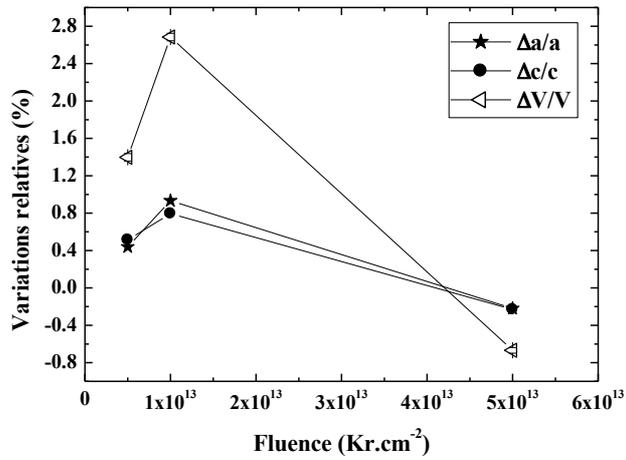


Figure III-1 : Variations relatives des paramètres de maille et du volume de maille d'un échantillon Nd<sub>0</sub> irradié avec des ions Kr.

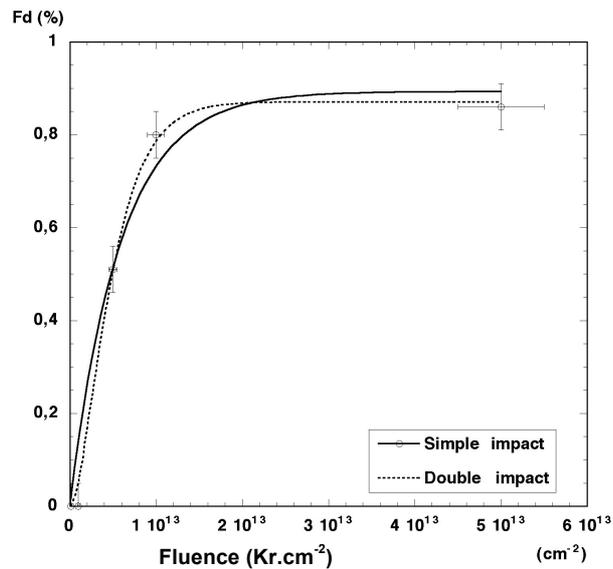


Figure III-2 : Courbe d'endommagement d'un échantillon Nd<sub>0</sub> irradié avec des ions Kr, affinée avec un modèle de simple et de double impact.

Modèle	Simple impact $F_d = B(1 - e^{-A\phi t})$	Double impact $F_d = B(1 - (1 + A\phi t) e^{-A\phi t})$
<b>A = □ R<sub>e</sub><sup>2</sup> (cm<sup>2</sup>)</b>	1,7 ± 0,2.10 <sup>-13</sup>	3,9 ± 0,3.10 <sup>-13</sup>
<b>R<sub>e</sub> (nm)</b>	2,3 ± 0,1	3,5 ± 0,1
<b>B (Taux de dommage max.)</b>	0,87 ± 0,03	0,85 ± 0,03
<b>χ<sup>2</sup></b>	0,025	0,003

Tableau III-2 : Résultats des affinements de la courbe d'endommagement (figure III-2) réalisés en utilisant un modèle de double ou de simple impact.

### III-1-2-Irradiation avec des ions I

Les résultats des simulations obtenus sur des échantillons Nd<sub>0</sub> irradiés avec des ions I sont regroupés dans le tableau III-3.

Fluence (I.cm <sup>-2</sup> )	0	5.10 <sup>11</sup>	3.10 <sup>12</sup>	5.10 <sup>12</sup>	10 <sup>13</sup>
F <sub>d</sub> (%)	0	14(2)	53(2)	71(5)	87(2)
<b>Cristal</b>					
a (Å)	9,3365(3)	9,3603(3)	9,3645(3)	9,3765(5)	9,3719(4)
c (Å)	6,8560(5)	6,8790(5)	6,8840(5)	6,8881(6)	6,8857(6)
Δa/a <sub>0</sub> (%)	-	+0,25(1)	+0,30(1)	+0,43(1)	+0,38(1)
Δc/c <sub>0</sub> (%)	-	+0,34(1)	+0,41(1)	+0,47(2)	+0,43(2)
ΔV/V <sub>0</sub> (%)	-	+0,85(3)	+1,01(3)	+1,33(3)	+1,20(3)
<t> (Å)	2936(387)	895(53)	803(55)	768(53)	823(80)
<b>Amorphe</b>					
a (Å)	-	9,62(3)	9,61(4)	9,80(2)	10,22(1)
c (Å)	-	7,67(3)	7,14(6)	7,12(3)	6,87(2)
<t> (Å)	-	45(9)	33(3)	26(1)	30(1)
R <sub>w</sub> (%)	14,6	23,9	13,3	10,4	6,7
R <sub>B</sub> (%)	9,1	15,1	9,0	7,3	4,9

Tableau III-3 : Variations des paramètres des céramiques frittées de composition Nd<sub>0</sub>, irradiées avec des ions I, déduites d'un affinement avec correction de texture.

Comme dans le cas de l'irradiation avec des ions Kr, nous pouvons observer une augmentation de la fraction d'endommagement avec la fluence d'irradiation (figure III-4). L'augmentation de la fraction d'endommagement est accompagnée d'une augmentation des déformations (figure III-3) jusqu'à une fluence de 5.10<sup>12</sup> ions.cm<sup>-2</sup>. Puis, à une fluence de 10<sup>13</sup> ions.cm<sup>-2</sup>, les contraintes commencent à se relaxer.

Les résultats de l'affinement de la fraction d'endommagement, présentés dans le tableau III-4, montrent nettement que dans ce cas, le modèle de simple impact est le plus satisfaisant. Les traces induites lors d'une irradiation avec des ions I sont amorphes, même à faibles fluences lorsqu'aucun recouvrement ne peut avoir lieu. Ce modèle d'endommagement est différent du modèle observé dans le cas de l'irradiation avec des ions Kr. Le modèle d'endommagement dépend donc de la perte d'énergie électronique de l'ion créant l'irradiation. De plus, le taux de dommages maximum est de 90 %, supérieur à celui observé dans le cas d'un double impact, lors d'une irradiation avec des ions Kr (85 %). Cependant, la saturation n'est tout de même pas atteinte à cause des phénomènes de recristallisation. Enfin, le rayon déterminé est de 3,2 nm. Ce rayon est supérieur à faible fluence, à celui observé dans le cas d'une irradiation avec des ions Kr (2,3 nm), lorsque seul un simple impact peut avoir lieu. Cela va bien dans le sens de nos observations en microscopie électronique qui montrent une augmentation du rayon des traces observées, à une fluence de 10<sup>11</sup> ions.cm<sup>-2</sup>, avec la perte d'énergie électronique.

Enfin, notons que la taille moyenne des cristallites (tableau III-3) diminue avec la diminution des longueurs de cohérence. Puis, lors de la recristallisation cette taille augmente avec l'augmentation de la longueur de cohérence. En fait, lors de toutes nos analyses, sauf lors de l'irradiation avec des ions Kr sur la composition Nd<sub>0</sub>, nous avons observé cette diminution de la taille des cristallites avec la fluence d'irradiation. Par contre, le phénomène observé lors de l'irradiation avec des ions Kr sur la composition Nd<sub>0</sub> est peut-être en rapport avec le modèle d'endommagement qui, seulement dans ce cas, est un modèle de double impact. On peut penser que les dégâts d'irradiation étant plus ponctuels, les longueurs de cohérence sont conservées et que la recristallisation se fait avec la même cohérence. Cela explique la conservation de la taille moyenne des cristallites.

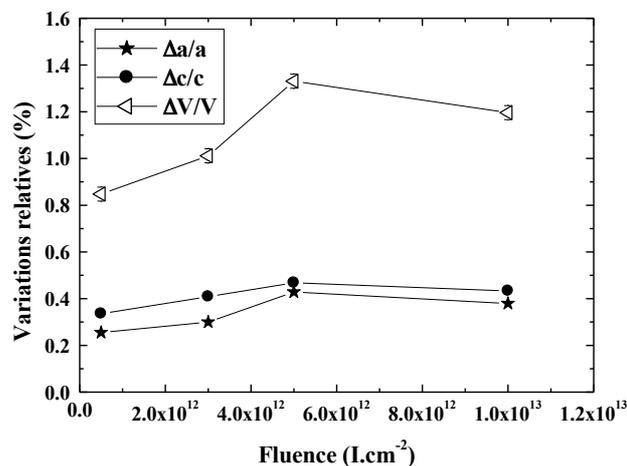


Figure III-3 : Variations relatives des paramètres de maille et du volume de maille d'un échantillon Nd<sub>0</sub> irradié avec des ions I.

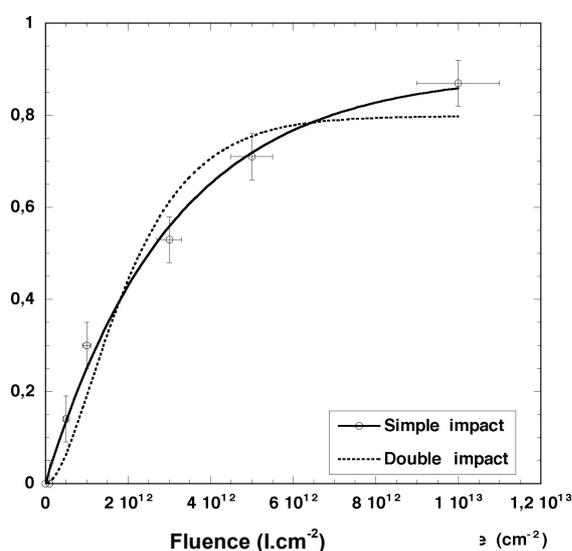


Figure III-4 : Courbe de dommage, d'un échantillon Nd<sub>0</sub> irradié avec des ions I, affinée avec un modèle de simple et de double impact.

Modèle	Simple impact $F_d = B(1 - e^{-A_t})$	Double impact $F_d = B(1 - (1 + A\phi t) e^{-A_t})$
$A = \square R_e^2$ (cm <sup>2</sup> )	$3,3 \pm 0,2 \cdot 10^{-13}$	$9,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-13}$
$R_e$ (nm)	$3,2 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,1$
<b>B</b> (Taux de dommage max.)	$0,90 \pm 0,04$	$0,80 \pm 0,04$
$\chi^2$	0,003	0,032

Tableau III-4 : Résultats des affinements de la courbe de dommage (figure III-4) réalisés en utilisant un modèle de double ou de simple impact.

### III-2- Irradiation à forte perte d'énergie électronique: Irradiation avec des ions Au

Cette irradiation nous a permis d'étudier le comportement de la fluoroapatite soumise à une irradiation engendrant une forte perte d'énergie électronique (tableau III-5).

Fluence (Au.cm <sup>-2</sup> )	0	2.10 <sup>11</sup>	2,5.10 <sup>11</sup>	3.10 <sup>11</sup>	5.10 <sup>11</sup>	6.10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>
F <sub>d</sub> (%)	0	27(8)	30(6)	34(6)	35(5)	26(5)	27(5)
<b>Cristal</b>							
a (Å)	9,3365(3)	9,353(1)	9,3685(4)	9,3736(4)	9,3843(5)	9,3681(9)	9,3304(7)
c (Å)	6,8560(5)	6,877(1)	6,8833(4)	6,8875(4)	6,8940(4)	6,8773(9)	6,8514(7)
Δa/a <sub>0</sub> (%)	-	+0,18(1)	+0,34(1)	+0,40(1)	+0,51(1)	+0,34(1)	-0,07(1)
Δc/c <sub>0</sub> (%)	-	+0,31(2)	0,40(1)	+0,46(1)	+0,55(1)	+0,31(2)	-0,07(2)
ΔV/V <sub>0</sub> (%)	-	+0,66(5)	+1,09(3)	+1,26(3)	+1,59(3)	+0,99(5)	-0,20(4)
<t> (Å)	2936(387)	1940(390)	1867(111)	1570(80)	1036(43)	324(12)	563(18)
<b>Amorphe</b>							
a (Å)	-	9,45(3)	9,51(8)	9,55(6)	9,63(6)	9,82(7)	9,73(3)
c (Å)	-	7,8(3)	7,83(9)	7,70(7)	7,83(7)	8,26(6)	7,80(7)
<t> (Å)	-	28(5)	26(6)	27(5)	29(5)	52(20)	52(15)
R <sub>w</sub> (%)	14,6	14,0	13,9	12,3	12,8	9,4	13,8
R <sub>B</sub> (%)	9,1	12,4	9,4	8,3	8,7	6,7	9,6

Tableau III-5 : Variations des paramètres des céramiques frittées de composition Nd<sub>0</sub>, irradiées avec des ions Au, déduites d'un affinement avec correction de texture.

L'évolution de la fraction d'endommagement a, dans ce cas, un comportement très particulier. A faible fluence (2.10<sup>11</sup> Au.cm<sup>-2</sup>), le pourcentage de phase amorphe est déjà conséquent, supérieur à celui induit par une irradiation avec des ions Kr ou I. Cela confirme qu'à faibles fluences, le pourcentage de phase amorphe augmente avec la perte d'énergie électronique. Ce pourcentage augmente avec la fluence jusqu'à 5.10<sup>11</sup> Au.cm<sup>-2</sup>, où il atteint alors un pourcentage de 35 %. Cette augmentation est accompagnée d'une augmentation des déformations et du volume de maille de la phase cristalline (tableau III-5 et figure III-5). Notons que ces déformations prennent des valeurs plus importantes que dans le cas d'une irradiation avec des ions Kr et I. Les déformations à faibles fluences semblent augmenter avec la perte d'énergie électronique. Cet effet de la perte d'énergie électronique sur les déformations est analogue à celui que nous avons pu observer lors de l'étude des monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango (partie A, Chapitre III).

A partir de 6.10<sup>11</sup> Au.cm<sup>-2</sup>, la fraction d'endommagement chute brutalement. Le phénomène de recristallisation que l'on avait vu jusqu'à présent (Kr et I) limiter la fraction d'endommagement, permet dans ce cas de diminuer fortement cette fraction. La perte d'énergie électronique déposée lors de l'irradiation crée plus de recristallisation au sein de la matrice que d'endommagement. A cette recristallisation s'ajoute un phénomène de relaxation des contraintes (tableau III-5 et figure III-5) à partir de 5.10<sup>11</sup> Au.cm<sup>-2</sup>. On est bien en présence d'un phénomène de recristallisation sous faisceau d'ions, analogue au phénomène de recristallisation que l'on a pu observer sous faisceau électronique.

L'étude de cette composition nous a permis de confirmer les observations réalisées en microscopie électronique à faible fluence. L'endommagement à faible fluence augmente avec la perte d'énergie électronique. Par contre, les phénomènes de recristallisation sont tels que l'on n'arrive jamais à amorphiser complètement cette structure. Notons que cette étude est aussi tout à fait en accord avec celle réalisée en micro-spectrométrie Raman sur des monocristaux de fluoroapatite (partie B, chapitre III). De plus, la fraction d'endommagement induite par l'irradiation avec les ions Au (figure III-6) n'a pu faire l'objet d'un affinement selon une loi de simple ou de double impact, car les phénomènes de recristallisation ne sont pas pris en compte dans ces différentes lois.

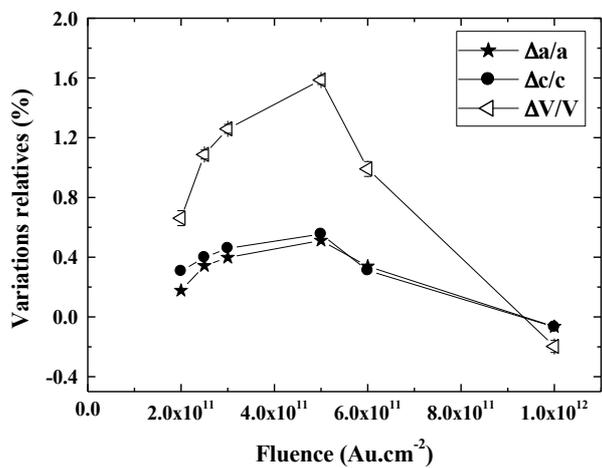


Figure III-5 : Variations relatives des paramètres de maille et du volume de maille d'un échantillon Nd<sub>0</sub> irradié avec des ions Au.

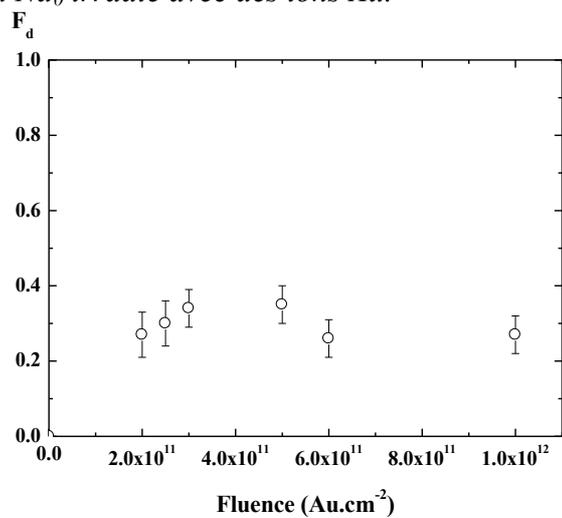


Figure III-6 : Courbe de dommage d'un échantillon Nd<sub>0</sub> irradié avec des ions Au.

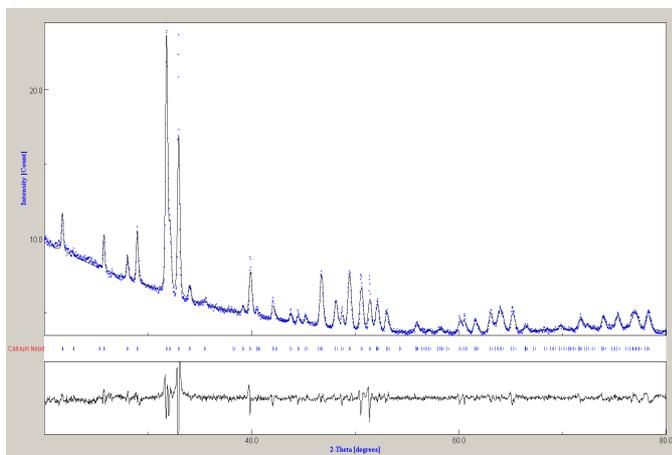
## IV-Influence de la composition

Nous avons choisi d'étudier l'influence de la composition en analysant le comportement de deux autres compositions Nd<sub>1</sub> et Nd<sub>6</sub>. Nd<sub>1</sub> est la composition qui semble présenter le plus grand intérêt dans le cas d'un stockage de radionucléides (paragraphe III, Chapitre I). Nd<sub>6</sub> va nous permettre d'étudier l'endommagement d'une composition se situant, par rapport à Nd<sub>0</sub>, à l'autre bout de la solution solide.

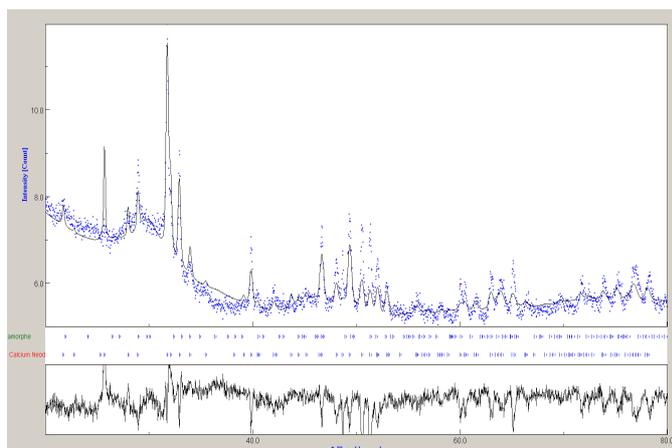
### IV-1-Composition Nd<sub>1</sub>

Les diffractogrammes que nous avons pu observer sur cette composition sont très semblables à ceux de la composition Nd<sub>0</sub>. La figure IV-1 présente un affinement de diffractogrammes obtenu sur une composition vierge (a) et sur une composition irradiée à une fluence de 10<sup>13</sup> Kr.cm<sup>-2</sup> (b). Ces affinements, comme précédemment, ont été réalisés avec une correction de texture arbitraire. Néanmoins, cet échantillon, comme nous l'avons précisé dans la partie B du Chapitre II, est moins texturé que le précédent, ce qui nous permet de réaliser des affinements de meilleure qualité.

Après irradiation, comme nous le constatons sur la figure IV-1b, nous observons deux modulations amorphes se situant vers 30° en 2 théta pour le premier ordre et vers 48° pour le deuxième ordre de la modulation.



a)



b)

Figure IV-1 : Diffractogrammes de rayons X expérimental et calculé, obtenus sur un échantillon Nd<sub>1</sub> avec correction de texture : a) vierge et b) irradié à 5.10<sup>13</sup> Kr.cm<sup>-2</sup>.

Analysons maintenant ce qui se passe lorsque cette composition est soumise à une irradiation en terme de fraction d'endommagement et de variations de paramètres de maille.

#### IV-1-1-Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions I et Kr

##### A-Irradiation avec des ions Kr

Contrairement à la composition Nd<sub>0</sub>, dès la fluence de 10<sup>12</sup> Kr.cm<sup>-2</sup>, le pourcentage d'amorphe est déjà conséquent (25 %) (tableau IV-1), ce qui est le signe d'une amorphisation se faisant avec un modèle de simple impact. La fraction d'endommagement augmente ensuite, en restant légèrement supérieure à celle enregistrée dans le cas de Nd<sub>0</sub> (tableau III-1). Nous pouvons faire la même remarque sur l'évolution des déformations (tableau IV-1 et figure IV-2). Il semble que les déformations augmentent avec la substitution ce qui est en accord avec l'augmentation de la fraction d'endommagement.

Une autre ressemblance avec la composition Nd<sub>0</sub> réside dans le fait que cette composition ne s'endommage pas complètement : elle atteint au maximum 90 % à 5.10<sup>13</sup> Kr.cm<sup>-2</sup>. Cette saturation est due à un phénomène de recristallisation qui est accompagné (tableau IV-1 et figure IV-2) d'un début de relaxation des contraintes (les déformations diminuent entre 10<sup>13</sup> Kr.cm<sup>-2</sup> et 5.10<sup>13</sup> Kr.cm<sup>-2</sup>).

Fluence (Kr.cm <sup>-2</sup> )	0	10 <sup>12</sup>	5.10 <sup>12</sup>	10 <sup>13</sup>	5.10 <sup>13</sup>
F <sub>d</sub> (%)	0	25(3)	64(6)	77(3)	90(2)
<b>Cristal</b>					
a (Å)	9,4004(3)	9,4315(9)	9,4545(8)	9,4969(10)	9,4106(9)
c (Å)	6,9003(2)	6,9293(8)	6,9493(10)	6,9761(13)	6,9112(11)
Δa/a <sub>0</sub> (%)	-	+0,33(1)	+0,58(1)	+1,03(1)	+0,11(1)
Δc/c <sub>0</sub> (%)	-	+0,42(1)	+0,71(2)	+1,10(2)	+0,16(2)
ΔV/V <sub>0</sub> (%)	-	+1,09(4)	+1,87(4)	+3,19(5)	+0,38(4)
<t> (Å)	1987(100)	1906(172)	1753(153)	1004(118)	1014(101)
<b>Amorphe</b>					
a (Å)	-	10,01(2)	10,01(3)	10,35(2)	10,12(9)
c (Å)	-	6,47(2)	7,33(4)	6,61(2)	7,01(3)
<t> (Å)	-	27(5)	21(1)	31(6)	37(5)
R <sub>w</sub> (%)	6,3	8,9	5,1	4,9	5,9
R <sub>B</sub> (%)	4,9	5,7	3,4	3,7	4,2

Tableau IV-1 : Variations des paramètres des céramiques frittées de composition Nd<sub>1</sub>, irradiées avec des ions Kr, déduites d'un affinement avec correction de texture.

La figure IV-3 présente les affinements de la fraction d'endommagement réalisés sur cette

composition, ces résultats sont présentés dans le tableau IV-2. Ces résultats montrent que contrairement au cas de Nd<sub>0</sub>, le modèle de simple impact est le plus représentatif du phénomène d'amorphisation. Dans ce cas, dès le premier impact, une trace amorphe est créée. On peut supposer que dans le cas de la composition Nd<sub>1</sub>, la trace amorphe induite lors du passage d'un ion est plus stable et recristallise moins. Ces résultats permettent de déterminer un taux de dommage maximum de 87 % légèrement supérieur à celui déterminé dans le cas de la composition Nd<sub>0</sub> lors d'un modèle de double impact (85 %) (tableau III-2) et un rayon effectif d'amorphisation, légèrement supérieur de 2,9 nm ± 0,2 nm à celui déterminé sur Nd<sub>0</sub>, en simple impact (2,3 ± 0,1 nm). L'endommagement semble donc augmenter avec la double substitution néodyme-silicate.

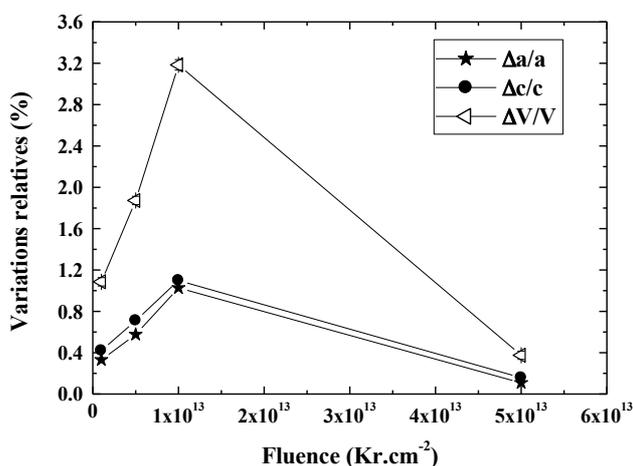


Figure IV-2 : Variations relatives des paramètres de maille et du volume de maille d'un échantillon Nd<sub>1</sub> irradié avec des ions Kr.

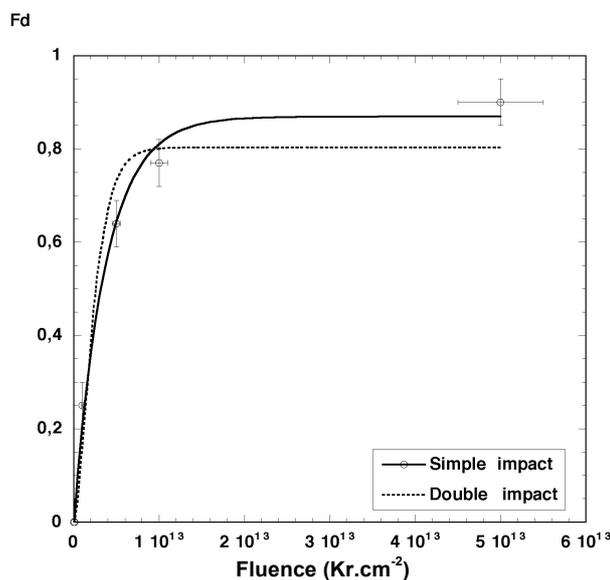


Figure IV-3 : Courbe de dommage, d'un échantillon Nd<sub>1</sub> irradié avec des ions Kr, affinée avec un modèle de simple et de double impact.

Modèle	Simple impact $F_d = B(1 - e^{-A \cdot t})$	Double impact $F_d = B(1 - (1 + A\phi t) e^{-A \cdot t})$
$A = \square R_c^2$ (cm <sup>2</sup> )	$2,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-13}$	$8,1 \pm 2,3 \cdot 10^{-13}$
$R_c$ (nm)	$2,9 \pm 0,2$	$5,1 \pm 0,7$
<b>B (Taux de dommage max.)</b>	$0,87 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,06$
$\chi^2$	0,005	0,028

Tableau IV-2 : Résultats des affinements de la courbe de dommage (figure IV-3) réalisés en utilisant un modèle de double ou de simple impact.

Les compositions Nd<sub>0</sub> et Nd<sub>1</sub> semblent très proches, hormis le fait que l'état d'équilibre est plus instable dans le cas de Nd<sub>0</sub> où les phénomènes de recristallisation sont plus importants.

### B-Irradiation avec des ions I

L'irradiation avec des ions I permet de continuer les comparaisons entre les compositions. L'évolution de la fraction d'endommagement ainsi que l'évolution des déformations sont très proches de celles observées dans le cas de Nd<sub>0</sub>. Cependant ces paramètres sont toujours un peu plus élevés, comme le montre le tableau IV-3 et la figure IV-4.

Fluence (I.cm <sup>-2</sup> )	0	5.10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	3.10 <sup>12</sup>	5.10 <sup>12</sup>	10 <sup>13</sup>
<b>F<sub>d</sub> (%)</b>	0	16(6)	34(3)	62(6)	80(5)	92(3)
<b>Cristal</b>						
<b>a (Å)</b>	9,4004(3)	9,4258(10)	9,4291(9)	9,4351(8)	9,4456(10)	9,4391(10)
<b>c (Å)</b>	6,9003(2)	6,9251(11)	6,9260(11)	6,9402(10)	6,9439(13)	6,9382(13)
<b>Δa/a<sub>0</sub> (%)</b>	-	+0,27(1)	+0,31(1)	+0,37(1)	+0,48(1)	+0,41(1)
<b>Δc/c<sub>0</sub> (%)</b>	-	+0,36(2)	+0,37(2)	+0,58(2)	+0,63(2)	+0,55(2)
<b>ΔV/V<sub>0</sub> (%)</b>	-	+0,90(5)	+0,99(4)	+1,32(4)	+1,60(5)	+1,38(5)
<b>&lt;t&gt; (Å)</b>	1987(100)	1197(145)	736(52)	712(43)	321(36)	309(41)
<b>Amorphe</b>						
<b>a (Å)</b>	-	9,98(5)	10,06(6)	10,28(3)	10,24(3)	10,32(4)
<b>c (Å)</b>	-	7,15(5)	7,83(5)	7,66(3)	6,69(4)	6,64(6)
<b>&lt;t&gt; (Å)</b>	-	29(7)	40(7)	21(1)	19(6)	18(6)
<b>R<sub>w</sub> (%)</b>	6,3	7,6	10,0	5,4	3,3	3,4
<b>R<sub>B</sub> (%)</b>	4,9	4,5	5,8	3,7	2,5	2,5

Tableau IV-3 : Variations des paramètres des céramiques frittées de composition Nd<sub>1</sub>, irradiées avec des ions I, déduites d'un affinement avec correction de texture.

Les affinements ainsi que leurs résultats sont présentés respectivement figure IV-5 et tableau IV-4. Le modèle le mieux adapté au processus d'endommagement est toujours le modèle de simple impact. Il permet de déterminer un rayon R<sub>c</sub> de l'ordre de 3,5 nm, supérieur à celui déterminé sur cette même composition, lors d'une irradiation avec des ions Kr (2,9 nm). Ce rayon est aussi supérieur à celui déterminé sur la composition Nd<sub>0</sub>, irradiée avec des ions I (3,2 nm), ce qui confirme l'augmentation de l'endommagement avec la substitution et la perte d'énergie électronique.

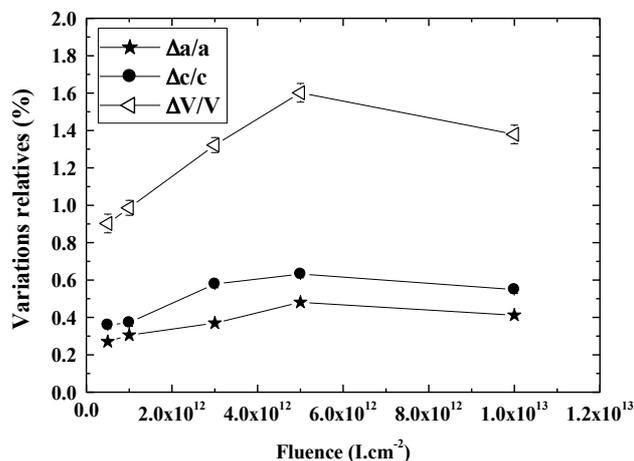


Figure IV-4 : Variations relatives des paramètres de maille et du volume de maille d'un échantillon Nd<sub>1</sub> irradié avec des ions I.

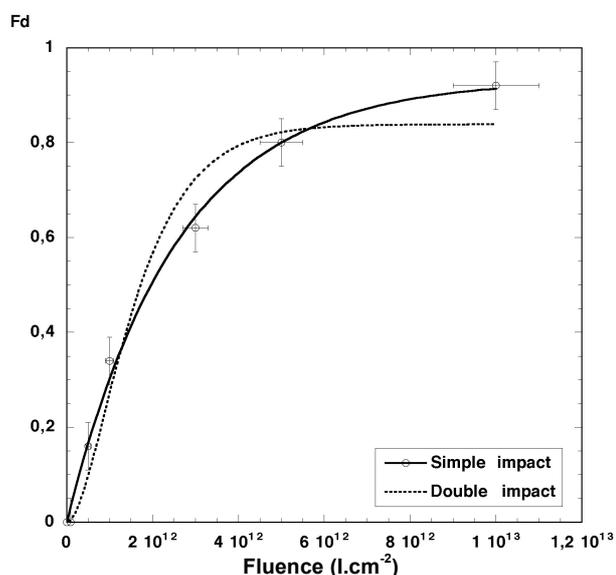


Figure IV-5 : Courbe de dommage, d'un échantillon Nd<sub>1</sub> irradié avec des ions I, affinée avec un modèle de simple et de double impact.

Modèle	Simple impact $F_d = B(1 - e^{-A\phi t})$	Double impact $F_d = B(1 - (1 + A\phi t) e^{-A\phi t})$
$A = \square R_e^2$ (cm <sup>2</sup> )	$3,9 \pm 0,3 \cdot 10^{-13}$	$11,6 \pm 2,0 \cdot 10^{-13}$
$R_e$ (nm)	$3,5 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,5$
<b>B (Taux de dommage max.)</b>	$0,93 \pm 0,03$	$0,84 \pm 0,05$
$\chi^2$	0,003	0,026

Tableau IV-4 : Résultats des affinements de la courbe de dommage (figure IV-5) réalisés en utilisant un modèle de double ou de simple impact.

#### IV-1-2-Irradiation à forte perte d'énergie électronique : Irradiation avec des ions Au

Lors de cette irradiation (tableau IV-5), nous observons un phénomène de recristallisation important avec une fraction d'endommagement qui ne dépasse pas 40 %. Cette irradiation induit pourtant une perte d'énergie électronique au sein de la matrice plus importante que les irradiations avec des ions Kr et I. Les dommages induits en termes de pourcentage de phase amorphe et de déformation (figure IV-6), sont en fait plus importants à faibles fluences mais, à plus fortes fluences, le phénomène de

recristallisation prédomine.

Nous pouvons apprécier la différence de comportement avec la composition  $Nd_0$  : la composition  $Nd_1$  recristallise moins. A aucun moment, la fraction d'endommagement ne diminue avec la fluence. L'étude de cette composition nous permet d'affirmer que cette composition s'endommage davantage à faibles fluences que  $Nd_0$  mais recristallise moins (même si cette composition ne s'amorphise jamais totalement). Si nous observons un plus faible endommagement à faibles fluences dans le cas de  $Nd_0$ , cela peut être dû au fait que cette composition a déjà mieux recristallisé que  $Nd_1$ .

Fluence (Au.cm <sup>-2</sup> )	0	2.10 <sup>11</sup>	2,5.10 <sup>11</sup>	3.10 <sup>11</sup>	5.10 <sup>11</sup>	6.10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>
F <sub>d</sub> (%)	0	28(2)	34(3)	37(3)	37(4)	37(4)	40(4)
<b>Cristal</b>							
a (Å)	9,4004(3)	9,4305(7)	9,4330(3)	9,4388(4)	9,4590(4)	9,4401(6)	9,4116(6)
c (Å)	6,9003(2)	6,9341(4)	6,9352(4)	6,9360(4)	6,9500(3)	6,9412(5)	6,9201(5)
Δa/a <sub>0</sub> (%)	-	+0,32(1)	+0,35(1)	+0,41(1)	+0,62(1)	+0,42(1)	+0,12(1)
Δc/c <sub>0</sub> (%)	-	+0,49(1)	+0,51(1)	+0,52(1)	+0,72(1)	+0,59(1)	+0,29(1)
ΔV/V <sub>0</sub> (%)	-	+1,13(3)	+1,20(2)	+1,34(2)	+1,98(2)	+1,44(3)	+0,53(3)
<t> (Å)	1987(100)	901(55)	786(55)	752(30)	632(10)	405(6)	305(8)
<b>Amorphe</b>							
a (Å)	-	10,07(6)	10,08(7)	10,08(5)	10,10(6)	10,12(4)	10,06(4)
c (Å)	-	7,98(7)	7,97(9)	7,96(6)	7,98(6)	8,03(5)	7,97(5)
<t> (Å)	-	24(4)	28(4)	23(1)	28(5)	31(3)	31(3)
R <sub>w</sub> (%)	6,3	5,5	5,3	5,4	5,2	5,1	4,7
R <sub>B</sub> (%)	4,9	3,9	3,8	3,9	3,7	3,6	3,4

Tableau IV-5 : Variations des paramètres des céramiques frittées de composition  $Nd_1$ , irradiées avec des ions Au, déduites d'un affinement avec correction de texture.

Néanmoins, les phénomènes de recristallisation sont trop importants pour permettre de réaliser un affinement de la fraction d'endommagement (figure IV-7) avec les modèles que nous avons jusqu'alors utilisés.

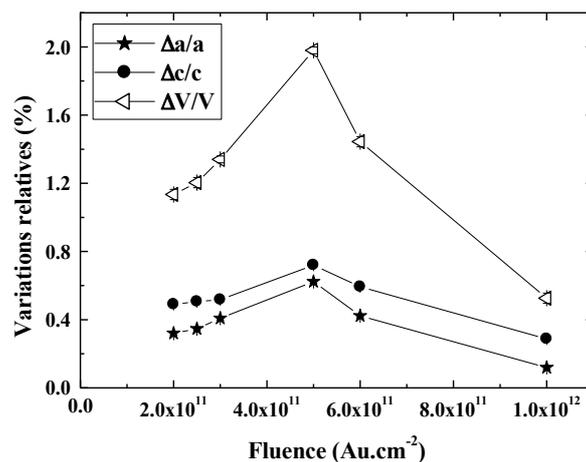


Figure IV-6 : Variations relatives des paramètres de maille et du volume de maille d'un échantillon  $Nd_1$  irradié avec des ions Au.

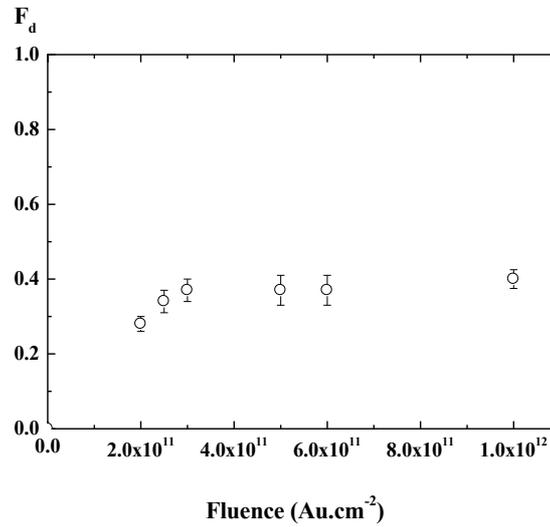


Figure IV-7 : Courbe de dommage, d'un échantillon Nd<sub>1</sub> irradié avec des ions Au.

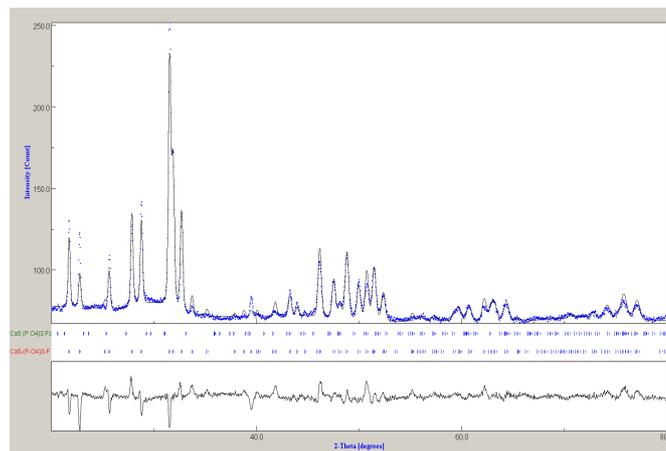
## IV-2-Composition Nd<sub>6</sub>

Cette dernière étude portant sur la composition Nd<sub>6</sub> a été réalisée avec une irradiation avec des ions I et des ions Au.

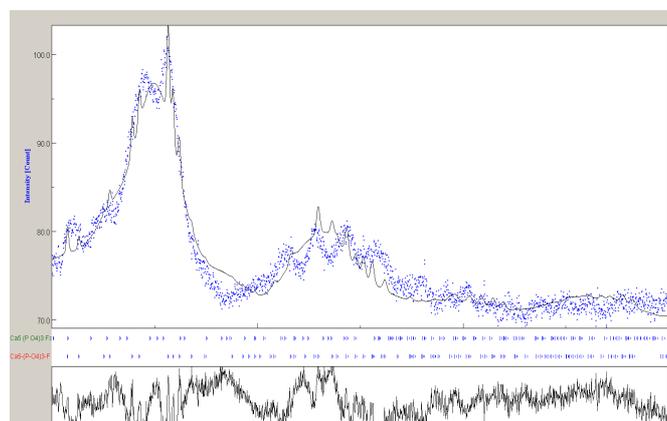
### IV-2-1-Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions I

Les résultats des simulations obtenus lors de l'irradiation avec des ions I sont regroupés dans le tableau IV-6.

A faible fluence, la fraction d'endommagement présente des valeurs bien plus importantes que celles observées dans le cas du composé Nd<sub>1</sub> et dans le cas du composé Nd<sub>0</sub>.



a)



b)

Figure IV-8 : Diffractogrammes de rayons X expérimental et calculé, obtenus sur un échantillon Nd<sub>6</sub> avec correction de texture : a) vierge et b) irradié à 3.10<sup>12</sup> I.cm<sup>-2</sup>.

Ainsi, cette fraction d'endommagement atteint la valeur de 55 % à 5.10<sup>11</sup> I.cm<sup>-2</sup> contre 16 % dans le cas de Nd<sub>1</sub> et 14 % dans le cas de Nd<sub>0</sub>. Cela confirme nos observations réalisées en microscopie électronique à une fluence de 10<sup>11</sup> ions.cm<sup>-2</sup> sur les compositions Nd<sub>0</sub> et Nd<sub>6</sub> lors des irradiations avec des ions Kr et Xe : Nd<sub>6</sub> s'endommage plus que Nd<sub>0</sub>. Notons que les déformations sont aussi plus importantes que celles déterminées lors de l'analyse des composés Nd<sub>1</sub> et Nd<sub>0</sub>. Les déformations (figure IV-9) augmentent donc bien avec la substitution.

L'étude de l'évolution de la fraction d'endommagement révèle dans le cas présent que très vite, à une fluence de 3.10<sup>12</sup> I.cm<sup>-2</sup>, on arrive à une amorphisation quasi-complète de la matrice. Nd<sub>6</sub> recristallise donc moins que Nd<sub>0</sub> et Nd<sub>1</sub>. Là encore, nous sommes en accord avec les données de microscopie électronique.

Enfin, remarquons que les affinements réalisés sur cette composition présentent de très bons facteurs de confiance dus à la très faible texturation de cette composition.

Fluence (I.cm <sup>-2</sup> )	0	5.10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	3.10 <sup>12</sup>	5.10 <sup>12</sup>
F <sub>d</sub> (%)	0	55(2)	75(7)	96(4)	96(4)
<b>Cristal</b>					
a (Å)	9,53(1)	9,5725(3)	9,5826(3)	9,6443(3)	9,6243(3)
c (Å)	7,01(1)	7,0527(5)	7,0500(4)	7,1010(4)	7,0844(4)
Δa/a <sub>0</sub> (%)	-	+0,45(10)	+0,55(11)	+1,20(11)	+0,99(11)
Δc/c <sub>0</sub> (%)	-	+0,61(15)	+0,57(15)	+1,30(15)	+1,06(15)
ΔV/V <sub>0</sub> (%)	-	+1,51(37)	+1,68(36)	+3,74(36)	+3,07(36)
<t> (Å)	-	886(23)	361(10)	798(30)	760(40)
<b>Amorphe</b>					
a (Å)	-	10,03(6)	10,22(3)	10,25(1)	10,24(2)
c (Å)	-	7,90(8)	7,81(4)	7,05(2)	6,69(2)
<t> (Å)	-	40(8)	40(2)	28(10)	18(6)
R <sub>w</sub> (%)	-	3,0	2,9	3,2	3,3
R <sub>B</sub> (%)	-	2,0	2,1	2,4	2,5

Tableau IV-6 : Variations des paramètres des céramiques frittées de composition Nd<sub>6</sub>, irradiées avec des ions I, déduites d'un affinement avec correction de texture.

Les résultats des affinements de la courbe de dommage (figure IV-10), présentés dans le tableau IV-7 permettent de déterminer un taux maximum de dommage de 98 %, ainsi qu'un rayon de 7,0 nm supérieurs à ceux observés, pour cette même irradiation, sur les compositions Nd<sub>1</sub> et Nd<sub>0</sub>. Notons que ce rayon déterminé lors d'une irradiation avec des ions I est très supérieur à celui observé en microscopie électronique lors d'une irradiation avec des ions Xe (5,0 nm). Ces deux irradiations présentent pourtant une perte d'énergie électronique quasiment identique (18,6 keV/nm dans le cas de I et 18,0 keV/nm dans

le cas de Xe).

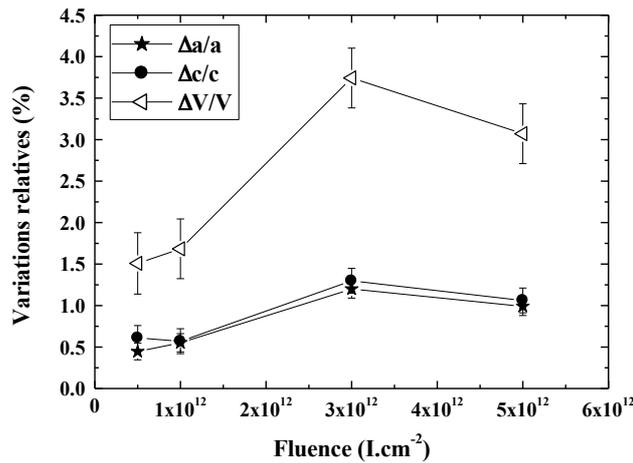


Figure IV-9 : Variations relatives des paramètres de maille et du volume de maille d'un échantillon Nd<sub>6</sub> irradié avec des ions I.

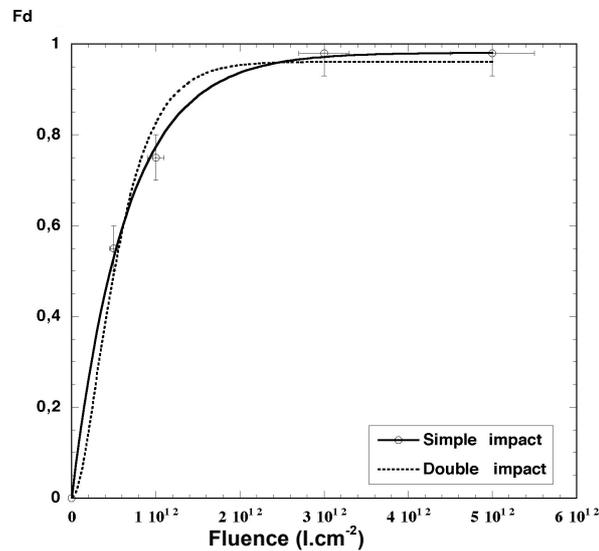


Figure IV-10 : Courbe de dommage, d'un échantillon Nd<sub>6</sub> irradié avec des ions I, affinée avec un modèle de simple et de double impact.

Modèle	Simple impact $F_d = B(1 - e^{-A\phi t})$	Double impact $F_d = B(1 - (1 + A\phi t) e^{-A\phi t})$
$A = \square R_c^2$ (cm <sup>2</sup> )	$15,6 \pm 0,8 \cdot 10^{-13}$	$34,6 \pm 3,8 \cdot 10^{-13}$
$R_c$ (nm)	$7,0 \pm 0,2$	$10,5 \pm 0,6$
<b>B</b> (Taux de dommage max.)	$0,98 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,04$
$\chi^2$	0,999	0,993

Tableau IV-7 : Résultats des affinements de la courbe de dommage (figure IV-10) réalisés en utilisant un modèle de double ou de simple impact.

#### IV-2-2-Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions Au

Les résultats des affinements de rayons X (tableau IV-8 et figure IV-11) ainsi que les résultats des affinements (tableau IV-9) de la fraction d'endommagement (figure IV-12) permettent de confirmer l'augmentation de l'endommagement pour une même fluence et de la déformation avec la perte d'énergie électronique et avec la substitution. Cependant, les fluences utilisées lors de cette étude n'ont pas été suffisantes pour atteindre le palier de saturation de la courbe d'endommagement.

Fluence (Au.cm <sup>-2</sup> )	0	1.10 <sup>11</sup>	2.10 <sup>11</sup>	2,5.10 <sup>11</sup>	3.10 <sup>11</sup>	5.10 <sup>11</sup>
F <sub>d</sub> (%)	0	33(4)	45(1)	59(6)	64(6)	80(2)
<b>Cristal</b>						
a (Å)	9,53(1)	9,5634(4)	9,5712(4)	9,5753(4)	9,5798(4)	9,5851(4)
c (Å)	7,01(1)	7,0434(5)	7,0498(5)	7,0518(5)	7,0553(5)	7,0595(5)
Δa/a <sub>0</sub> (%)	-	+0,35(11)	+0,43(11)	+0,48(11)	+0,52(11)	+0,58(11)
Δc/c <sub>0</sub> (%)	-	+0,48(15)	+0,59(15)	+0,60(15)	+0,65(15)	+0,71(15)
ΔV/V <sub>0</sub> (%)	-	+1,18(37)	+1,44(37)	+1,56(37)	+1,70(37)	+1,87(37)
<t> (Å)	-	1362(67)	1568(83)	1430(109)	906(53)	1526(85)
<b>Amorphe</b>						
a (Å)	-	9,91(2)	10,03(7)	10,04(4)	9,81(6)	9,736(3)
c (Å)	-	7,94(2)	7,88(9)	8,04(5)	8,06(7)	7,90(3)
<t> (Å)	-	40(3)	40(2)	39(5)	37(8)	33(3)
R <sub>w</sub> (%)	-	5,8	5,2	4,1	3,9	3,5
R <sub>B</sub> (%)	-	3,7	3,3	2,8	2,6	2,6

Tableau IV-8 : Variations des paramètres des céramiques frittées de composition Nd<sub>6</sub>, irradiées avec des ions Au, déduites d'un affinement avec correction de texture.

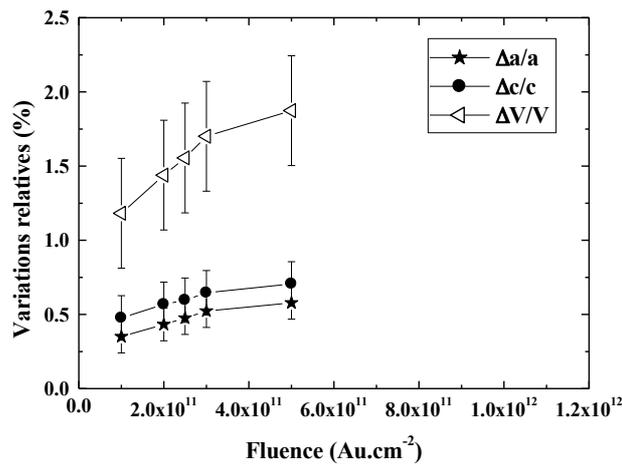


Figure IV-11 : Variations relatives des paramètres de maille et du volume de maille d'un échantillon Nd<sub>6</sub> irradié avec des ions Au.

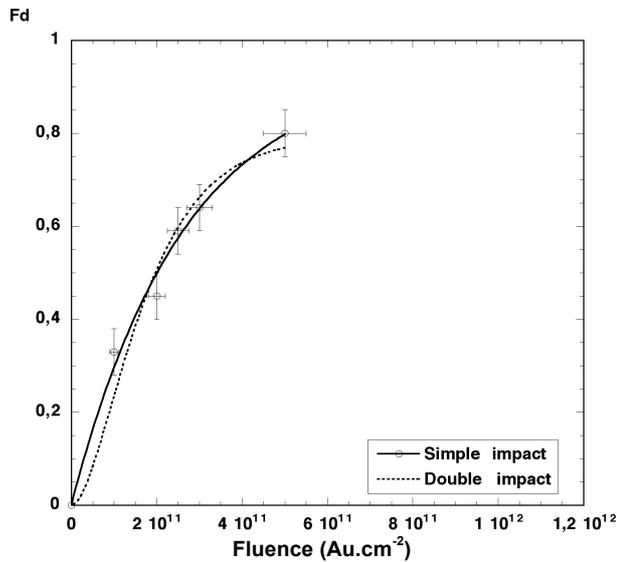


Figure IV-12 : Courbe de dommage, d'un échantillon Nd<sub>6</sub> irradié avec des ions Au, affinée avec un modèle de simple et de double impact.

Modèle	Simple impact $F_d = B(1 - e^{-A\phi})$	Double impact $F_d = B(1 - (1 + A\phi)t) e^{-A\phi}$
$A = \square R_c^2$ (cm <sup>2</sup> )	$37,7 \pm 6,0 \cdot 10^{-13}$	$108,8 \pm 16,2 \cdot 10^{-13}$
$R_c$ (nm)	$10,9 \pm 0,9$	$18,6 \pm 1,4$
<b>B (Taux de dommage max.)</b>	$0,94 \pm 0,08$	$0,79 \pm 0,07$
$\chi^2$	0,004	0,014

Tableau IV-9 : Résultats des affinements de la courbe de dommage (figure IV-6) réalisés en utilisant un modèle de double ou de simple impact.

Enfin, la figure IV-13 présente l'ensemble des rayons effectifs d'amorphisation déterminés lors de cette étude, ainsi que ceux déterminés lors de l'étude en microscopie électronique en transmission. Nous observons qu'effectivement les valeurs de ces rayons augmentent simultanément avec la perte d'énergie électronique et avec la substitution. De plus, pour une perte d'énergie électronique quasiment identique, les rayons déterminés en microscopie électronique ont des valeurs inférieures à celles déterminées en diffraction des rayons X en raison des phénomènes de recristallisation opérant sous le faisceau électronique.

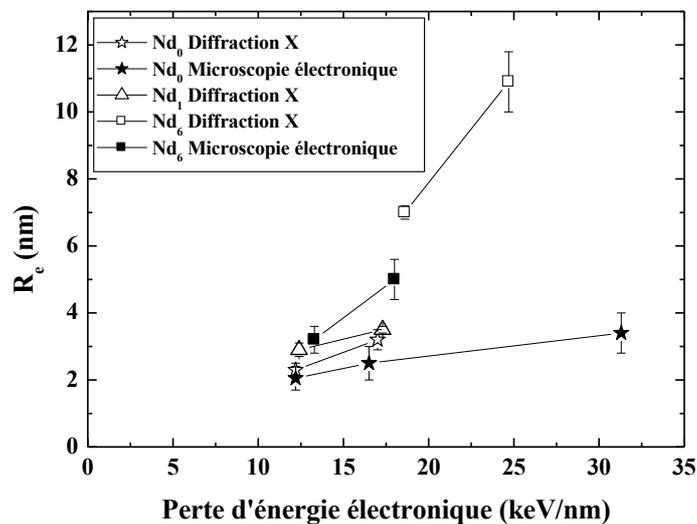


Figure IV-13 : Rayons effectifs d'amorphisation en fonction de la perte d'énergie

*électronique et de la composition, déterminés lors d'une analyse en microscopie électronique et en diffraction des rayons X.*

## V-Discussion

Cette étude nous a permis de suivre l'endommagement de trois compositions de fluoroapatite, sur une large gamme de fluences, pour trois types d'irradiation. Nous avons ainsi suivi l'évolution de la fraction d'endommagement en fonction de la fluence, ce qui nous a permis d'en déduire le taux de dommage maximum et le rayon effectif d'amorphisation. Conjointement, nous avons étudié l'évolution des déformations et de la taille des cristallites en fonction de la fluence. L'influence de la double substitution et de la perte d'énergie électronique a pu être mise en évidence sur ces différents paramètres. Ces observations se résument à quatre points essentiels :

- 1- Rayons effectifs d'amorphisation créés par irradiation avec des ions lourds : ces rayons déterminés à partir de l'affinement de la fraction d'endommagement dans une fluoroapatite totalement silicatée ( $Nd_6$ ), sont supérieurs à ceux observés dans une apatite monosilicatée ( $Nd_1$ ), qui sont eux-mêmes supérieurs à ceux observés dans une apatite totalement phosphatée ( $Nd_0$ ). De plus, ces rayons augmentent avec la perte d'énergie électronique. L'*endommagement* créé par des ions lourds *augmente* donc avec la double substitution *néodyme-silicate* et avec la *perte d'énergie électronique*. Ces constatations sont en parfait accord avec celles obtenues en microscopie électronique.
- 2- Modèle d'endommagement créé par les ions lourds : le *modèle d'endommagement* qui prédomine est un modèle de *simple impact sauf* dans le cas de la composition  $Nd_0$  irradiée avec des ions  $Kr$  où le modèle d'endommagement est un modèle de double impact.
- 3- Déformations : comme lors de l'étude des monocristaux naturels, nous avons observé l'augmentation des déformations à faibles fluences avec la *perte d'énergie électronique*. De plus, nous avons constaté que ces déformations augmentaient avec la *substitution*. Ces résultats sont en accord avec l'augmentation de la fraction d'endommagement.
- 4- Phénomène de recristallisation sous irradiation : comme lors de l'étude par diffraction des rayons X et micro-spectrométrie Raman sur les monocristaux naturels, nous avons constaté que ce phénomène, accompagné d'une relaxation des contraintes dans l'amorphe, *augmente* avec la *perte d'énergie électronique* et avec la *fluence d'irradiation*. De plus, lors de notre étude sur l'influence de la composition, nous avons constaté que ce phénomène de recristallisation se manifeste de manière plus importante dans le cas de  $Nd_0$  que dans le cas de  $Nd_6$ . Ce phénomène de *recristallisation* sous irradiation *diminue* donc avec la *substitution*. Notons que ce résultat est en accord avec le résultat obtenu par Soulet [2] (paragraphe IV, Chapitre I) qui montre que l'efficacité du recuit par  $\alpha$  des défauts nucléaires créés par des ions Pb de 320 keV diminue avec la double substitution.

## Partie C : Etude par micro-spectrométrie Raman

# I-Céramiques frittées analysées

Dans cette partie, nous avons non seulement étudié les céramiques Nd<sub>0</sub>, Nd<sub>1</sub> et Nd<sub>6</sub>, mais nous avons aussi élargi notre champ d'investigation aux céramiques Nd<sub>2</sub>, Nd<sub>3</sub> et Nd<sub>4</sub> (tableau I-1). La céramique Nd<sub>0</sub> a été analysée après une irradiation avec des ions Kr, I, Au et C dans le but d'étudier l'influence de la perte d'énergie électronique sur l'endommagement. Les composés Nd<sub>1</sub>, Nd<sub>2</sub>, Nd<sub>3</sub>, Nd<sub>4</sub> et Nd<sub>6</sub> ont été analysés après une irradiation avec des ions Kr dans le but d'étudier l'influence de la double substitution néodyme-silicate sur l'endommagement.

Irradiation	Fluence (ions.cm <sup>-2</sup> )	Nd <sub>0</sub>	Nd <sub>1</sub>	Nd <sub>2</sub>	Nd <sub>3</sub>	Nd <sub>4</sub>	Nd <sub>6</sub>
Non irradié	0	X	X	X	X	X	X
<sup>197</sup> Au <sup>11+</sup> (163 MeV)	2.10 <sup>11</sup>	X					
	2,5.10 <sup>11</sup>	X					
	3.10 <sup>11</sup>	X					
	5.10 <sup>11</sup>	X					
	6.10 <sup>11</sup>	X					
	10 <sup>12</sup>	X					
<sup>127</sup> I <sup>10+</sup> (120 MeV)	5.10 <sup>11</sup>	X					
	10 <sup>12</sup>	X					
	3.10 <sup>12</sup>	X					
	5.10 <sup>12</sup>	X					
	10 <sup>13</sup>	X					
<sup>86</sup> Kr <sup>21+</sup> (70 MeV)	10 <sup>11</sup>	X	X	X	X	X	X
	10 <sup>12</sup>	X	X	X	X	X	X
	5.10 <sup>12</sup>	X	X	X	X	X	X
	10 <sup>13</sup>	X	X	X	X	X	X
	5.10 <sup>13</sup>	X	X	X	X	X	X
<sup>12</sup> C <sup>3+</sup> (12 MeV)	10 <sup>14</sup>	X					
	10 <sup>15</sup>	X					

Tableau I-1 : Céramiques frittées de fluoroapatite analysées en micro-spectrométrie Raman (repérées par une croix).

## II-Protocole expérimental

L'ensemble des céramiques a été étudié par micro-spectrométrie Raman sous une irradiation laser de longueur d'onde de 514,5 nm et à une puissance de 50 mW. L'utilisation d'un système confocal et d'un objectif x100 nous a permis de limiter la profondeur de la zone analysée à moins de 2  $\mu\text{m}$ . Nous avons ainsi pu analyser exclusivement la couche irradiée.

### II-1-Analyse des échantillons vierges

Comme dans le cas de l'étude des monocristaux de Durango (partie B, Chapitre III), nous nous sommes intéressés au pic le plus intense attribué à la vibration du groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  situé autour d'une valeur de  $965 \text{ cm}^{-1}$ . Le pic à  $860 \text{ cm}^{-1}$  a aussi retenu notre attention. Il s'agit du pic le plus intense, représentatif du groupement silicate ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ), qui apparaît après substitution d'un groupement phosphate par un groupement silicate.

La figure II-1 montre l'évolution des spectres Raman enregistrés sur des échantillons vierges avec la double substitution.

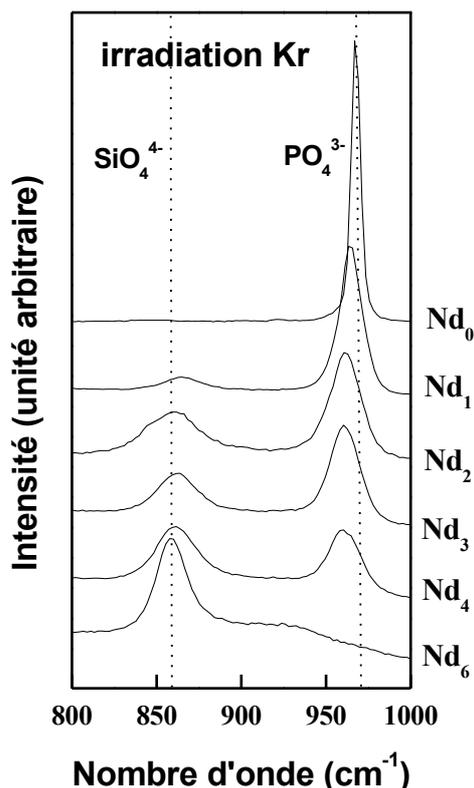


Figure II-1 : Evolution des spectres Raman en fonction de la composition des échantillons vierges.

Ces spectres Raman nous renseignent sur l'évolution des rapports de l'intensité intégrée des pics associés aux groupements silicates sur l'intensité intégrée des pics associées aux groupements phosphates, les positions de ces pics ainsi que leurs largeurs à mi-hauteur. Afin de quantifier ces variations, nous avons affiné conjointement les pics représentatifs des deux groupements, pour chaque composition (figure II-2).

En passant d'une apatite totalement phosphatée à une apatite totalement silicatée, l'intensité du pic associé au groupement phosphate décroît et l'intensité du pic relatif au groupement silicate croît. Nous

avons représenté, sur la figure II-2a, les rapports de l'intensité intégrée des pics attribués aux groupements silicates sur l'intensité intégrée des pics associés aux groupements phosphates de chaque composition de formule chimique  $\text{Ca}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$  avec  $x$  variant de 0 à 6. Ces rapports sont en bon accord avec les rapports stœchiométriques du nombre de groupements silicates sur le nombre de groupements phosphates de chaque composition et varient linéairement.

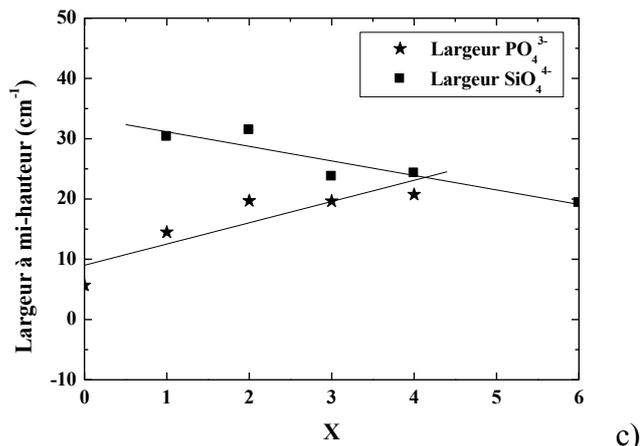
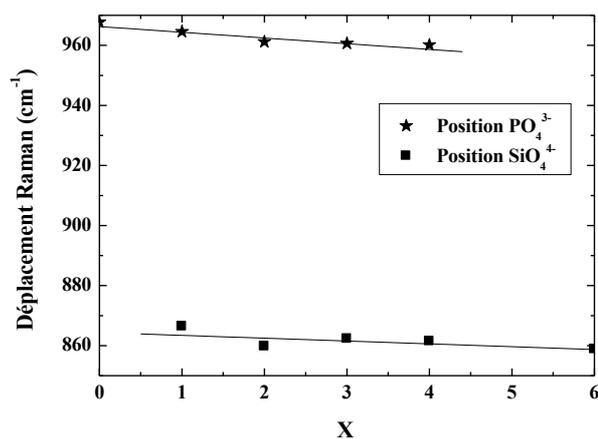
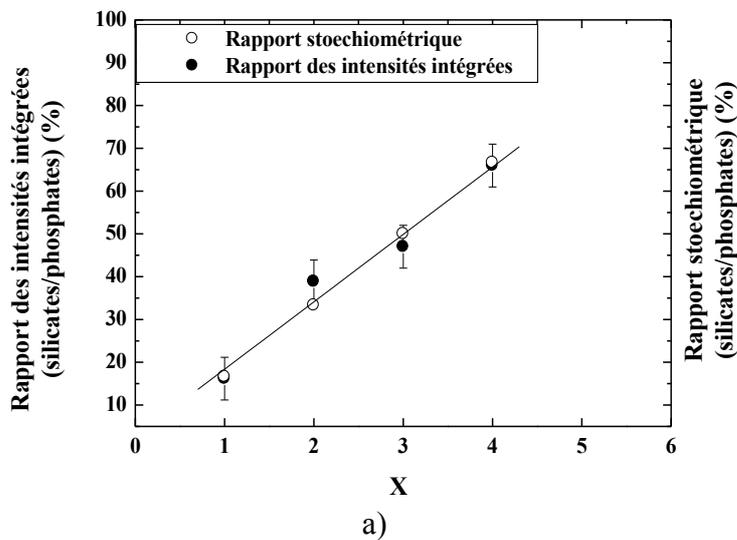


Figure II-2 : a) Rapport des intensités intégrées, b) Position et c) Largeur à mi-hauteur, des groupements phosphates et silicates, des compositions  $\text{Ca}_{10-x}\text{Nd}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{F}_2$  avec  $x$  variant de 0 à 6.

Par ailleurs, les positions (figures II-1 et II-2b) des groupements se décalent en suivant une loi d'Arrhenius vers les faibles nombres d'onde, et cela en passant du pôle phosphate (apatite totalement phosphatée) au pôle silicate (apatite totalement silicatée).

Enfin, les largeurs à mi-hauteur du groupement phosphate augmentent avec la substitution et celles du groupement silicate diminuent avec la substitution en suivant une loi d'Arrhenius (figure II-2c). Les deux pôles présentent un meilleur état cristallin que les substitutions intermédiaires.

## II-2-Quantification de l'endommagement

Comme lors de l'analyse de l'endommagement sur les monocristaux naturels de fluoroapatite (partie B, Chapitre III), nous avons constaté qu'après irradiation, l'intensité du pic attribué au groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  diminue et qu'une deuxième contribution apparaît à plus faible nombre d'onde (figure II-3a). La première contribution sera attribuée à la phase cristalline et l'autre à la phase amorphe. Les affinements des courbes expérimentales ont été réalisés avec une fonction de type pseudo-Voigt donnée par la

relation :

$$y = a (g \text{ gauss}(1.41421 (x-p)/w) + (1-g) \text{ loren}((x-p)/w)) \quad [\text{II-1}]$$

avec  $a$  : amplitude de la contribution.

$g$  : paramètre gaussien de la contribution variant de 0 à 1 (si  $g = 0$ , la contribution est lorentzienne et si  $g = 1$ , la contribution est gaussienne).

$p$  : position de la contribution.

$w$  : largeur à mi-hauteur de la contribution.

Lors de notre étude sur des céramiques frittées  $\text{Nd}_0$ , nous avons donc, comme lors de l'étude des monocristaux, laissé varier librement l'ensemble des paramètres et nous avons ensuite étudié ces variations. En revanche, compte tenu du profil des courbes observées, nous avons procédé de manière différente lors de l'étude des céramiques substituées. La figure II-3 illustre bien, lors d'une irradiation Kr, les différences de comportement entre une apatite totalement phosphatée ( $\text{Nd}_0$ ) et une apatite monosilicatée ( $\text{Nd}_1$ ). Ainsi, après irradiation, nous pouvons toujours observer distinctement sur une apatite totalement phosphatée la contribution d'une phase cristalline, qui présente une position et une largeur à mi-hauteur, qui n'évoluent pas de façon importante.

Cependant, sur une apatite monosilicatée, nous n'observons plus, à partir d'une fluence de  $5.10^{12} \text{ Kr.cm}^{-2}$ , la contribution fine de la contribution cristalline. Nous observons un pic qui s'élargit avec la fluence d'irradiation et revêt un caractère fortement asymétrique. Ainsi, lors de nos affinements en deux contributions, nous avons pu observer un fort élargissement de la contribution associée à la phase cristalline, au détriment de la phase amorphe. Pour ne pas laisser varier de manière aberrante la largeur à mi-hauteur de la phase cristalline, nous l'avons fixée à une valeur maximale qui est celle d'un échantillon vierge. En revanche, pour la phase amorphe nous avons laissé varier l'ensemble des paramètres (position, amplitude et largeur à mi-hauteur).

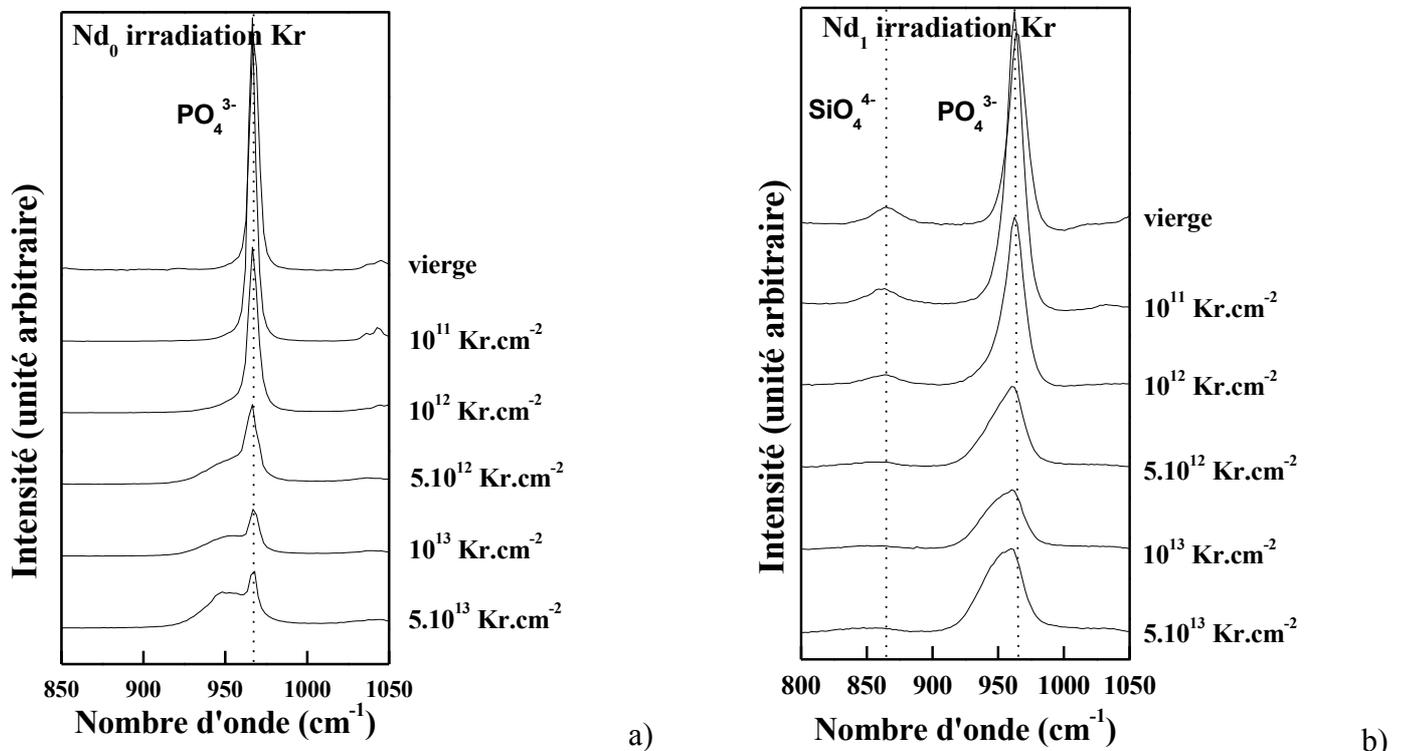


Figure II-3 : Evolution des spectres Raman en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions Kr : a) d'un échantillon  $\text{Nd}_0$  et b) d'un échantillon  $\text{Nd}_1$ .

# III-Influence de la perte d'énergie électronique

## III-1-Simulation des produits de fission : Irradiation avec des ions Kr et I

### III-1-1-Irradiation avec des ions Kr

La figure III-1 présente l'évolution du pic attribué au groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  en fonction de la fluence d'irradiation. Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe II, les courbes expérimentales ont été affinées en utilisant deux contributions (cristalline et amorphe) dans le but d'étudier l'évolution des positions et largeurs à mi-hauteur des deux phases (figure III-2), ainsi que la fraction d'endommagement (figure III-3).

La position du pic associé à la phase cristalline se décale vers les faibles nombres d'onde après irradiation jusqu'à une valeur de  $964 \text{ cm}^{-1}$ . Puis, à partir d'une fluence de  $10^{13} \text{ Kr.cm}^{-2}$ , la position du pic se décale à nouveau vers les grands nombres d'onde. C'est le signe, comme nous l'avons observé lors de notre analyse par micro-spectrométrie Raman des monocristaux naturels de fluoroapatite, d'une recristallisation et/ou d'une relaxation des contraintes résiduelles dans l'amorphe, la contribution finale se repositionnant vers la position de l'échantillon vierge. La contribution de la phase amorphe se décale vers les faibles nombres d'onde avec l'augmentation de la fluence d'irradiation. Ce phénomène résulte de la diminution de l'effet de l'environnement cristallin sur le groupement  $\text{PO}_4^{3-}$ .

La largeur à mi-hauteur de la phase cristalline diminue dans un premier temps ( $10^{11} \text{ Kr.cm}^{-2}$ ) par rapport à celle d'un échantillon vierge. Nous avons déjà observé cet effet lors de l'étude des monocristaux ; il s'agit très certainement d'une relaxation des contraintes résiduelles. Cette largeur à mi-hauteur augmente ensuite sous l'influence des contraintes induites par l'irradiation. Puis, la largeur à mi-hauteur retrouve une valeur proche de celle déterminée sur un échantillon vierge. Il s'agit du même phénomène de recristallisation et/ou de relaxation des contraintes, amenant les systèmes dans un état très bien cristallisé. Enfin, la largeur à mi-hauteur de la contribution amorphe croît avec l'augmentation de la distribution des environnements du groupement  $\text{PO}_4^{3-}$ .

A la suite de ces affinements, nous avons pu en déduire la fraction d'endommagement qui, à son tour, a été affinée selon une loi de simple et de double impact. Comme lors de l'étude en diffraction des rayons X, il s'avère que le modèle de simple impact est le plus approprié pour décrire la fraction d'endommagement lors d'une irradiation avec des ions Kr (tableau III-1). Cette fraction d'endommagement a été comparée à celle obtenue en diffraction des rayons X sur cette même composition et à celle obtenue en micro-spectrométrie Raman sur des monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango, pour laquelle le modèle de simple impact était le plus représentatif (figure III-3). Pour ne pas surcharger la figure, seuls les modèles les mieux appropriés pour décrire les fractions d'endommagement ont été présentés. La fraction d'endommagement a la même allure que celle observée lors de l'étude en diffraction des rayons X. L'amorphisation n'est pas totale, la fraction d'endommagement sature vers 82 %. Enfin, le rayon effectif d'amorphisation  $R_e$  a une valeur de  $2,5 \pm 0,2 \text{ nm}$  dans le cas d'un modèle de simple impact et de  $3,8 \pm 0,1 \text{ nm}$  dans le cas d'un modèle de double impact. Ces valeurs sont tout à fait comparables aux valeurs déterminées lors de l'étude en diffraction X ( $2,3 \pm 0,1 \text{ nm}$  dans le cas d'un modèle de simple impact et  $3,5 \pm 0,1 \text{ nm}$  dans le cas d'un modèle de double impact). La fraction d'endommagement obtenue sur un cristal de fluoroapatite de Durango irradié parallèlement à  $\bar{c}$  est peu différente des deux précédentes. Néanmoins, à fortes fluences, la fraction d'endommagement est plus faible que celle relevée sur un échantillon  $\text{Nd}_0$ . Cette tendance va être

confirmée avec l'irradiation avec des ions I (paragraphe III-1-2). Le modèle d'endommagement est dans le cas des monocristaux irradiés avec des ions Kr, un modèle de simple impact et le rayon effectif d'amorphisation  $R_e$  est pour ce modèle de  $3,1 \pm 0,2$  nm, supérieur à celui relevé dans le cas de Nd<sub>0</sub>.

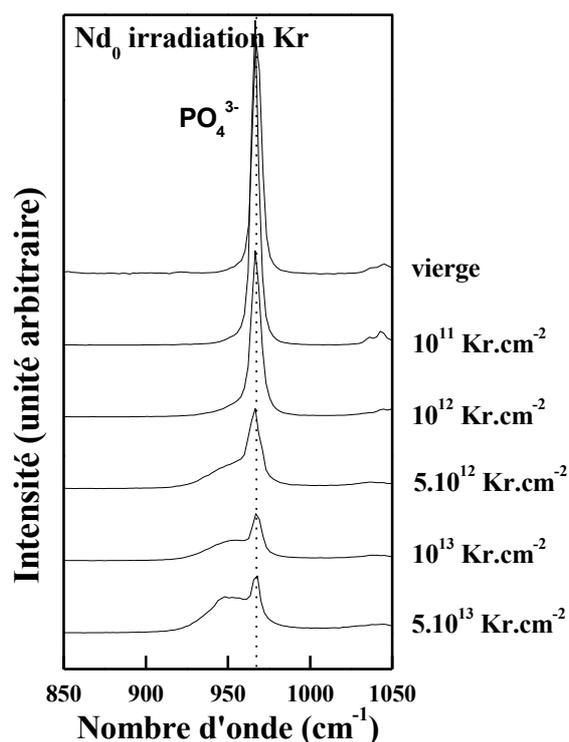


Figure III-1 : Evolution des spectres Raman en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions Kr, d'un échantillon Nd<sub>0</sub>.

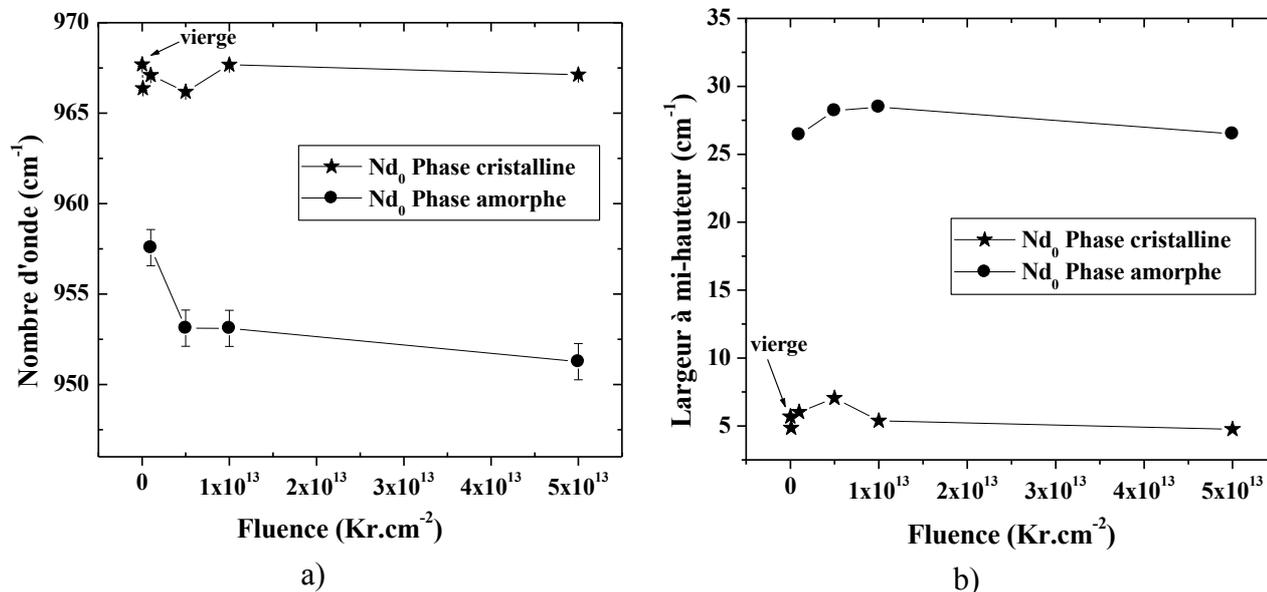


Figure III-2 : Variation a) des nombres d'onde et b) des largeurs à mi-hauteur des contributions associées à la phase cristalline et à la phase amorphe d'un échantillon Nd<sub>0</sub>, en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions Kr.

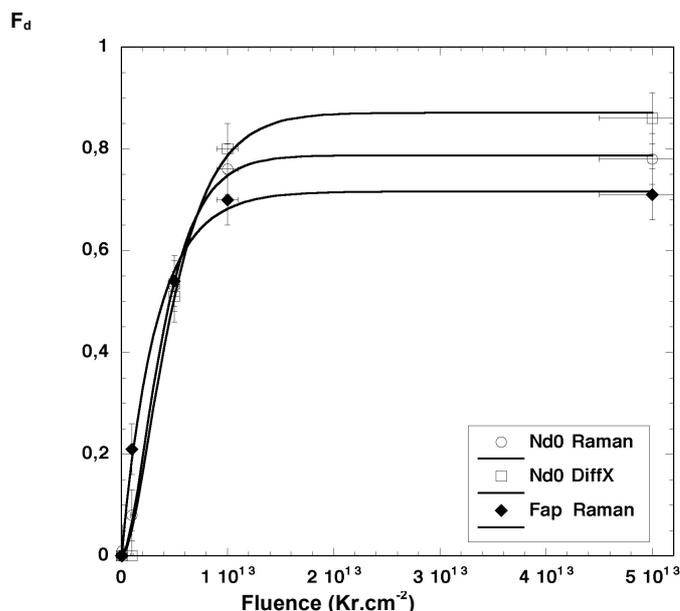


Figure III-3 : Courbe d'endommagement d'un échantillon Nd<sub>0</sub> irradié avec des ions Kr, affinée avec un modèle de double impact (lors d'une analyse par diffraction X et par micro-spectrométrie Raman) et courbe d'endommagement d'un cristal de fluoroapatite de Durango irradié avec des ions Kr parallèlement à  $\bar{c}$ , affinée avec un modèle de simple impact (lors d'une analyse par micro-spectrométrie Raman).

Modèle	Simple impact $F_d = B(1 - e^{-A\phi^t})$	Double impact $F_d = B(1 - (1 + A\phi t) e^{-A\phi^t})$
$A = \square R_c^2$ (cm <sup>2</sup> )	$2,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-13}$	$4,5 \pm 0,2 \cdot 10^{-13}$
$R_c$ (nm)	$2,5 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,1$
<b>B (Taux de dommage max.)</b>	$0,84 \pm 0,04$	$0,82 \pm 0,01$
$\chi^2$	0,007	0,001

Tableau III-1 : Résultats des affinements de la courbe de dommage (figure III-3) réalisés en utilisant un modèle de simple ou de double impact.

### III-1-2-Irradiation avec des ions I

Nous pouvons observer sur la figure III-4 l'évolution du pic attribué au groupement PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> en fonction de la fluence d'irradiation. Ce pic s'élargit avec la fluence d'irradiation de manière asymétrique. Puis, à partir d'une fluence de  $5 \cdot 10^{12}$  I.cm<sup>-2</sup>, nous pouvons observer clairement deux contributions ; la contribution fine de la phase cristalline et une contribution plus large et à plus bas déplacement Raman. Les figures III-5a et III-5b nous renseignent sur l'évolution des variations des positions et des largeurs à mi-hauteur des contributions attribuées aux deux phases.

Dès la fluence de  $5 \cdot 10^{11}$  I.cm<sup>-2</sup>, la position de la phase cristalline se décale vers les faibles nombres d'onde jusqu'à une valeur minimale de  $964,6$  cm<sup>-1</sup>, inférieure à la valeur minimale observée lors d'une irradiation Kr de  $966,2$  cm<sup>-1</sup>. Nous avons déjà observé ce phénomène lors de l'étude des monocristaux naturels. La contribution associée à la phase cristalline subit de manière plus importante, dans le cas d'une irradiation avec des ions I, l'effet des contraintes résiduelles induites par l'irradiation.

Puis, à une fluence de  $10^{13} \text{ I.cm}^{-2}$ , la position de la contribution cristalline se décale à nouveau vers les grands nombres d'onde sous l'effet du phénomène de recristallisation et/ou de relaxation des contraintes dans l'amorphe.

La position de la phase amorphe se décale vers les faibles nombres d'onde atteignant une valeur minimale de  $951,3 \text{ cm}^{-1}$  en raison de la diminution de l'effet de l'environnement cristallin sur le groupement  $\text{PO}_4^{3-}$ . Enfin, les largeurs à mi-hauteur des deux contributions varient très légèrement avec la fluence d'irradiation.

La fraction d'endommagement déduite de ces affinements a ensuite été affinée selon une loi de simple et de double impact. La loi de simple impact est la loi la mieux appropriée pour décrire le modèle d'endommagement (tableau III-2). Ces affinements permettent de déduire un rayon effectif d'amorphisation de  $3,4 \pm 0,3 \text{ nm}$  en accord avec le rayon effectif déterminé en diffraction des rayons X ( $3,2 \pm 0,3 \text{ nm}$ ), mais inférieur à celui déterminé sur un monocristal de fluoroapatite de Durango ( $5,0 \pm 0,2 \text{ nm}$ ). Enfin, l'allure des trois fractions d'endommagement a été comparée (figure III-6). Les fractions d'endommagement relatives à la composition  $\text{Nd}_0$  sont très proches, aux incertitudes près. En revanche, la fraction d'endommagement relative aux monocristaux naturels de Durango est légèrement supérieure aux précédentes à faibles fluences, mais largement inférieure à fortes fluences.

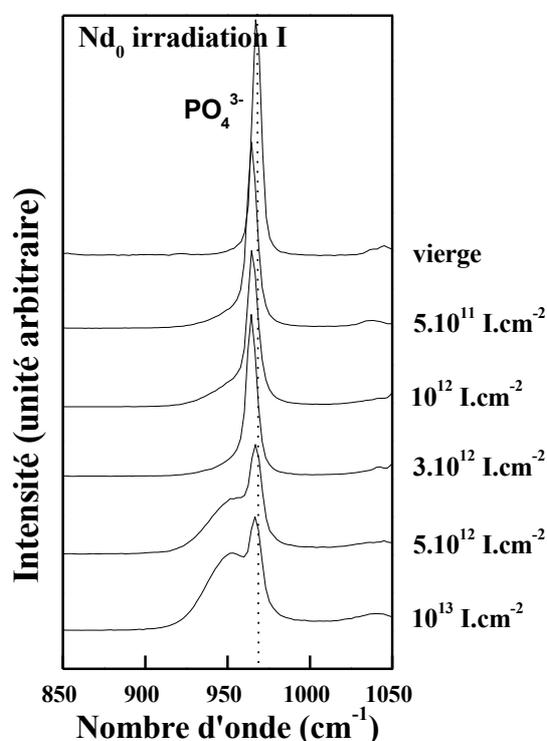


Figure III-4 : Evolution des spectres Raman en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions I, d'un échantillon  $\text{Nd}_0$ .

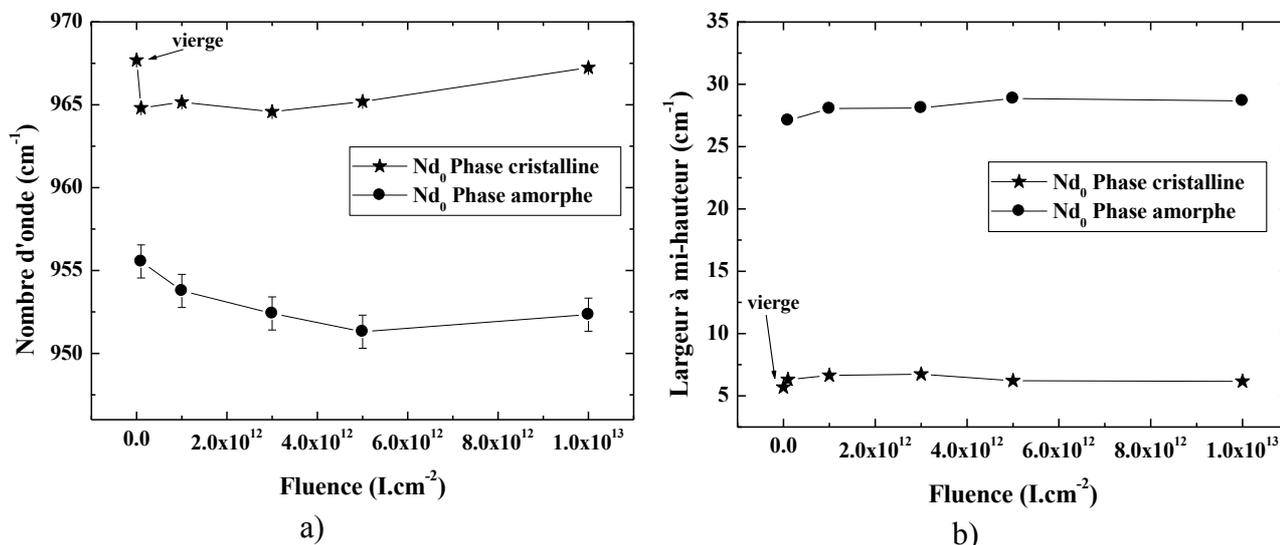


Figure III-5 : Variation a) des nombres d'onde et b) des largeurs à mi-hauteur des contributions associées à la phase cristalline et à la phase amorphe d'un échantillon Nd<sub>0</sub>, en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions I.

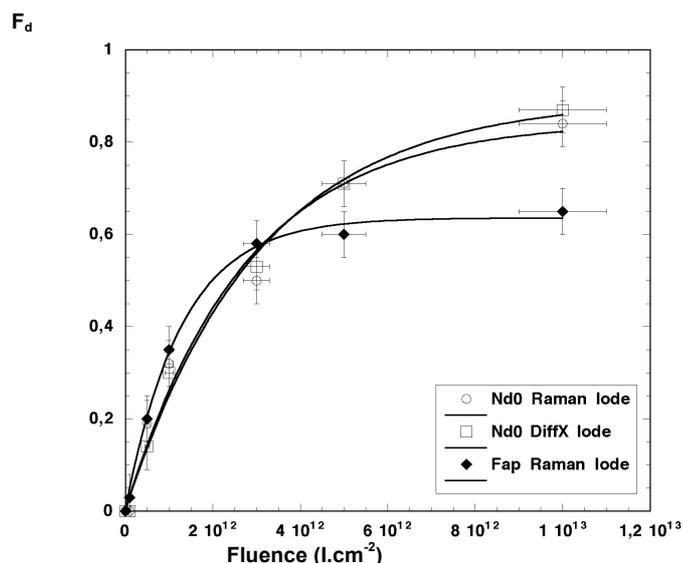


Figure III-6 : Courbe d'endommagement d'un échantillon Nd<sub>0</sub> irradié avec des ions I, affinée avec un modèle de double impact (lors d'une analyse par diffraction X et par micro-spectrométrie Raman) et courbe d'endommagement d'un cristal de fluoroapatite de Durango irradié avec des ions I parallèlement à  $\bar{c}$ , affinée avec un modèle de simple impact (lors d'une analyse par micro-spectrométrie Raman).

Modèle	Simple impact $F_d = B(1 - e^{-A \cdot t})$	Double impact $F_d = B(1 - (1 + A\phi t) e^{-A \cdot t})$
$A = \square R_e^2 \text{ (cm}^2\text{)}$	$3,7 \pm 0,6 \cdot 10^{-13}$	$11,5 \pm 3,1 \cdot 10^{-13}$
$R_e \text{ (nm)}$	$3,4 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,8$
<b>B (Taux de dommage max.)</b>	$0,74 \pm 0,07$	$0,84 \pm 0,06$
$\chi^2$	0,011	0,047

Tableau III-2 : Résultats des affinements de la courbe de dommage (figure III-6) réalisés en utilisant un modèle de double ou de simple impact.

## III-2-Irradiation à forte perte d'énergie électronique: Irradiation avec des ions Au

La position (figures III-7 et III-8a) du pic attribué à la phase cristalline fluctue très légèrement. Elle atteint un minimum de  $965,6 \text{ cm}^{-1}$  supérieur au minimum atteint lors d'une irradiation I ( $964,6 \text{ cm}^{-1}$ ). Ce phénomène, déjà observé lors de l'étude des monocristaux, est probablement dû à une relaxation des contraintes plus importantes dans le cas de l'irradiation avec des ions Au, cette relaxation est induite par les phénomènes de recristallisation. La position de la phase amorphe se décale vers les bas déplacements Raman jusqu'à une valeur de  $956,6 \text{ cm}^{-1}$  qui est aussi supérieure à la valeur déterminée lors d'une irradiation avec des ions I ( $951,3 \text{ cm}^{-1}$ ). La largeur du pic (figure III-8b) associé à la phase cristalline varie légèrement, elle atteint une valeur minimale de  $4,97 \text{ cm}^{-1}$  et une valeur maximale de  $6,24 \text{ cm}^{-1}$ . Enfin, la largeur à mi-hauteur de la phase amorphe augmente avec la fluence d'irradiation en accord avec l'augmentation de la distribution des distances du groupement  $\text{PO}_4^{3-}$ , induite par le désordre local.

De ces affinements, nous avons pu en déduire la fraction d'endommagement (figure III-9). Cette fraction d'endommagement augmente très rapidement avec la fluence d'irradiation puis sature à une valeur de 40 % en raison des phénomènes de recristallisation. Un équilibre s'établit donc très rapidement entre les phénomènes d'endommagement et de recristallisation. Le phénomène de recristallisation est d'ailleurs tellement important qu'il ne nous a pas permis de réaliser des affinements valables de la fraction d'endommagement. Comme lors des deux irradiations précédentes (Kr et I), les fractions d'endommagement déterminées après une analyse par diffraction des rayons X et par micro-spectrométrie Raman sont en très bon accord. En revanche, les fractions d'endommagement déterminées en micro-spectrométrie Raman sur des monocristaux naturels de fluorapatite de Durango sont, quelle que soit l'orientation, toujours plus faibles. Les différences entre les polycristaux  $\text{Nd}_0$  et les monocristaux ne sont donc pas dues uniquement à l'orientation cristalline. A ce stade, nous pouvons seulement supposer que les monocristaux, constituant des ensembles plus stables, recristallisent plus facilement que les polycristaux.

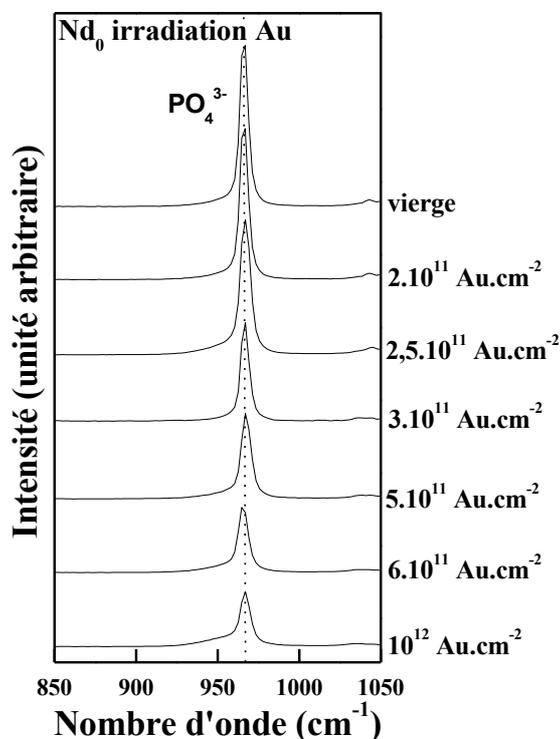


Figure III-7 : Evolution des spectres Raman en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions Au, d'un échantillon  $\text{Nd}_0$ .

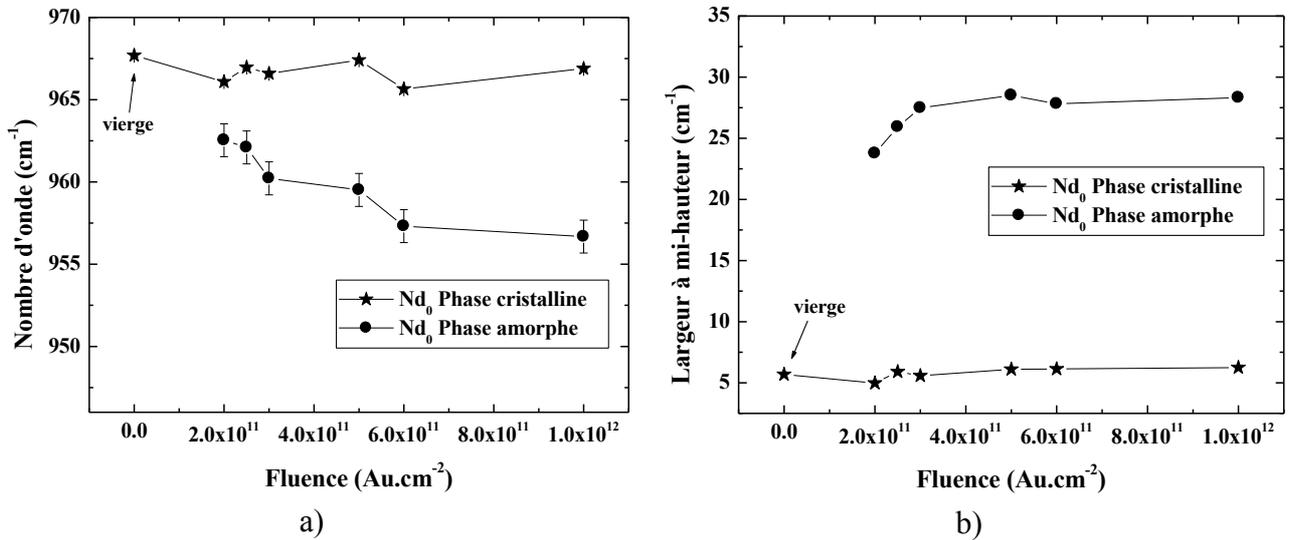


Figure III-8 : Variation a) des nombres d'onde et b) des largeurs à mi-hauteur des contributions associées à la phase cristalline et à la phase amorphe d'un échantillon  $Nd_0$ , en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions Au.

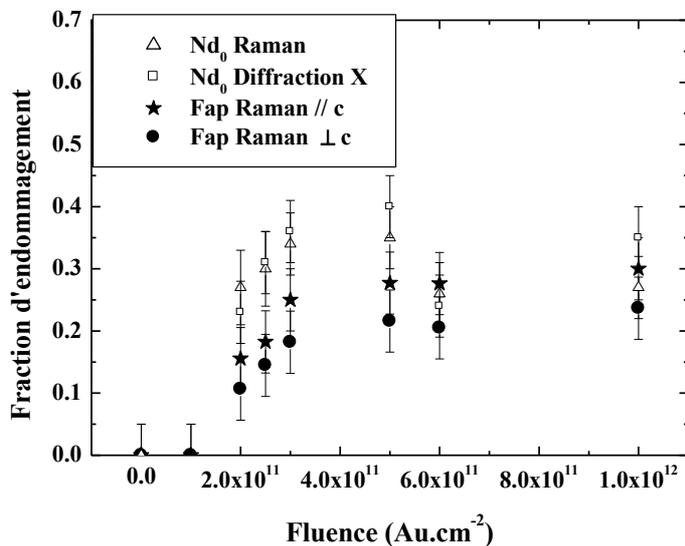


Figure III-9 : Courbe d'endommagement d'un échantillon  $Nd_0$  irradié avec des ions Kr (lors d'une analyse par diffraction des rayons X et par micro-spectrométrie Raman) et les courbes d'endommagement d'un cristal de fluoroapatite de Durango irradié avec des ions Kr parallèlement et perpendiculairement à  $\bar{c}$ , affiné avec un modèle de simple impact (lors d'une analyse par micro-spectrométrie Raman).

### III-3-Simulation des reculs $\alpha$ : Irradiation avec des ions C

Après irradiation, le pic associé au groupement  $PO_4^{3-}$  s'élargit et présente un caractère asymétrique (figure III-10). Néanmoins, même pour des fluences de  $10^{14}$  C.cm $^{-2}$  et de  $10^{15}$  C.cm $^{-2}$ , largement supérieures aux fluences utilisées lors des irradiations précédentes, nous ne pouvons observer distinctement les deux contributions (cristalline et amorphe).

Les positions des deux contributions se décalent vers les bas déplacements Raman avec la fluence d'irradiation. La largeur à mi-hauteur de la contribution amorphe diminue jusqu'à une valeur de 20,7 cm $^{-1}$  (tableau III-3). Celle de la contribution cristalline augmente à  $10^{14}$  C.cm $^{-2}$  puis diminue à  $10^{15}$

$C.cm^{-2}$ , en raison d'un début de relaxation des contraintes. Cette observation est analogue à celle que nous avons faite lors de l'étude des monocristaux naturels. Enfin, même à des fluences élevées, l'endommagement induit par cascades de collisions nucléaires est moins important que celui induit par pertes d'énergie électronique, observé lors des précédentes irradiations.

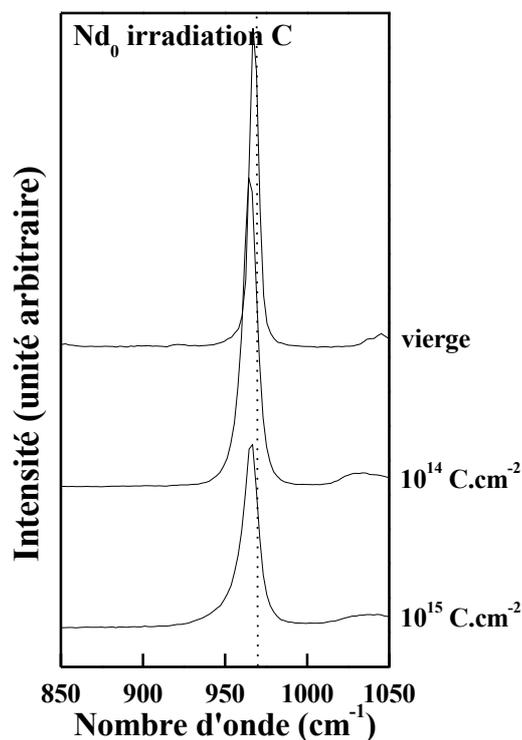


Figure III-10 : Evolution des spectres Raman en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions C, d'un échantillon  $Nd_0$ .

	Contribution cristalline		Contribution amorphe		
	Position ( $cm^{-1}$ )	Largeur à mi-hauteur ( $cm^{-1}$ )	Position ( $cm^{-1}$ )	Largeur à mi-hauteur ( $cm^{-1}$ )	Fraction d'endommagement (%)
Vierge	967,7(1)	5,7	-	-	-
$10^{14} C.cm^{-2}$	965,2(1)	8,9	956 (1)	10,0	8(5)
$10^{15} C.cm^{-2}$	966,1(1)	8,6	958(1)	20,7	37(5)

Tableau III-3 : Position, largeur à mi-hauteur et fraction d'endommagement, lors d'une irradiation avec des ions Kr, pour un échantillon  $Nd_0$ .

La figure III-11 nous permet de comparer les valeurs des rayons effectifs d'amorphisation déterminées sur une céramique frittée  $Nd_0$  lors des trois différentes analyses faisant l'objet de ce Chapitre et sur une fluoroapatite de Durango étudiée en micro-spectroscopie Raman. Ces rayons augmentent tous

avec la perte d'énergie électronique. Cependant, pour la composition  $Nd_0$ , nous pouvons observer que les valeurs déterminées en microscopie électronique en transmission sont toujours inférieures à celles déterminées en diffraction des rayons X, qui sont elles-mêmes très légèrement inférieures à celles déterminées en micro-spectrométrie Raman. Enfin, les rayons déterminés sur une fluoroapatite de Durango sont nettement supérieurs à ceux déterminés sur la composition  $Nd_0$ .

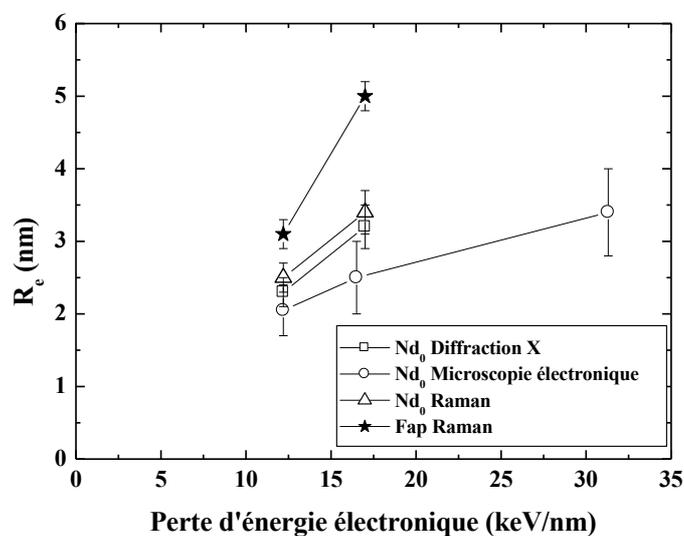


Figure III-11 : Rayons effectifs d'amorphisation déterminés lors d'une analyse par diffraction des rayons X, microscopie électronique et micro-spectrométrie Raman d'un composé  $Nd_0$  et lors d'une analyse par micro-spectrométrie Raman d'un monocristal de fluoroapatite de Durango.

## IV-Influence de la composition

L'influence de la composition a été étudiée lors d'une irradiation avec des ions Kr, simulant les produits de fission de masse faible. Nous avons ainsi pu comparer l'endommagement créé sur un échantillon Nd<sub>0</sub> à celui créé sur les échantillons Nd<sub>1</sub>, Nd<sub>2</sub>, Nd<sub>4</sub> et Nd<sub>6</sub>.

Après irradiation, l'intensité du pic attribué au groupement PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> diminue et s'élargit. Uniquement dans le cas de l'échantillon Nd<sub>0</sub> (comme nous l'avons signalé dans le paragraphe II), les deux contributions cristalline et amorphe sont clairement dissociées. De plus, le caractère asymétrique lié à la présence de la contribution amorphe à plus bas déplacement Raman est de moins en moins visible lorsque la substitution augmente.

Le pic associé au groupement SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> diminue aussi avec la fluence d'irradiation et s'élargit. Cependant à aucun moment, même sur l'échantillon Nd<sub>6</sub>, les deux contributions cristallines et amorphes sont clairement distinctes. Remarquons que le faible rapport signal/bruit observé sur les pics associés aux groupements silicates ainsi que l'allure de ces pics ne nous a pas permis de réaliser des affinements de ces pics en deux contributions bien distinctes (cristalline et amorphe), comme lors de l'étude des pics attribués aux groupements phosphates.

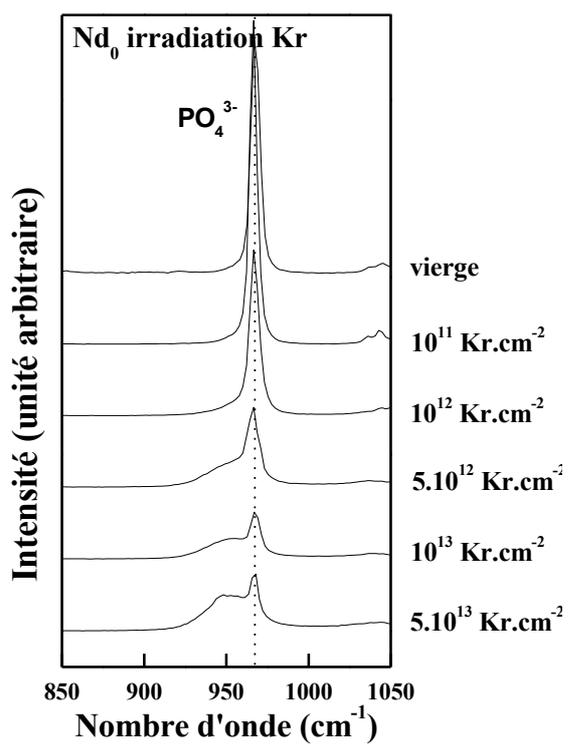
Les figures IV-1 et IV-2 nous permettent d'observer l'évolution de la position et de la largeur à mi-hauteur des contributions associées à la phase cristalline et à la phase amorphe. Les positions associées aux phases cristallines fluctuent légèrement mais ne se décalent jamais de plus de 3,5 cm<sup>-1</sup> de la position observée sur un échantillon vierge. Il s'agit donc toujours de la même phase cristalline qui subit, plus ou moins, les contraintes induites par le désordre local. La position de la contribution associée à la phase amorphe se décale vers les faibles nombres d'onde avec la fluence d'irradiation et cela pour l'ensemble des compositions. En revanche, aucun phénomène de ce type n'est observé sur les autres compositions. Cela confirme la diminution de ce phénomène avec la substitution.

La largeur à mi-hauteur de la contribution cristalline a été fixée à une valeur maximale qui est celle de la contribution cristalline d'un échantillon vierge. Elle prend une valeur inférieure à une fluence de 10<sup>11</sup> ions.cm<sup>-2</sup> ; il s'agit du même phénomène de relaxation des contraintes résiduelles observé dans la composition Nd<sub>0</sub> mais aussi dans les monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango. Cette largeur à mi-hauteur est aussi inférieure à la valeur maximale à une fluence de 5.10<sup>13</sup> Kr.cm<sup>-1</sup> sur un échantillon Nd<sub>1</sub> (figure IV-2b), probablement à cause du phénomène de recristallisation et/ou de relaxation des contraintes initiales encore présent dans cette composition.

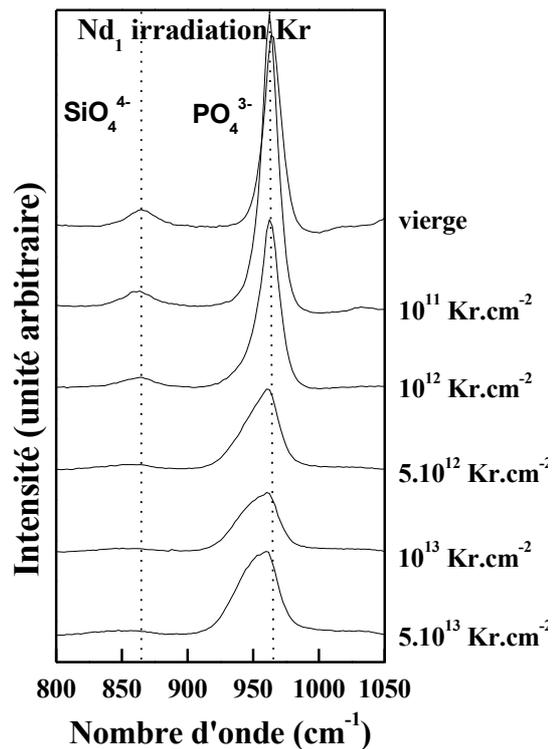
Les affinements réalisés sur ces compositions nous ont permis d'obtenir les fractions d'endommagement. Ces fractions d'endommagement sont présentées figure IV-3. Nous pouvons clairement observer que, même si ces fractions semblent avoir une même allure, les valeurs de la fraction d'endommagement augmentent avec la substitution. Ces constatations sont tout à fait en accord avec celles faites lors des deux précédentes études en microscopie électronique en transmission et en diffraction des rayons X.

Les fractions d'endommagement ont été affinées selon un modèle de simple et de double impact. Le modèle le mieux approprié pour déduire la fraction endommagée est un modèle de simple impact (tableaux IV-1 et IV-2), sauf dans le cas de la composition Nd<sub>0</sub> exposée dans le paragraphe III. Pour ne pas surcharger la figure, seuls les modèles les mieux appropriés pour décrire les fractions d'endommagement ont été représentés. L'ajustement des fractions d'endommagement nous a aussi permis d'en déduire le taux maximum de dommage et le rayon effectif d'amorphisation pour chaque composition. Ces deux variables augmentent avec la substitution. Nous pouvons d'ailleurs observer sur la figure IV-4 que le rayon effectif d'amorphisation R<sub>e</sub> augmente de façon quasiment linéaire avec la

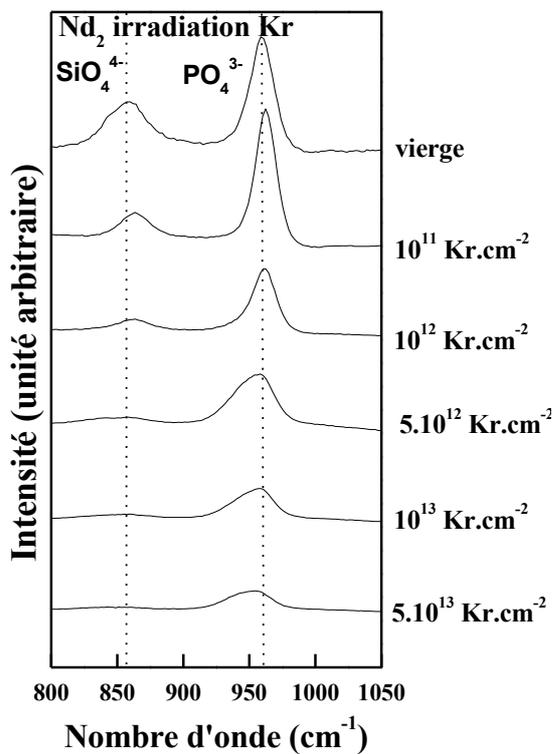
substitution.



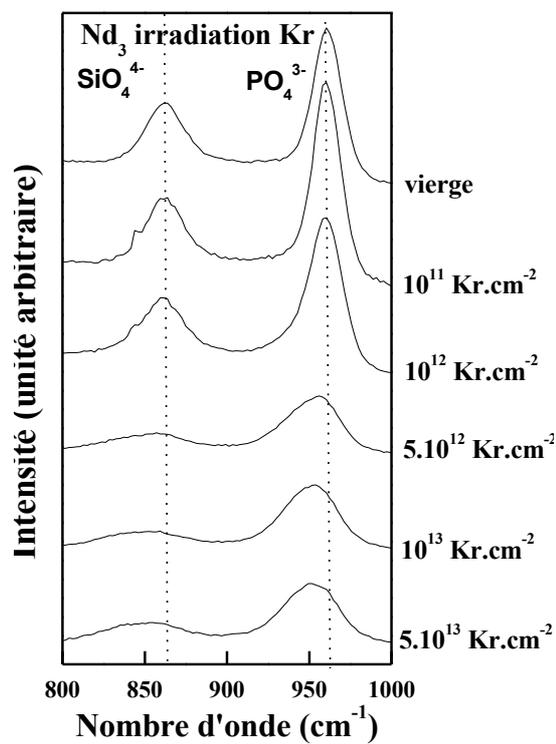
a)



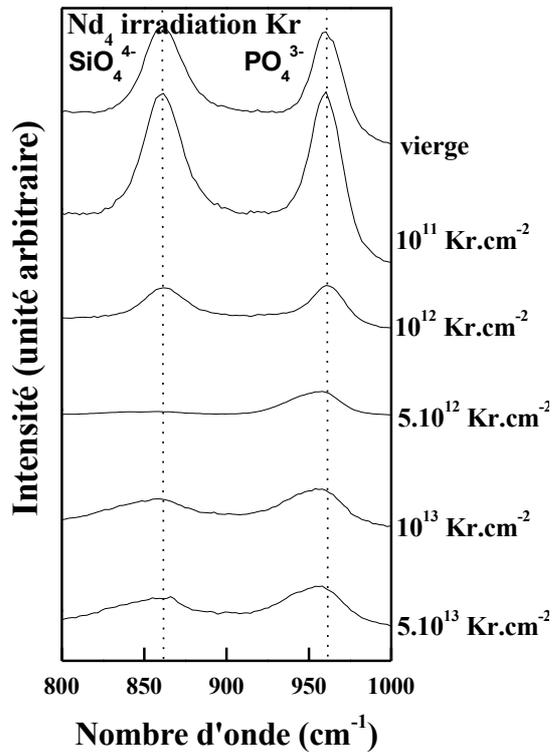
b)



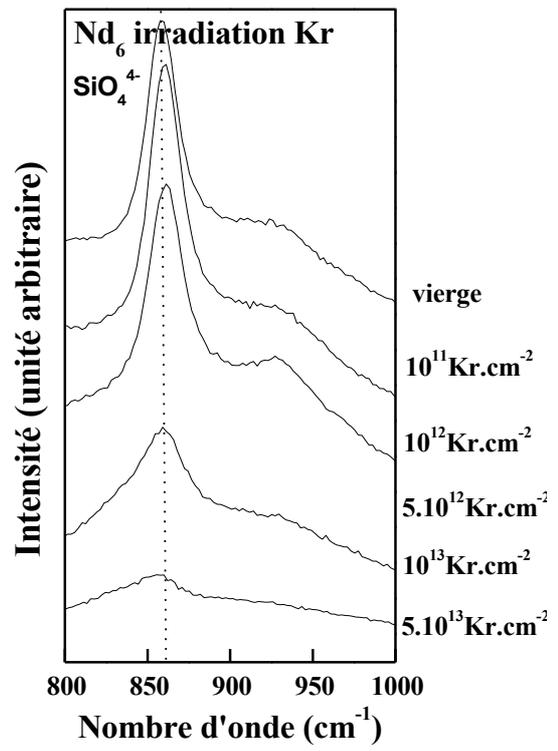
c)



d)

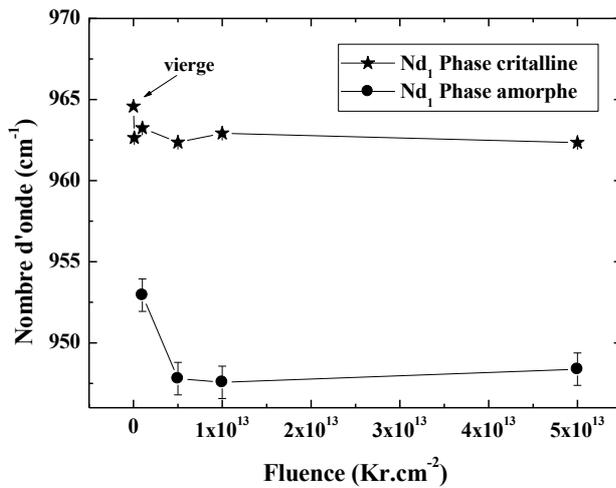


e)

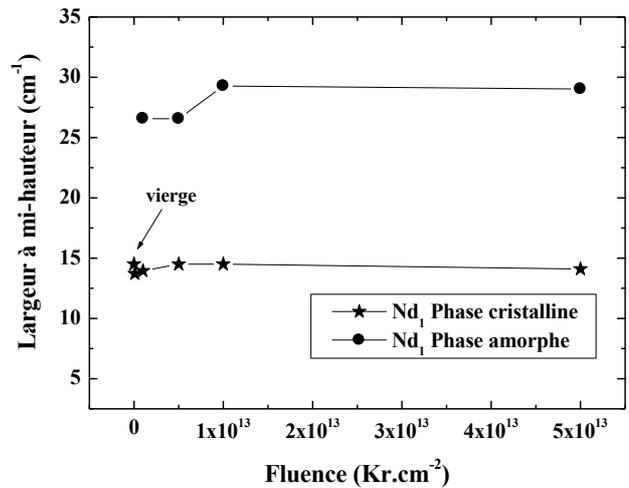


f)

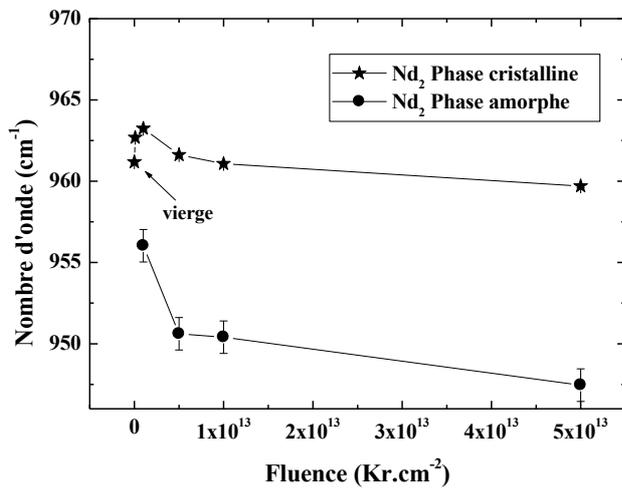
Figure IV-1 : Evolution des spectres Raman en fonction de la fluence d'irradiation avec des ions Kr d'un échantillon a) Nd<sub>0</sub>, b) Nd<sub>1</sub>, c) Nd<sub>2</sub>, d) Nd<sub>3</sub>, e) Nd<sub>4</sub> et f) Nd<sub>6</sub>.



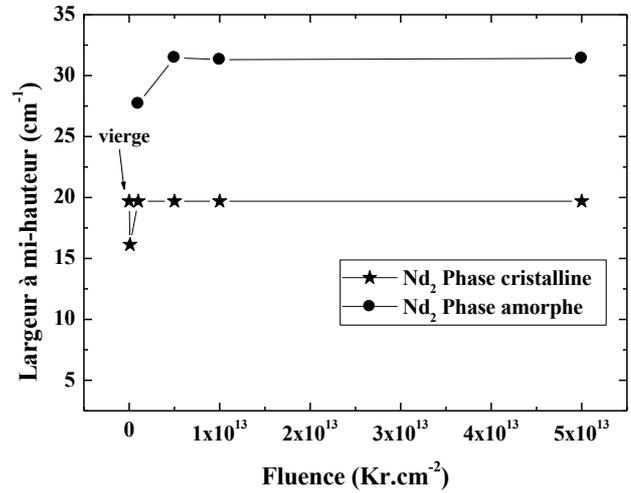
a)



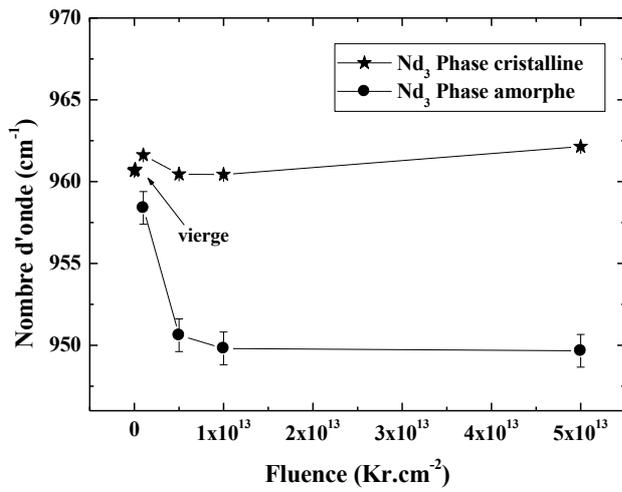
b)



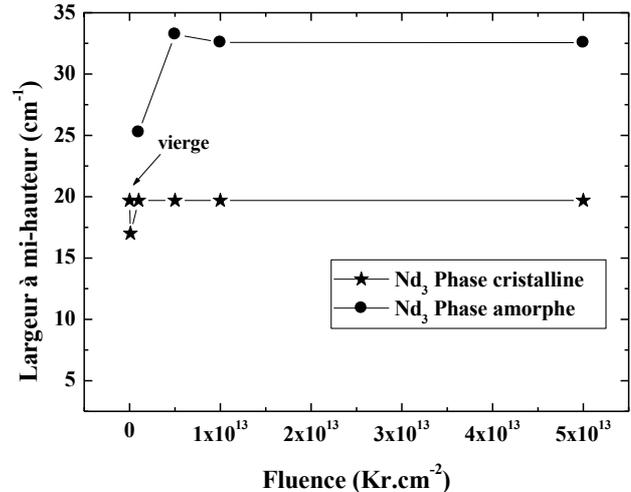
c)



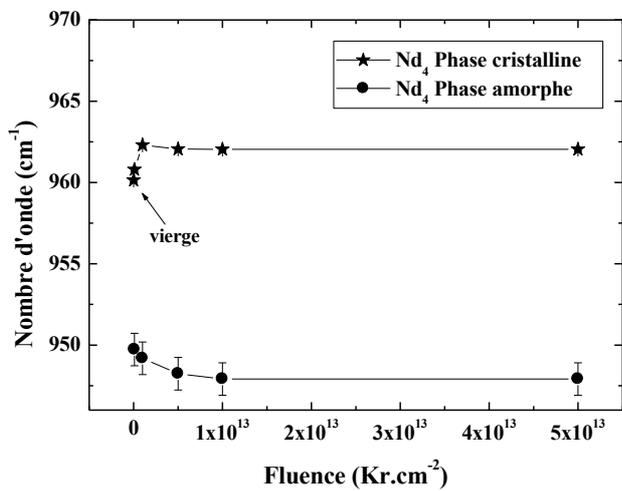
d)



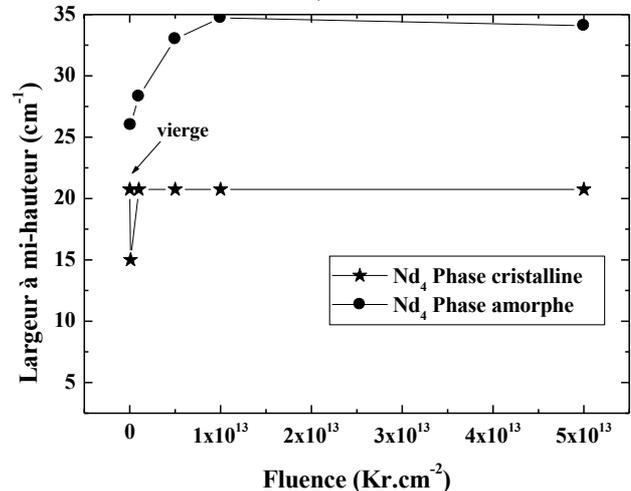
e)



f)



g)



h)

Figure IV-2 : Variation des nombres d'onde et des largeurs à mi-hauteur des contributions associées à la phase cristalline et à la phase amorphe d'un échantillon : a) et b) Nd<sub>1</sub>, c) et d) Nd<sub>2</sub>, e) et f) Nd<sub>3</sub> et g) et h) Nd<sub>4</sub>.

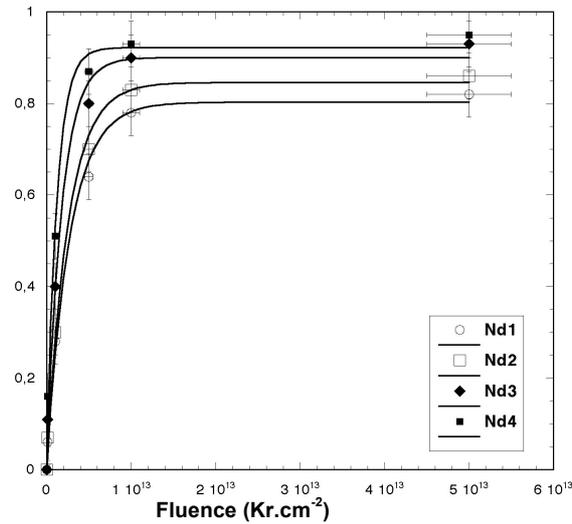


Figure IV-3 : Courbes d'endommagement des échantillons Nd<sub>1</sub>, Nd<sub>2</sub>, Nd<sub>3</sub> et Nd<sub>4</sub> irradiés avec des ions Kr, affinées avec un modèle de simple impact.

Composition	Nd <sub>1</sub>		Nd <sub>2</sub>	
	Simple impact $F_d = B(1 - e^{-A\phi t})$	Double impact $F_d = B(1 - (1 + A\phi t) e^{-A\phi t})$	Simple impact $F_d = B(1 - e^{-A\phi t})$	Double impact $F_d = B(1 - (1 + A\phi t) e^{-A\phi t})$
$A = \square R_c^2$ (cm <sup>2</sup> )	$2,9 \pm 0,6 \cdot 10^{-13}$	$11,3 \pm 3,9 \cdot 10^{-13}$	$3,4 \pm 0,5 \cdot 10^{-13}$	$12,0 \pm 2,9 \cdot 10^{-13}$
$R_c$ (nm)	$3,0 \pm 0,3$	$6,0 \pm 1,0$	$3,3 \pm 0,2$	$6,2 \pm 0,7$
B (Taux de dommage max.)	$0,87 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,07$	$0,89 \pm 0,03$	$0,83 \pm 0,05$
$\chi^2$	0,009	0,036	0,007	0,028

Tableau IV-1 : Résultats des affinements de la courbe d'endommagement réalisés en utilisant un modèle de simple (figure IV-3) ou de double impact.

Composition	Nd <sub>3</sub>		Nd <sub>4</sub>	
	Simple impact $F_d = B(1 - e^{-A\phi t})$	Double impact $F_d = B(1 - (1 + A\phi t) e^{-A\phi t})$	Simple impact $F_d = B(1 - e^{-A\phi t})$	Double impact $F_d = B(1 - (1 + A\phi t) e^{-A\phi t})$
$A = \square R_c^2$ (cm <sup>2</sup> )	$5,3 \pm 0,9 \cdot 10^{-13}$	$15,3 \pm 2,6 \cdot 10^{-13}$	$6,1 \pm 1,3 \cdot 10^{-13}$	$18,9 \pm 3,2 \cdot 10^{-13}$
$R_c$ (nm)	$4,1 \pm 0,3$	$7,0 \pm 0,6$	$4,4 \pm 0,5$	$7,8 \pm 0,7$
B (Taux de dommage max.)	$0,91 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,04$	$0,92 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,05$
$\chi^2$	0,008	0,021	0,010	0,025

Tableau IV-2 : Résultats des affinements de la courbe d'endommagement réalisés en utilisant un modèle de simple (figure IV-3) ou de double impact.

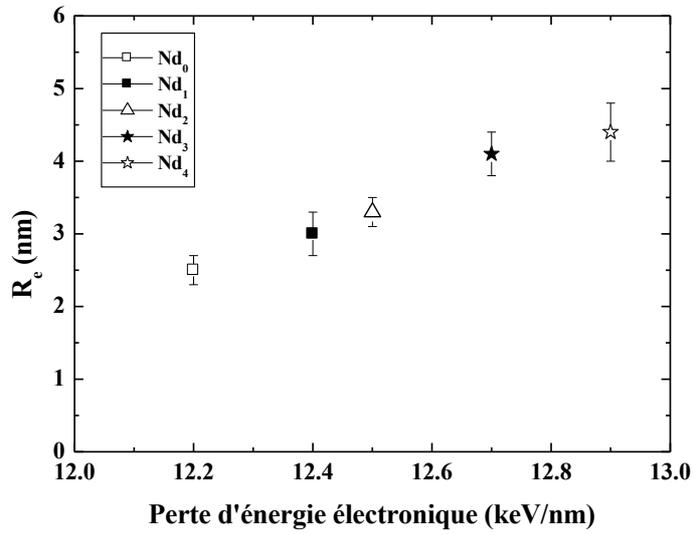


Figure IV-4 : Rayon effectif d'amorphisation en fonction de la perte d'énergie électronique lors d'une irradiation avec des ions Kr pour les compositions  $Nd_0$ ,  $Nd_1$ ,  $Nd_2$ ,  $Nd_3$  et  $Nd_4$ .

# V-Discussion

Cette analyse nous a permis de mettre en évidence l'influence de la perte d'énergie électronique en étudiant l'endommagement induit sur la composition  $Nd_0$  après une irradiation Kr, I et Au, mais aussi de mettre en évidence l'influence de la double substitution en étudiant l'endommagement créé par des ions Kr sur les composés  $Nd_1$ ,  $Nd_2$ ,  $Nd_3$  et  $Nd_4$ . Nos observations peuvent se résumer en trois points principaux :

- 1- Rayons effectifs d'amorphisation créés par irradiation avec des ions lourds : ces rayons sont plus importants lors d'une irradiation I que lors d'une irradiation Kr. Ils augmentent donc avec la perte d'énergie électronique. De plus, ils augmentent avec la double substitution. *L'endommagement augmente* donc avec la *double substitution* et avec la *perte d'énergie électronique*. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X et par microscopie électronique, même si, les rayons des traces latentes déterminés par microscopie électronique sont toujours inférieurs aux rayons effectifs d'amorphisation, probablement à cause des phénomènes de recristallisation.
- 2- Modèle d'endommagement créé par les ions lourds : le *modèle d'endommagement* qui prédomine est un modèle de *simple impact sauf* dans le cas de la composition  $Nd_0$ , irradiée avec des ions Kr où le modèle d'endommagement est un modèle de double impact.
- 3- Phénomène de recristallisation et/ou de relaxation des contraintes dans l'amorphe : comme lors de l'étude des monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango, nous avons pu constater que ces phénomènes *augmentent* avec la *perte d'énergie électronique* et avec la *fluence d'irradiation*.

Le Chapitre III nous a permis de mettre en évidence l'influence de l'orientation cristalline et de la perte d'énergie électronique sur les phénomènes d'endommagement. Le présent Chapitre a mis clairement en évidence l'influence de la perte d'énergie électronique et celle de la substitution sur les phénomènes d'endommagement et de recristallisation. Ainsi, nous avons pu observer que l'endommagement et la recristallisation induits par un faisceau électronique diminuent avec la substitution. En revanche, l'endommagement induit par le faisceau d'ions lourds augmente avec la substitution et avec la perte d'énergie électronique tandis que la recristallisation diminue avec la substitution mais augmente avec la perte d'énergie électronique.

Abordons maintenant le Chapitre V consacré à l'étude de la diffusion de l'hélium dans des céramiques frittées de fluoroapatite.

[1] L.M. Wang, M. Cameron, W.J. Weber, K.D. Crowley, R.C. Ewing, 1994, "In situ TEM observation of radiation induced amorphization of crystals with apatite structure", (edited by P.W. Brown and B. Constantz), CRC Press, PP. 243-249.

[2] S. Soulet, 2000, "Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique", *Thèse de l'Université d'Orsay*, PP. 143.

[3] L. Lutterotti, S. Matthies, H-R. Wenk, 1999, "Textures of materials, vol.2", *Ed J.A. Szpunar, NRC Research Press*.

[4] J. Ricote, D. Chateigner, 1999, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **38**[6], PP.587-591.

[5] D. Chateigner, 2004, <http://www.ecole.ensicaen.fr/~chateign/texture/combined.pdf>.

[6] D. Chateigner, L. Lutterotti, T. Hansen, 1998, "ILL Highlights 1997", PP. 28-29.

# Chapitre V : Diffusion de l'hélium

Lors de la désintégration  $\alpha$ , des noyaux d'hélium ( $^4\text{He}$ ) sont générés. La solubilité de l'hélium est limitée dans la plupart des céramiques [1]. Au cours du stockage sur de longues périodes, l'hélium peut atteindre des concentrations très élevées ( $> 1$  at. %) [1]. Si bien que les contraintes ou même des bulles peuvent alors se former, pouvant provoquer un endommagement mécanique des matrices. Il est donc nécessaire de connaître les mécanismes de diffusion de l'hélium.

Ces matrices peuvent être soumises à des élévations de température et à de l'endommagement lors des désintégrations des radionucléides et d'éventuelles fissions spontanées. De ce fait, il nous a paru important de réaliser une étude de la diffusion thermique mais aussi de la diffusion sous irradiation. Les travaux antérieurs sur les apatites ont permis de déterminer des coefficients de diffusion thermique [2, 3, 4 et 5] et les mécanismes de diffusion [4, 6] de différents cristaux naturels et de différents frittés d'apatite (paragraphe IV, Chapitre I). Toutefois, aucune étude n'a examiné l'influence de la double substitution sur les mécanismes de diffusion thermique et surtout les mécanismes de diffusion sous irradiation de l'He. Nos études ont été réalisées par analyse des profils d'hélium à l'aide de la réaction nucléaire  $^3\text{He}(d,p)^4\text{He}$ , présentée dans le paragraphe IV du Chapitre II, sur des céramiques frittées de fluoroapatite préalablement implantées en  $^3\text{He}$ . Cette analyse donne accès aux coefficients de diffusion de l' $^3\text{He}$  qu'il faudra multiplier par un facteur isotopique de  $\sqrt{\frac{4}{3}}$  pour obtenir les coefficients de diffusion de l' $^4\text{He}$  [7]. Avant de faire une étude de la diffusion thermique et sous irradiation de l' $^3\text{He}$ , une étude du profil d'implantation initial s'est avérée indispensable. Cette étude du profil d'implantation fait l'objet de la partie A de ce chapitre. La partie B est consacrée à l'étude de la diffusion thermique et la partie C à l'étude de la diffusion sous irradiation.

# Partie A : Profil d'implantation

# I- Préparation des échantillons

Les échantillons étudiés sont : un fritté d'apatite totalement phosphaté  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  noté  $\text{Nd}_0$ , un fritté d'apatite monosilicaté  $\text{Ca}_9\text{Nd}_1(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  noté  $\text{Nd}_1$  ainsi qu'un fritté d'apatite totalement silicaté  $\text{Ca}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$  noté  $\text{Nd}_6$ .

Ces échantillons ont été préparés dans les conditions exposées dans la partie B du Chapitre II. Dans le but d'étudier les profils d'implantation dans ces matériaux, ils ont été implantés en  $^3\text{He}$  à une énergie de 3 MeV et une fluence de  $10^{16} \text{ He.cm}^{-2}$ .

Les parcours des  $^3\text{He}$  calculés à l'aide du programme SRIM2000 [8] sont présentés dans le tableau I-1. Deux séries de calculs ont été effectuées, la première utilisant classiquement la densité théorique déterminée à l'aide des paramètres de maille et la deuxième utilisant la densité squelettique déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (paragraphe II, partie B, Chapitre II). La deuxième série de calculs tient compte, à la différence de la première, de la porosité calculée. Ces différents calculs ont pour but de modéliser le mieux possible le profil initial d'implantation, en tenant compte éventuellement de la porosité. Ces calculs pourront ensuite être confrontés aux résultats expérimentaux. Néanmoins, l'analyse par faisceaux d'ions, qui est une analyse massique, n'est pas vraiment sensible à la porosité de nos échantillons.

Nous pouvons observer, sur ces deux séries de calculs, que le parcours projeté  $R_p$  des  $^3\text{He}$  diminue avec la substitution. Par contre, les dispersions sur ce parcours  $\Delta R_p$  (straggling) augmentent avec la substitution. Nous avons déjà observé cet effet lors des calculs SRIM2000 sur les ions lourds (tableaux III-1 et III-2, partie B, Chapitre II). Enfin, les parcours projetés  $R_p$  et les dispersions en parcours  $\Delta R_p$  augmentent quand on tient compte de la porosité.

Compositions	Sans porosité			Avec porosité		
	Densité théorique ( $\text{g/cm}^3$ )	$R_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$\square R_p$ ( $\mu\text{m}$ )	Densité squelettique ( $\text{g/cm}^3$ )	$R_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$\square R_p$ ( $\mu\text{m}$ )
<b>Nd<sub>0</sub></b>	3,19 (1)	9,25	0,20	2,838 (9)	10,40	0,22
<b>Nd<sub>1</sub></b>	3,48 (2)	9,09	0,21	3,202 (9)	9,88	0,23
<b>Nd<sub>6</sub></b>	4,87 (2)	8,37	0,29	4,728 (9)	8,62	0,30

Tableau I-1 : Parcours des  $^3\text{He}$  de 3 MeV dans les différentes compositions d'apatite choisies.

Cette étude préalable aux études de diffusion de  $^3\text{He}$  a consisté à déterminer les profils initiaux d'implantation de  $^3\text{He}$  dans les différentes compositions étudiées. Une analyse par la réaction nucléaire  $^3\text{He}(d,p)^4\text{He}$ , avec un millifaisceau et avec un microfaisceau nous a permis de vérifier l'homogénéité en surface de la répartition d' $^3\text{He}$ .

## II-Acquisitions des données

### II-1-Etude avec un millifaisceau

Rappelons pour mémoire que la taille du faisceau est de l'ordre de  $0,2 \text{ mm}^2$  et que pendant chaque acquisition la charge intégrée est de  $40 \mu\text{C}$ , ce qui correspond à  $25 \cdot 10^{13}$  deutons incidents.

Comme il a été vu dans le paragraphe IV du Chapitre I, la technique utilisée est une analyse par réactions nucléaires. La réaction utilisée  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$ , signifie que le bombardement d'une cible contenant des noyaux d' ${}^3\text{He}$  par des deutons engendre des protons (particules signatures) et des noyaux d' ${}^4\text{He}$  (produits de la réaction). Lors de l'analyse, on enregistre un spectre de protons, résultat de l'interaction des deutons avec les  ${}^3\text{He}$ , mais aussi des deutons avec les autres atomes légers de la cible en particulier O et C. Ces interactions donnent lieu à un certain nombre de réactions nucléaires (d,p), caractérisées par l'énergie des protons émis. L'énergie des protons émis par ces différentes réactions nucléaires, repérées sur la figure II-1 ont été calculées avec le code de calcul Pyrole [9].

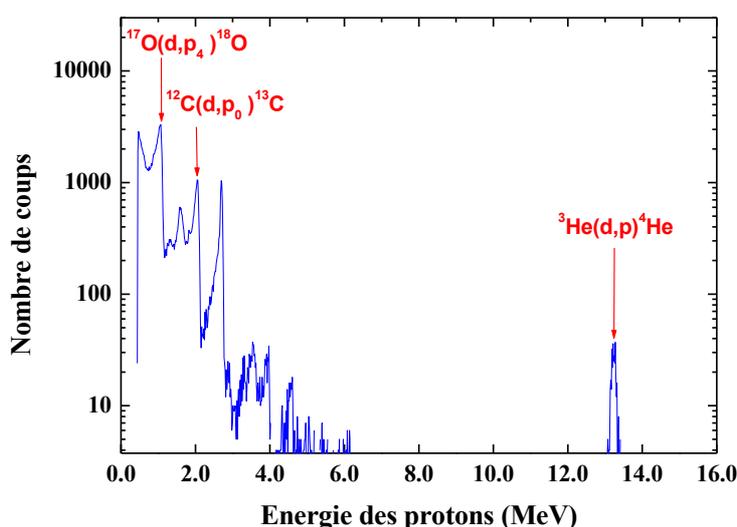


Figure II-1 : Spectre des particules chargées à une énergie des deutons incidents de 1,3 MeV pour la composition Nd<sub>0</sub> (INSTN).

Afin d'extraire le profil de concentration en profondeur d' ${}^3\text{He}$ , nous avons fait un balayage en énergie des deutons, en baissant l'énergie du faisceau progressivement de 1,6 MeV à 0,8 MeV, par pas variant de 0,2 MeV à 0,05 MeV. Ce balayage en énergie permet de déplacer le maximum de la section efficace de la réaction à l'intérieur du matériau. Pour chaque énergie, on récolte alors un spectre de protons (figure II-2). Dans la présentation de la réaction nucléaire  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$ , nous avons observé que l'énergie des protons émis reste toujours sensiblement égale à 13 MeV. Néanmoins, elle diminue légèrement lorsque l'énergie des deutons incidents augmente, conformément à ce que nous observons sur la figure II-2. Ce résultat s'explique par le fait que lorsque l'énergie des deutons augmente, la profondeur à laquelle se produit la réaction nucléaire augmente, ce qui entraîne une perte d'énergie plus importante pour les protons issus de la réaction. En surface, les protons émis auront une énergie plus faible.

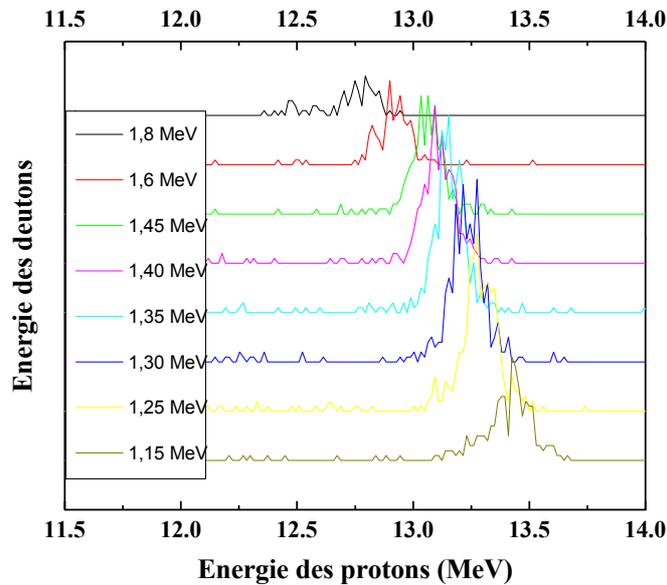


Figure II-2 : Spectres des protons détectés lors de la réaction nucléaire  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$ , à des énergie des deutons variant de 1,6 MeV à 0,8 MeV, pour la composition  $\text{Nd}_0$  (INSTN).

A la fin des acquisitions, pour chaque énergie des deutons incidents, l'ensemble des coups détectés d'une énergie des protons émis de l'ordre de 13 MeV sont intégrés (figure II-3).

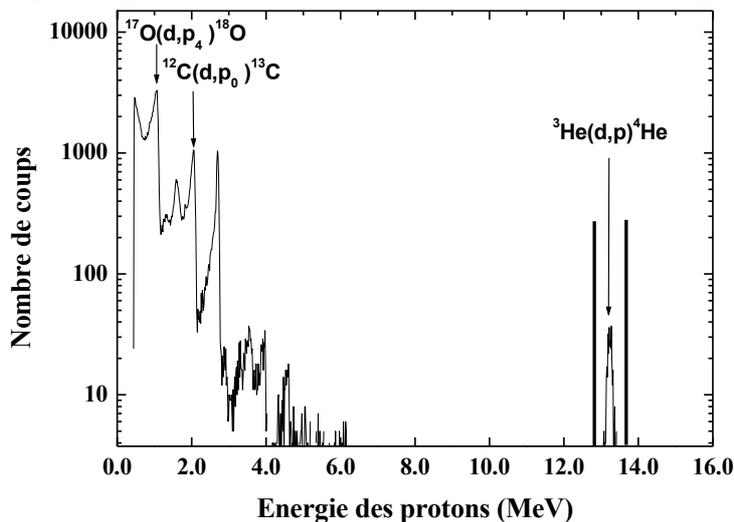


Figure II-3 : Intégration des protons détectés à une énergie de l'ordre de 13 MeV, à une énergie des deutons incidents de 1,3 MeV pour la composition  $\text{Nd}_0$  (INSTN).

Nous obtenons alors, pour chaque composition, une courbe d'excitation qui est l'intégrale de la convolution du profil d' ${}^3\text{He}$  en profondeur avec la section efficace de la réaction. Ces courbes d'excitation (figure II-4) présentent un maximum aux alentours de 1,3 MeV. Ce maximum se décale vers les basses énergies quand on passe d'une apatite totalement phosphatée ( $\text{Nd}_0$ ) à une apatite totalement silicatée ( $\text{Nd}_6$ ). Cela est en partie lié au fait que le parcours des  ${}^3\text{He}$  diminue quand on passe de la composition  $\text{Nd}_0$  à la composition  $\text{Nd}_6$  (tableau I-1).

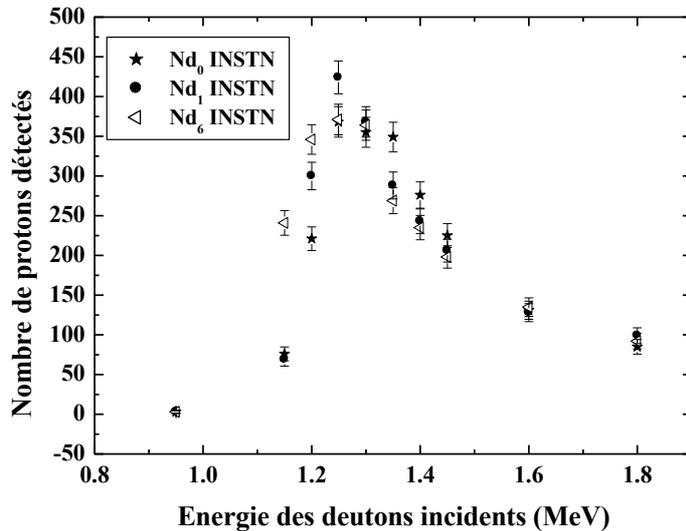


Figure II-4 : Courbes d'excitation obtenues avec un millifaisceau pour les compositions Nd<sub>0</sub>, Nd<sub>1</sub> et Nd<sub>6</sub> (INSTN).

## II-2-Etude avec un microfaisceau

Cette étude a été réalisée avec une taille de faisceau de deutons de 2 à 3  $\mu\text{m}^2$ . Pendant l'analyse, le faisceau a balayé une surface de 200 x 180  $\mu\text{m}^2$  par pas de 2  $\mu\text{m}$ . La surface analysée est donc de 36 000  $\mu\text{m}^2$ , nettement inférieure à la surface analysée avec un millifaisceau. Pendant chaque acquisition, une charge totale de 2  $\mu\text{C}$  a pénétré dans cette surface, ce qui correspond à  $1,25 \cdot 10^{13}$  deutons incidents.

Avant le début des enregistrements, une photo de chaque surface analysée a été prise. Ces surfaces sont obtenues par polissage et sont entachées de nombreux pores ouverts. Les spectres ont ensuite été enregistrés pour chaque énergie des deutons. La figure II-5 présente un exemple obtenu au LPS à une énergie de 1,3 MeV pour la composition Nd<sub>0</sub>. Ce spectre obtenu est semblable au spectre présenté figure II-1. Une analyse cartographique a alors été entreprise. Cette analyse a consisté, en utilisant le logiciel RISMIN [10], à créer des cartographies en sélectionnant deux zones d'intérêts du spectre des protons (figure II-5). L'une encadre les protons détectés lors de la réaction nucléaire  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$  et l'autre, les protons détectés lors de la réaction nucléaire  ${}^{12}\text{C}(d, p_0){}^{13}\text{C}$ . Ces cartographies vont nous permettre de visualiser la répartition surfacique des  ${}^3\text{He}$  et des  ${}^{12}\text{C}$  à chaque énergie des deutons incidents et donc, à différentes profondeurs. Le choix d'une analyse cartographique de la répartition de  ${}^{12}\text{C}$  a été guidé par le fait qu'à chaque changement d'énergie des deutons, la refocalisation du faisceau étant nécessaire, des petits déplacements de la surface balayée peuvent avoir lieu. La répartition de  ${}^{12}\text{C}$  est très sensible à la présence de pores. Ainsi, les concentrations de  ${}^{12}\text{C}$  les plus importantes se situent à l'intérieur des pores. La cartographie en  ${}^{12}\text{C}$  nous permet donc de nous repérer.

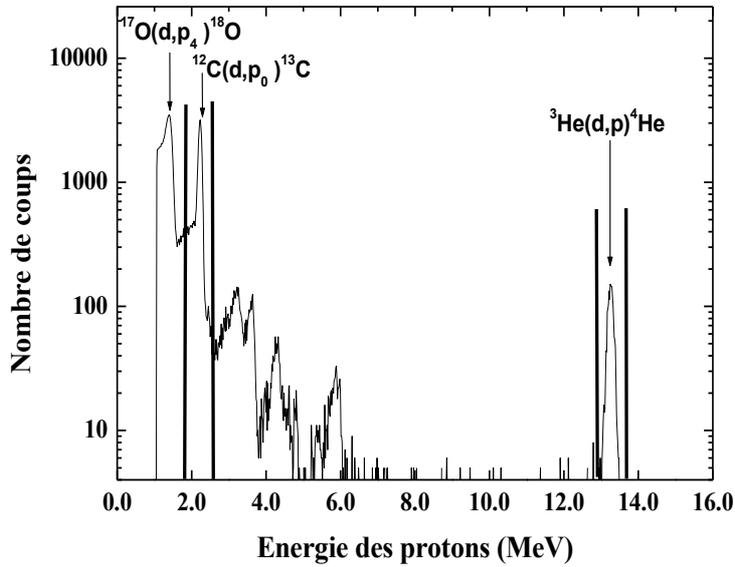


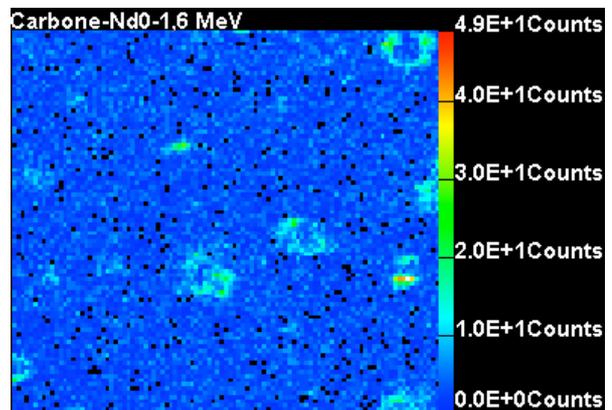
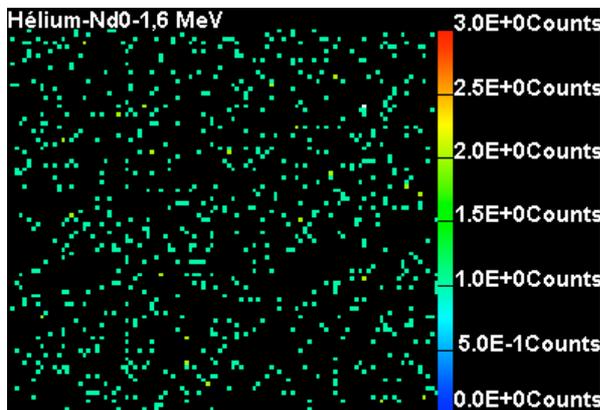
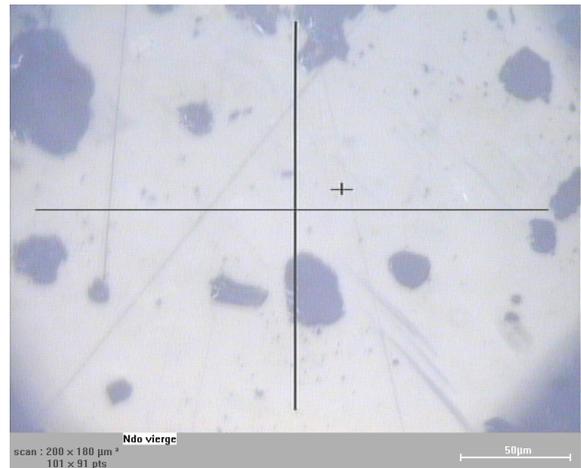
Figure II-5 : Spectre des protons détectés à une énergie des deutons émis de 1,3 MeV pour la composition Nd<sub>0</sub> (LPS).

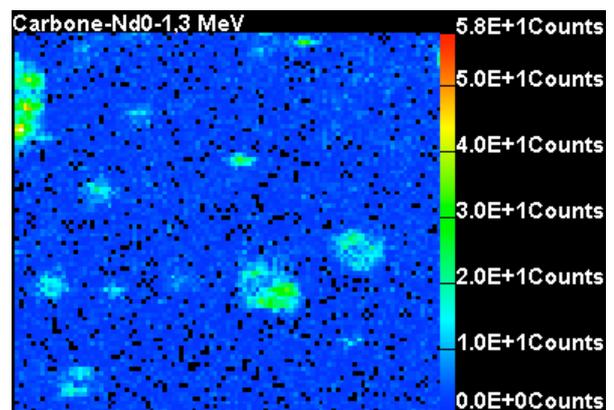
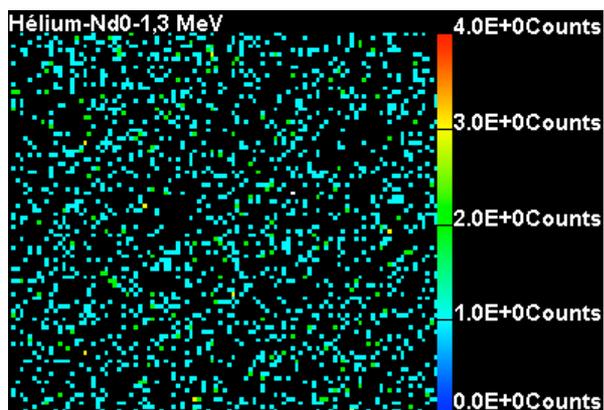
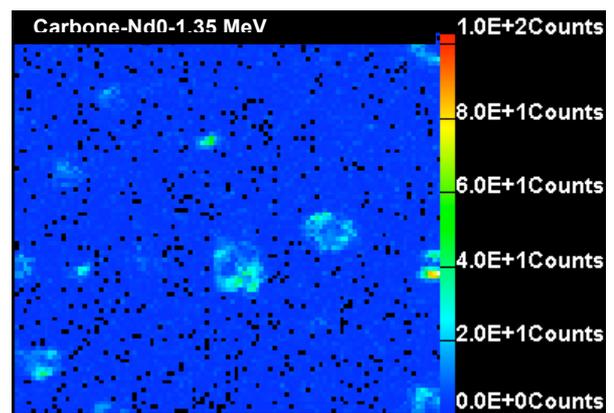
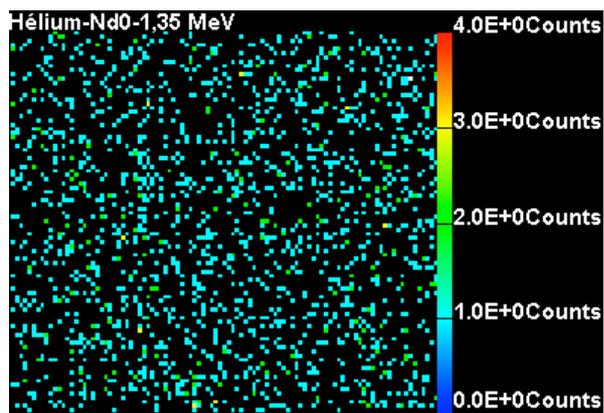
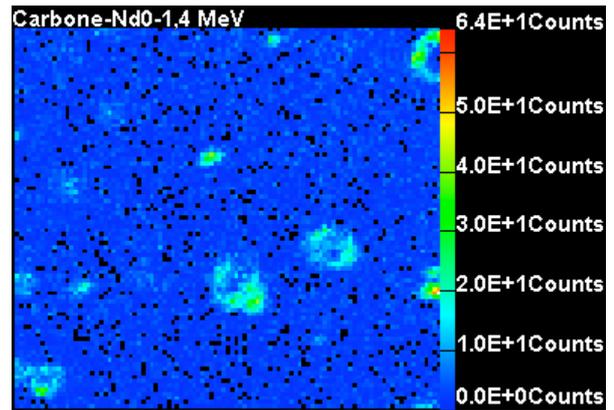
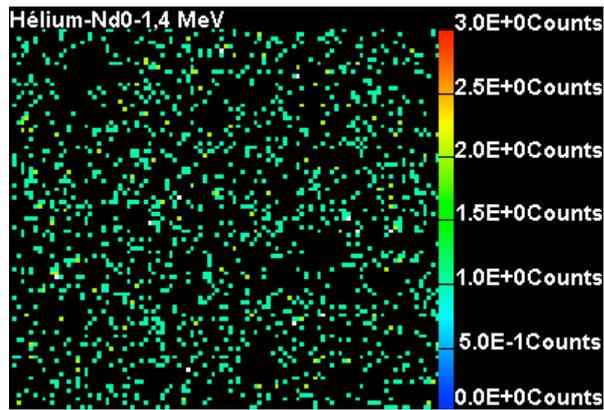
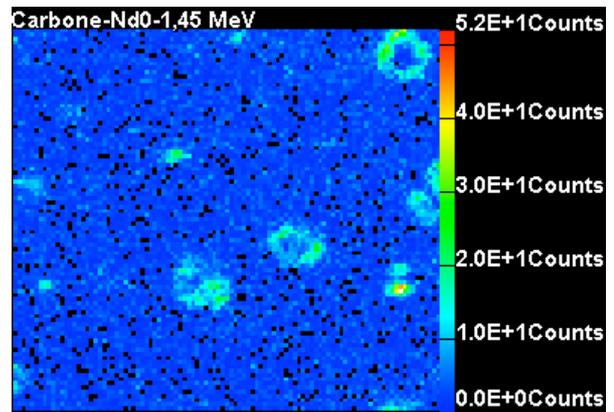
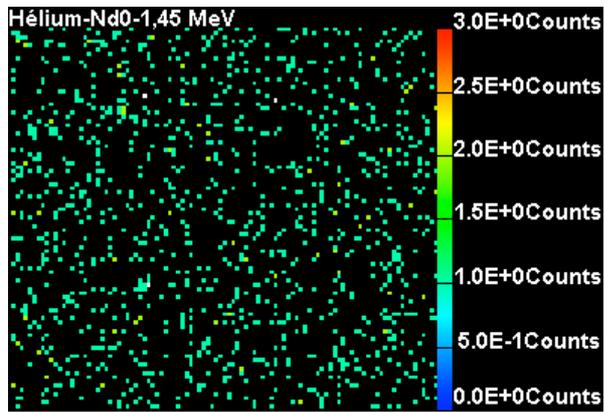
La figure II-6 présente les cartographies obtenues en <sup>3</sup>He et en <sup>12</sup>C à chaque énergie des deutons pour la composition Nd<sub>0</sub>. Pour ne pas surcharger la rédaction, les cartographies des composés Nd<sub>1</sub> et Nd<sub>6</sub> sont présentées en Annexe A.

**Echantillon : Nd<sub>0</sub> vierge**

**Charge totale : 2 μC**

**Balayage : 200 x 180 μm<sup>2</sup>**





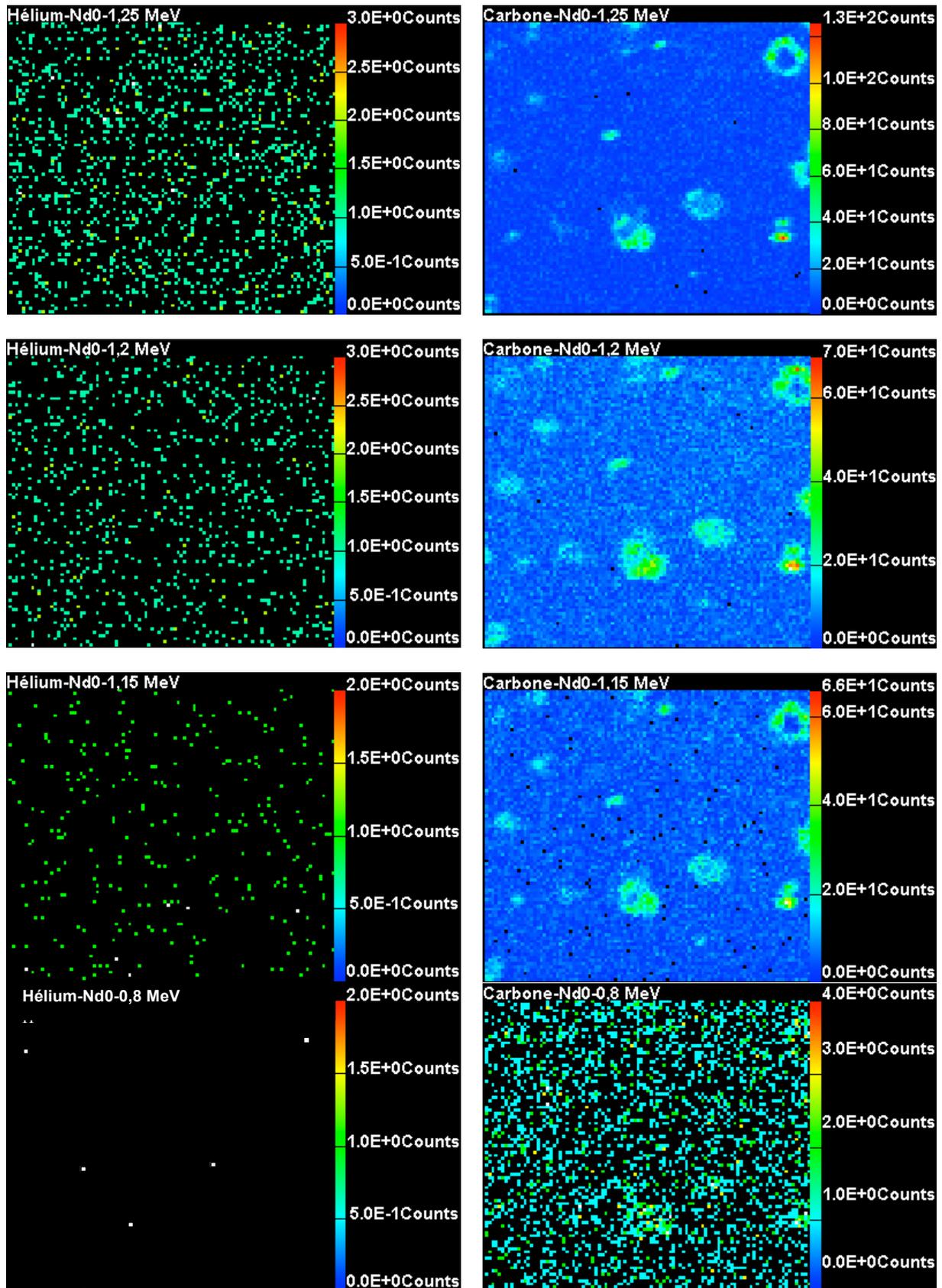


Figure II-6 : Cartographie réalisée sur la composition Nd<sub>0</sub>.

La répartition en <sup>3</sup>He, contrairement à la répartition en <sup>12</sup>C, n'est pas sensible à la présence de pores. Cette répartition se fait de façon homogène sur toute la surface analysée. Par contre, la répartition en profondeur est hétérogène. On peut observer que la densité maximale d'<sup>3</sup>He se situe entre 1,25 MeV et 1,35 MeV. De part et d'autre de cette zone, cette densité diminue.

Les cartographies en <sup>12</sup>C nous ont permis de déterminer une surface commune à toutes les

énergies des deutons émis. Nous avons alors intégré le nombre d' $^3\text{He}$  sur cette surface pour chaque énergie des deutons, afin de déterminer les courbes d'excitation présentées dans les figures II-7, II-8 et II-9. Ces courbes d'excitation ont été comparées aux courbes d'excitation obtenues lors de l'étude avec un millifaisceau.

On peut observer un très bon accord entre les mesures effectuées avec un millifaisceau et avec un microfaisceau, aux incertitudes absolues près. Ces incertitudes sont égales à la racine carrée du nombre de coups.

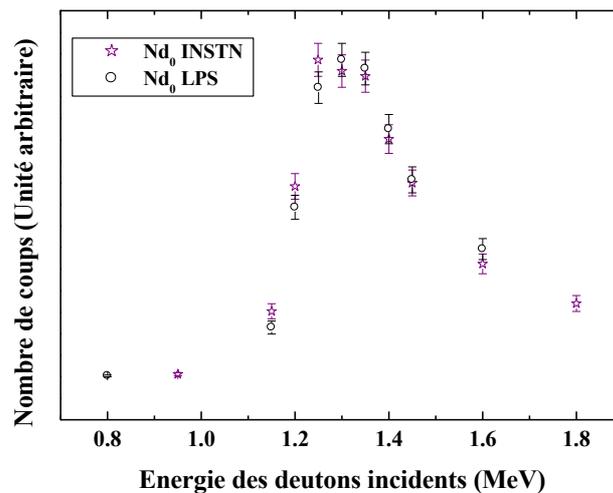


Figure II-7 : Comparaison des courbes d'excitation obtenues avec un millifaisceau à l'INSTN et avec un microfaisceau au LPS pour le composé  $\text{Nd}_0$ .

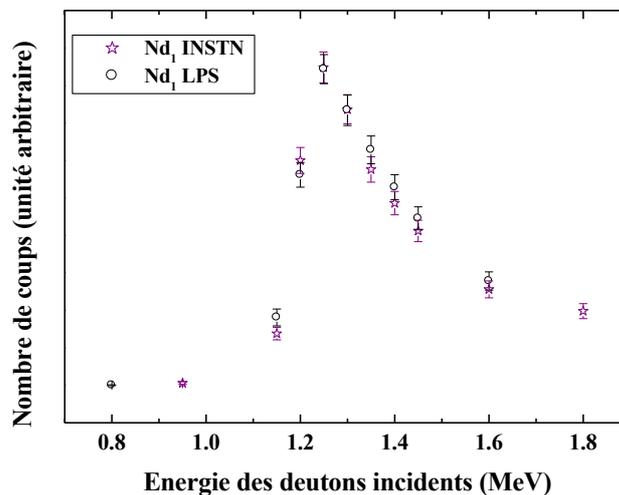


Figure II-8 : Comparaison des courbes d'excitation obtenues avec un millifaisceau à l'INSTN et avec un microfaisceau au LPS pour le composé  $\text{Nd}_1$ .

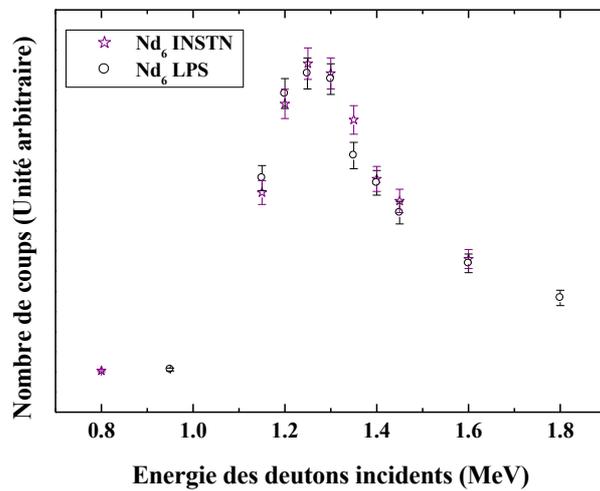


Figure II-9 : Comparaison des courbes d'excitation obtenues avec un millifaisceau à l'INSTN et avec un microfaisceau au LPS pour le composé Nd<sub>6</sub>.

# III-Traitement des données

Pour déterminer le profil d'implantation initial, les courbes d'excitation ont été affinées à l'aide d'un modèle.

## III-1-Elaboration du modèle

Dans ce modèle, le taux de protons détectés  $I_0(E_0)$  à une énergie des deutons incidents  $E_0$  est le résultat de la convolution du profil en profondeur d' $^3\text{He}$  avec la section efficace de la réaction  $^3\text{He}(d,p)^4\text{He}$  [11] :

$$I_0(E_0) = \int_0^{x_0} \sigma(E(x))\rho(x)dx \quad \text{[III-1]}$$

avec  $x_0$  : le parcours projeté des deutons ( $x_0 > R_p$ ),

$\sigma$  : la section efficace,

$E(x)$  : l'énergie des deutons à la profondeur  $x$  (donnée par le code de calcul SRIM 2000 [8]),

$\rho(x)$  : le profil en profondeur d' $^3\text{He}$ .

La section efficace différentielle dans le système du centre de masse s'écrit :

$$d\sigma(E, \cos\theta)d\omega = \sigma(E) / 4\pi \sum_i (2i + 1) \times a_i(E) P_i(\cos\theta) \quad \text{[III-2]}$$

avec  $\theta$  : l'angle d'émission,

$P_i(\cos\theta)$  : le  $i^{\text{ème}}$  ordre du polynôme de Legendre,

$a_i(E)$  : les coefficients du polynôme de Legendre de la distribution angulaire.

En fait,  $\sigma$  dépend faiblement de l'angle d'émission  $\theta$  (pour des valeurs angulaires élevées) à une énergie considérée, ce qui permet de négliger la dépendance angulaire dans l'expression du taux de protons détectés.

Pour extraire le profil en profondeur, nous supposons que ce profil est gaussien. Cette supposition est fréquemment adoptée dans les cas d'un profil d'implantation où les troisième (skewness) et quatrième (kurtosis) moments de la distribution sont négligés [12] :

$$\rho(x) = A \exp[-(x - x_c)^2 / 2s^2] \quad \text{[III-4]}$$

avec  $A$  : l'amplitude de la gaussienne

$x_c$  : le centre de la distribution,

$s$  : l'écart-type.

Le modèle va donc consister à affiner les trois paramètres ( $A$ ,  $x_c$  et  $s$ ) définissant le profil gaussien  $\rho(x)$  en utilisant une méthode essai-erreur. Cette méthode, intégrée dans le code de calcul AGEING, est basée sur la minimisation d'une fonction erreur, entre les courbes expérimentales et les

courbes calculées.

## III-2-Code de calcul AGEING

Ce code de calcul, qui prend en compte le modèle que nous venons de définir est exposé Annexe A. Il a été élaboré en FORTRAN-90 en 1999 puis, a été totalement transcrit en langage de commande PV-WAVE en 2001.

Dans ce code, l'optimisation des trois paramètres ( $A$ ,  $x_c$  et  $s$ ) est réalisée par appel de la fonction NLINLSQ (Non LINEar Least SQUARE) de PV-WAVE. L'algorithme d'optimisation de cette fonction est de type Levenberg-Marquard. Les options et mots clés de la fonction permettent de définir :

- les valeurs initiales des variables à optimiser,
- des contraintes de boîte sur ces variables (c'est-à-dire des valeurs minimales et maximales),
- plusieurs critères d'arrêt (nombre maximum d'itérations, tolérances relatives et absolues).

Après chaque optimisation, la courbe simulée  $I_0(E_0)$  est graphiquement comparée aux points expérimentaux. La qualité de l'ajustement des paramètres est estimée par un terme d'erreur. Ce terme que nous noterons  $Err$  représente l'erreur relative par point entre les données expérimentales et les points simulés. Il est calculé selon l'expression :

$$Err = \frac{\sum_{n=1}^{N_{points}} |y_{exp}(n) - y_{sim}(n)|}{MAX(y_{exp}) \times N_{points}} \quad [III-4]$$

avec  $N_{points}$  le nombre de points de mesure,

$y_{exp}$  les points expérimentaux,

$y_{sim}$  les points simulés.

La fonction NLINLSQ permet donc de minimiser la fonction  $Err$  et d'obtenir les trois paramètres ( $A$ ,  $x_c$  et  $s$ ) optimaux (figure III-1).

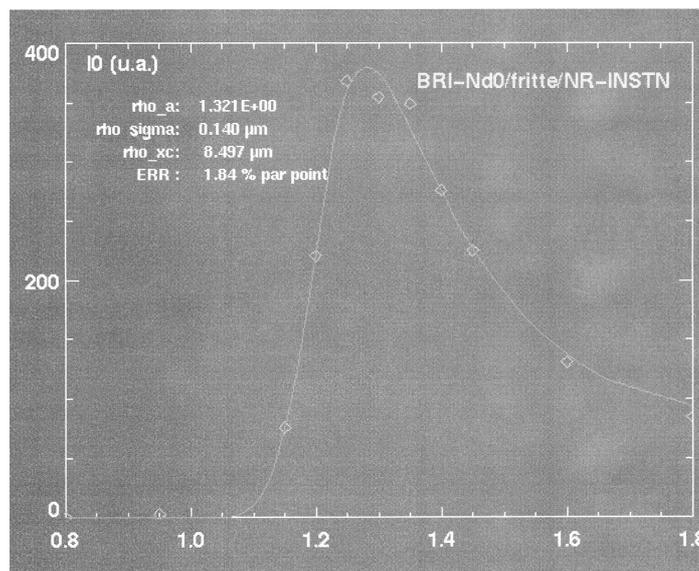


Figure III-1 : Exemple d'optimisation réalisée avec la fonction NLINLSQ sur la composition  $Nd_0$ , analysée avec un millifaisceau.

Il existe aussi une deuxième fonctionnalité du programme qui permet d'étudier la fonction erreur

autour de la solution trouvée. Cette fonctionnalité est particulièrement utile pour visualiser la surface d'erreur autour de l'optimum donné par la fonction NLINLSQ. Elle consiste (figure III-2) à évaluer le terme d'erreur  $Err$  aux différents nœuds d'un quadrillage 3D ( $A$ ,  $x_c$  et  $s$ ) centré sur les valeurs optimisées. Pour chaque valeur de  $x_c$ , la surface d'erreur 2D ( $A$ ,  $x_c$  et  $s$ ) est affichée, et les trois valeurs ( $A$ ,  $x_c$  et  $s$ ) correspondant au minimum local sont reportées sur une courbe 1D en fonction de  $x_c$ . Nous appellerons cette fonctionnalité "surface".

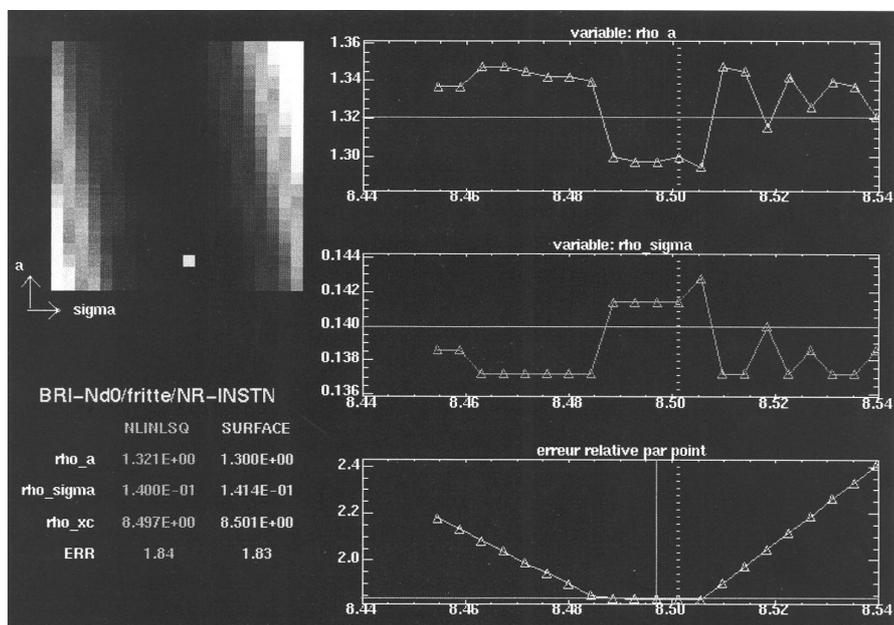


Figure III-2 : Exemple d'optimisation réalisée avec la fonctionnalité surface, sur la composition  $Nd_0$ , analysée avec un millifaisceau.

## IV-Analyse des résultats

Le tableau IV-1 présente les résultats obtenus sur les composés Nd<sub>0</sub>, Nd<sub>1</sub> et Nd<sub>6</sub> analysés avec un millifaisceau à l'INSTN et avec un microfaisceau au LPS. Les trois paramètres (A, x<sub>c</sub> et s) définissant le profil supposé gaussien ont été déterminés avec les deux fonctionnalités du code de calcul AGEING. Il s'agit d'une part d'une optimisation par appel de la fonction **NLINLSQ** et d'autre part de la recherche de minima locaux des **surfaces** d'erreur. Enfin, ces résultats ont été comparés aux résultats obtenus avec le programme SRIM2000.

Composition	Analyse	Fonctionnalité	Erreur par point (%)	A (unité arbitraire)	x <sub>c</sub> (µm)	s (µm)
Nd <sub>0</sub>	SRIM2000 Sans porosité	-	-	-	9,25	0,20
	INSTN	NLINLSQ	1,84	1,32	8,50	0,14
		Surface	<b>1,83</b>	<b>1,30</b>	<b>8,50</b>	<b>0,14</b>
	LPS	NLINLSQ	1,91	1,27	8,62	0,15
		Surface	-	-	-	-
	Nd <sub>1</sub>	SRIM2000 Sans porosité	-	-	-	9,09
SRIM2000 Avec porosité		-	-	-	9,88	0,23
INSTN		NLINLSQ	4,75	0,84	8,19	0,22
		Surface	<b>4,17</b>	<b>0,22</b>	<b>8,08</b>	<b>0,20</b>
LPS		NLINLSQ	2,46	0,15	8,23	0,26
		Surface	<b>2,13</b>	<b>0,16</b>	<b>8,20</b>	<b>0,25</b>
Nd <sub>6</sub>	SRIM2000 Sans porosité	-	-	-	8,37	0,29
	INSTN	NLINLSQ	1,86	0,51	7,22	0,37
		Surface	<b>1,66</b>	<b>0,49</b>	<b>7,21</b>	<b>0,39</b>
	LPS	NLINLSQ	1,94	5,82	7,31	0,35
		Surface	<b>1,88</b>	<b>5,55</b>	<b>7,29</b>	<b>0,37</b>

Tableau IV-1 : Paramètres du profil gaussien et coefficients de diffusion associés pour les compositions Nd<sub>0</sub>, Nd<sub>1</sub> et Nd<sub>6</sub>, déterminés à l'aide des deux fonctionnalités (NLINLSQ et Surface) du code de calcul AGEING et comparés au résultats de SRIM2000.

Les résultats obtenus peuvent se résumer en quatre points principaux :

- 1- Comparaison des deux fonctionnalités : nous pouvons observer un très bon accord entre les résultats donnés par ces deux fonctionnalités. Notons que la fonctionnalité Surface permet d'obtenir des résultats caractérisés par une plus faible erreur par points. Cependant, les différences relevées entre ces deux fonctionnalités sont faibles par rapport aux incertitudes expérimentales.

- 2- Comparaison des résultats obtenus à l'INSTN et au LPS : ces résultats sont en très bon accord quelle que soit la composition analysée. Les surfaces que nous avons observées avec un microfaisceau au LPS ( $36\,000\ \mu\text{m}^2$ ) sont donc bien représentatives. L'homogénéité surfacique du profil d'implantation d' $^3\text{He}$  est donc acquise.
- 3- Comparaison avec les données du programme SRIM2000 : nous remarquons dans un premier temps que les positions calculées avec le programme SRIM2000 sont toujours supérieures à celles déterminées expérimentalement. De plus, les valeurs de l'écart-type  $s$  évoluent dans le même sens que celles déterminées par le programme SRIM2000 mais sont légèrement différentes. Ces différences ne peuvent pas être attribuées à la porosité de nos échantillons. En effet, comme nous l'avons précisé dans le paragraphe I, l'analyse par faisceau d'ion n'est pas sensible à la porosité. Les calculs réalisés en tenant compte d'une éventuelle porosité sont d'ailleurs tout aussi différents des valeurs expérimentales que les calculs réalisés sans tenir compte de la porosité.
- 4- Enfin, nos résultats sont en très bon accord avec ceux déterminés par Costantini [5] sur une céramique frittée  $\text{Nd}_1$ . Le profil d'implantation qu'il avait déterminé était positionné en  $x_c = 8,67\ \mu\text{m}$  et avait un écart-type  $s = 0,25\ \mu\text{m}$ .

## Partie B : Diffusion thermique



# I-Préparation des échantillons

Cette étude a porté sur les compositions Nd<sub>0</sub> et Nd<sub>6</sub>. La composition Nd<sub>1</sub> avait fait l'objet d'une étude antérieure, menée par Costantini et al. [5] en 2002, réalisée par NRA en utilisant toujours la réaction nucléaire  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$  à la microsonde du LPS.

Après avoir été synthétisées et implantées en  ${}^3\text{He}$  à une énergie de 3 MeV et à une fluence de  $10^{16}$  ions.cm<sup>-2</sup>, les compositions Nd<sub>0</sub> et Nd<sub>6</sub> ont subi différents recuits thermiques. Ces recuits thermiques ont été effectués à l'air à trois températures et trois temps de recuit différents. Les conditions de ce recuit, identiques à celles de Costantini et al. [5], sont regroupées dans le tableau I-1.

Recuit	Température de recuit	Temps de recuit correspondant
N° 1	250 °C	48 h
N° 2	325 °C	1 h
N° 3	400 °C	1 h

*Tableau I-1 : Différents recuits thermiques réalisés.*

Enfin, ces échantillons ont été métallisés à l'or pour éviter les phénomènes de charge rencontrés lors d'études d'isolants (paragraphe IV, partie A, Chapitre II).

L'analyse par réaction nucléaire a permis d'étudier la diffusion de l' ${}^3\text{He}$  dans ces frittés de fluoroapatite, lors de la réaction nucléaire  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$ . Cette étude a consisté, après enregistrement et traitement des données, à déterminer le profil en profondeur d' ${}^3\text{He}$ . A partir de la détermination du profil d' ${}^3\text{He}$ , nous avons pu en déduire les coefficients de diffusion thermique ainsi que l'énergie d'activation de ces processus de diffusion.

## II-Acquisitions des données

Les processus d'acquisition des spectres ont été calqués sur ceux utilisés pour l'analyse des échantillons vierges lors de l'étude avec un millifaisceau. Le balayage en énergie des deutons de 1,8 MeV à 0,6 MeV permet d'obtenir une courbe d'excitation pour chaque échantillon et chaque type de recuit. Elles représentent le taux de protons émis aux alentours d'une énergie de 13 MeV en fonction de l'énergie de deutons incidents lors de la réaction nucléaire  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$ . Ces courbes d'excitation sont présentées dans les figures II-1 et II-2.

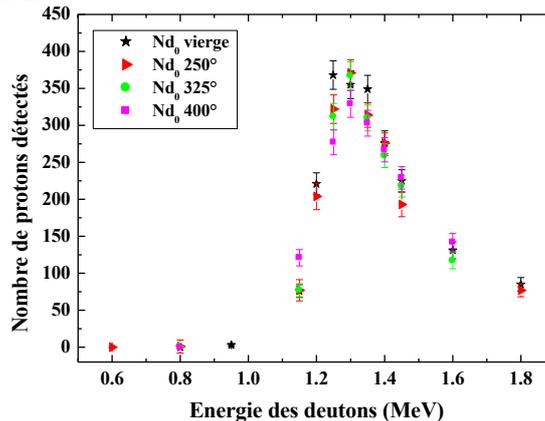


Figure II-1 : Courbes d'excitation obtenues lors de la réaction  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$  à différentes températures et différents temps de recuit pour la composition  $\text{Nd}_0$ .

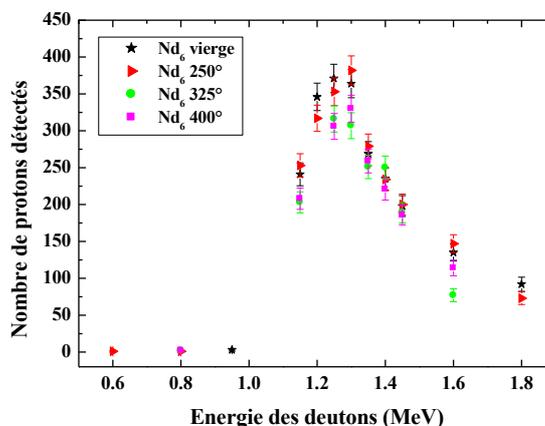


Figure II-2 : Courbes d'excitation obtenues lors de la réaction  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$  à différentes températures et différents temps de recuit pour la composition  $\text{Nd}_6$ .

Les variations observées sur ces courbes d'excitation pour différents types de recuit sont très faibles. Néanmoins, nous pouvons observer principalement sur la figure II-2 que ces courbes ont tendance à s'affaïsser et à s'élargir avec l'augmentation de la température. En affinant ces courbes à l'aide du code de calcul, nous avons extrait le profil en profondeur d' ${}^3\text{He}$  pour chaque type de recuit.

# III-Traitement des données

## III-1-Modèle utilisé

Le traitement des données a été réalisé avec le même modèle que celui utilisé pour les échantillons vierges (Partie A), c'est-à-dire que :

- le nombre de protons enregistrés à une énergie des deutons incidents reste toujours égal à la convolution du profil en profondeur d' $^3\text{He}$  avec la section efficace de la réaction  $^3\text{He}(d,p)^4\text{He}$ ,
- le profil d'hélium reste gaussien. Il est défini par les trois paramètres  $A$ ,  $x_c$  et  $s$ .

Nous faisons donc l'hypothèse qu'après un recuit thermique seul le profil d'hélium change.

## III-2- Utilisation du code de calcul AGEING

Les calculs intervenant dans ce modèle ont aussi été réalisés avec le code de calcul AGEING.

Cependant, pour pouvoir déterminer les coefficients de diffusion thermique propres à chaque composition, nous avons été amené à faire une seconde hypothèse classique, la diffusion obéit à la deuxième loi de Fick [7]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D(T) \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad [\text{III-1}]$$

Le coefficient de diffusion ( $D$ ) pour une température ( $T$ ) donnée va pouvoir être déduit de la relation [13]:

$$D = (s^2 - s_0^2) / 2t \quad [\text{III-2}]$$

avec  $s$  : l'écart-type après recuit,

$s_0$  : l'écart-type des échantillons vierges,

$t$  : le temps de recuit.

Ayant déterminé  $s_0$  dans le Chapitre A, le calcul de  $s$  nous a permis de déterminer pour chaque échantillon un coefficient de diffusion  $D$ .

## IV-Analyse des résultats

Les courbes simulées à l'aide du code de calcul AGEING ainsi que les points expérimentaux pour les deux compositions ( $Nd_0$  et  $Nd_6$ ) et tous les types de recuit ont été représentés dans les figures IV-1 et IV-2.

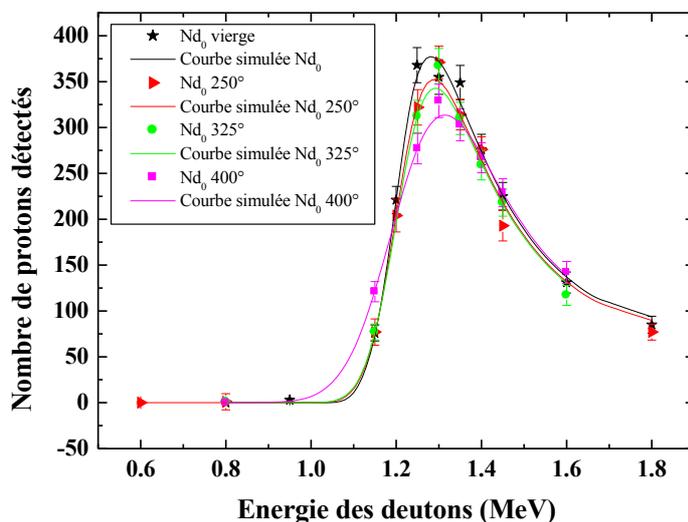


Figure IV-1 : Points expérimentaux et courbes simulées obtenus lors de la réaction  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$  à différentes températures et différents temps de recuit pour la composition  $Nd_0$ .

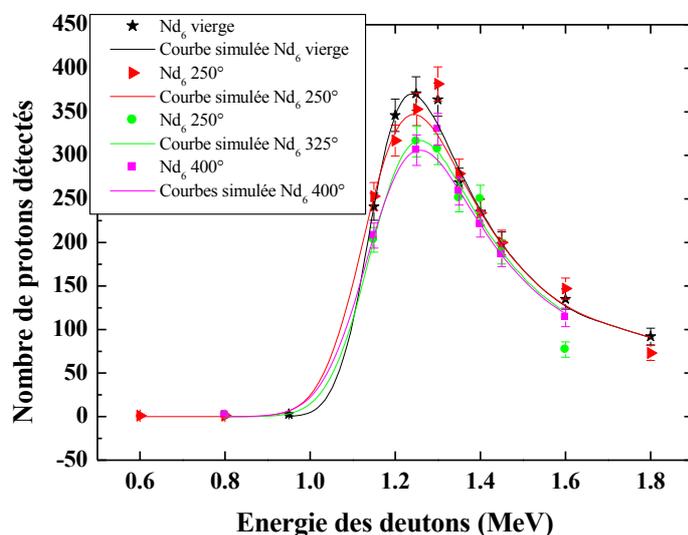


Figure IV-2 : Points expérimentaux et courbes simulées obtenus lors de la réaction  ${}^3\text{He}(d,p){}^4\text{He}$  à différentes températures et différents temps de recuit pour la composition  $Nd_6$ .

Les résultats obtenus à l'aide de ce code de calcul sont regroupés dans le tableau IV-1. Notons que pour chaque type de recuit, l'optimisation des trois paramètres ( $A$ ,  $x_c$  et  $s$ ) a été faite par l'intermédiaire des deux fonctionnalités du code exposées dans la partie A.

Composition	Traitement thermique	Fonctionnalité	Erreur par point (%)	A (unité arbitraire)	$x_c$ ( $\mu\text{m}$ )	s ( $\mu\text{m}$ )	D ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )
$Nd_0$	Vierge	NLINLSQ	1,84	1,32	8,50	$1,40.10^{-1}$	-

	Surface	1,83	1,30	8,50	1,41.10 <sup>-1</sup>	-	
Nd <sub>6</sub>	250 °C pendant 48h	NLINLSQ	2,17	6,27.10 <sup>-1</sup>	8,53	2,81.10 <sup>-1</sup>	1,71.10 <sup>-15</sup>
		Surface	2,05	5,56.10 <sup>-1</sup>	8,53	3,16.10 <sup>-1</sup>	2,31.10 <sup>-15</sup>
	325 °C pendant 1h	NLINLSQ	1,83	5,35.10 <sup>-1</sup>	8,54	3,26.10 <sup>-1</sup>	1,21.10 <sup>-13</sup>
		Surface	1,52	4,58.10 <sup>-1</sup>	8,54	3,77.10 <sup>-1</sup>	1,70.10 <sup>-13</sup>
	400 °C pendant 1h	NLINLSQ	1,21	2,20.10 <sup>-1</sup>	8,45	8,21.10 <sup>-1</sup>	9,09.10 <sup>-13</sup>
		Surface	1,02	2,04.10 <sup>-1</sup>	8,45	8,87.10 <sup>-1</sup>	1,07.10 <sup>-12</sup>
	Vierge	NLINLSQ	1,86	5,13.10 <sup>-1</sup>	7,22	3,71.10 <sup>-1</sup>	-
		Surface	1,66	4,89.10 <sup>-1</sup>	7,21	3,85.10 <sup>-1</sup>	-
	250 °C pendant 48h	NLINLSQ	2,13	2,98.10 <sup>-1</sup>	7,13	6,24.10 <sup>-1</sup>	7,28.10 <sup>-15</sup>
		Surface	1,66	2,88.10 <sup>-1</sup>	7,09	6,61.10 <sup>-1</sup>	8,35.10 <sup>-15</sup>
	325 °C pendant 1h	NLINLSQ	3,75	2,86.10 <sup>-1</sup>	7,26	5,99.10 <sup>-1</sup>	3,07.10 <sup>-13</sup>
		Surface	3,51	2,63.10 <sup>-1</sup>	7,26	6,60.10 <sup>-1</sup>	3,99.10 <sup>-13</sup>
	400 °C pendant 1h	NLINLSQ	1,52	2,62.10 <sup>-1</sup>	7,22	6,34.10 <sup>-1</sup>	3,67.10 <sup>-13</sup>
		Surface	0,38	2,31.10 <sup>-1</sup>	7,19	7,44.10 <sup>-1</sup>	5,63.10 <sup>-13</sup>

Tableau IV-1 : Paramètres du profil gaussien et coefficients de diffusion associés à chaque type de recuit pour les compositions Nd<sub>0</sub> et Nd<sub>6</sub>, déterminés à l'aide du code de calcul AGEING.

Une remarque similaire à celle que nous avons faite dans la partie A s'impose : la fonctionnalité que nous avons appelée surface donne toujours une erreur par point inférieure à la fonctionnalité appelée NLINLSQ. Néanmoins, comme nous l'avons précisé dans la partie A, les différences enregistrées entre les deux fonctionnalités sont faibles par rapport aux incertitudes expérimentales.

Les résultats obtenus pour les deux compositions (Nd<sub>0</sub> et Nd<sub>6</sub>) sont quantitativement différents mais évoluent de la même façon. Ils nous permettent d'affirmer que :

- Le terme d'amplitude A diminue avec la température de recuit, tandis que le profil d'implantation supposé gaussien s'affaïsse.
- La position x<sub>c</sub> du profil reste toujours centrée vers 8,5 μm (± 0,5%) pour la composition Nd<sub>0</sub> et vers 7,2 μm (± 1,6%) pour la composition Nd<sub>6</sub>. La diffusion thermique se fait donc de manière isotrope de part et d'autre du lieu d'implantation.
- s'augmente avec la température de recuit. Le profil d'<sup>3</sup>He s'étale donc lors de la diffusion.
- Enfin le coefficient de diffusion D, déterminé à partir de la relation [III-2], augmente avec la température.

De plus, ces processus de diffusion suivent classiquement une loi d'Arrhenius :

$$D = D^0 \exp(-\Delta E / kT) \quad [IV-1]$$

avec ΔE : énergie d'activation du processus de diffusion,

D<sup>0</sup> : coefficient de diffusion pré-exponentiel.

Le logarithme de cette équation permet de déterminer la droite d'Arrhenius  $\text{Log} D \left( \frac{1}{T} \right)$ ,

d'équation :

$$\text{Log} D = \text{Log} D^0 - \frac{\Delta E}{k} \times \frac{1}{T} \quad [IV-2]$$

où  $-\frac{\Delta E}{k}$  est la pente de la droite et  $\text{Log } D^0$  son ordonnée à l'origine.

Un affinement linéaire de nos données expérimentales (figure IV-3) a ainsi permis de déduire l'énergie d'activation  $\Delta E$  ainsi que le coefficient pré-exponentiel  $D^0$ , que nous avons extrapolé à 25 °C, pour les deux compositions (tableau IV-2). Nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus par Ouchani et al. [4] par ERDA sur un monocristal de fluoroapatite de Durango et ceux obtenus par Costantini et al. [5] par NRA sur un fritté monosilicaté de formule chimique  $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)\text{F}_2$  (figure IV-3 et tableau IV-2). Pour pouvoir comparer nos résultats obtenus lors de l'étude de la diffusion de  $^3\text{He}$  à ceux obtenus par Ouchani [4] lors de l'étude de la diffusion de  $^4\text{He}$ , nous avons multipliés les coefficients de diffusion de  $^3\text{He}$  par un facteur isotopique de  $\sqrt{\frac{4}{3}}$ .

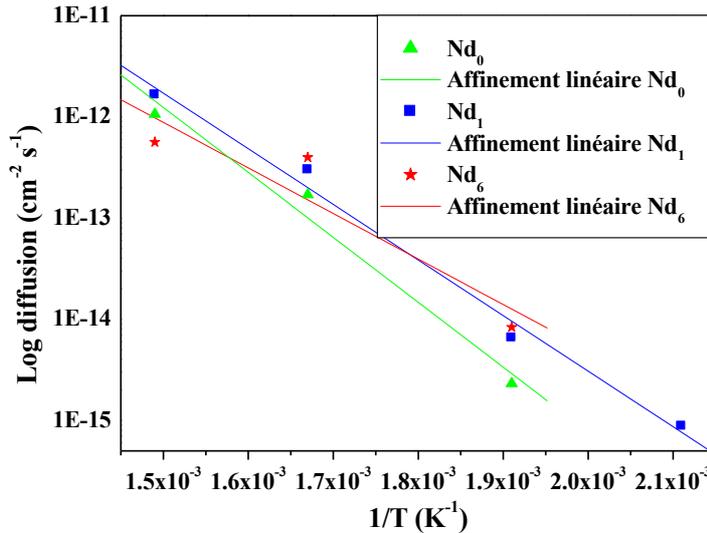


Figure IV-3 : Droite d'Arrhenius pour les compositions  $\text{Nd}_0$  et  $\text{Nd}_6$  qui ont fait l'objet de cette étude et la composition  $\text{Nd}_1$  analysée par Costantini [5].

Composition	Diffusion d <sup>3</sup> He		Diffusion d <sup>4</sup> He		
	$\Delta E$ (eV)	$D^0$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D^{25^\circ}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D^0$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$D^{25^\circ}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Fap Ouchani [4]	1,25	-	-	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$0,87 \cdot 10^{-23}$
$\text{Nd}_0$	1,25	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-23}$	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$0,29 \cdot 10^{-23}$
$\text{Nd}_1$ Costantini [5]	1,08	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$15 \cdot 10^{-23}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$17,3 \cdot 10^{-23}$
$\text{Nd}_6$	0,89	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$403 \cdot 10^{-23}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$465 \cdot 10^{-23}$

Tableau IV-2 : Energie d'activation, coefficient pré-exponentiel et coefficient pré-exponentiel extrapolé à 25 °C pour les compositions  $\text{Nd}_1$  et  $\text{Nd}_6$ , comparés aux résultats obtenus par Ouchani [4] sur une fluoroapatite naturelle de Durango et à ceux obtenus par Costantini [5] sur une céramique frittée  $\text{Nd}_1$ .

Ces résultats nous permettent de faire trois constatations principales :

- les énergies d'activation déterminées dans l'ensemble des compositions sont faibles (autour de 1 eV),

- l'énergie d'activation déterminée sur la céramique frittée Nd<sub>0</sub> est égale à celle déterminée par Ouchani [4] sur le monocristal de fluoroapatite de Durango,
- enfin, l'énergie d'activation diminue avec la substitution et le coefficient de diffusion augmente avec la substitution.

Lors de son étude, Costantini [5], constatant que l'énergie d'activation qu'il avait déterminée était pratiquement égale à celle déterminée dans un cristal naturel de fluoroapatite de Durango par Ouchani [4], élimina l'hypothèse d'un mécanisme de diffusion par les joints de grain ou à travers les pores de la céramique. Il émit l'hypothèse que la faible énergie d'activation déterminée pourrait alors correspondre à un mécanisme de diffusion à travers les tunnels de la structure apatitique dans laquelle une grande quantité de lacunes anioniques sont présentes. Notre étude conforte cette hypothèse. En effet, après substitution, on peut émettre l'hypothèse que la taille de ces tunnels augmente. La diffusion de l'<sup>3</sup>He est alors facilitée, cela est en accord avec l'augmentation après substitution des coefficients de diffusion et de l'énergie d'activation.

# Partie C : Diffusion sous irradiation

# I-Préparation des échantillons

Les composées  $\text{Nd}_0$  ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ),  $\text{Nd}_1$  ( $\text{Ca}_9\text{Nd}(\text{SiO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$ ) et  $\text{Nd}_6$  ( $\text{Ca}_4\text{Nd}_6(\text{SiO}_4)_6\text{F}_2$ ) ont fait l'objet d'une étude de la diffusion d' $^3\text{He}$  après irradiation. Dans un premier temps, les échantillons ont été implantés en  $^3\text{He}$  à une énergie de 3 MeV et à une fluence de  $10^{16}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ . Ils ont ensuite été irradiés avec des ions Kr, I et Au. Les ions Kr et I simulent les produits de fission de masse faible et forte respectivement. Les ions Au permettent d'étudier l'influence d'une irradiation à forte perte d'énergie électronique sur la diffusion de l' $^3\text{He}$ . Ces irradiations ont été réalisées sur des échantillons pré-implantés en  $^3\text{He}$  et simultanément avec les irradiations des frittés de fluoroapatite, qui ont fait l'objet du Chapitre IV. Les conditions d'irradiation, déjà exposées (tableaux III-1 et III-2, partie B, Chapitre II) sont associées aux conditions d'implantations dans le tableau I-1. Ces données ont été calculées avec le programme SRIM2000, en utilisant classiquement la densité théorique des matériaux. Deux fluences d'irradiation ont été choisies, il s'agit d'une fluence de  $10^{12}$  ions. $\text{cm}^{-2}$  et d'une fluence de  $10^{13}$  ions. $\text{cm}^{-2}$ , elles ont nécessité un temps d'irradiation de 0,29 h et de 3,1 h respectivement.

		$^3\text{He}$	$^{86}\text{Kr}$	$^{127}\text{I}$	$^{197}\text{Au}$
	<b>Energie (MeV)</b>	3	70	120	163
	<b>Fluences (ions.<math>\text{cm}^{-2}</math>)</b>	$10^{16}$	$10^{12}$ et $10^{13}$	$10^{12}$	$10^{12}$
<b>Nd<sub>0</sub></b>	<b>R<sub>p</sub> (μm)</b>	9,25	9,84	12,83	13,77
	<b>□ R<sub>p</sub> (μm)</b>	0,20	0,41	0,51	0,53
<b>Nd<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>p</sub> (μm)</b>	9,09	9,68	12,62	13,65
	<b>□ R<sub>p</sub> (μm)</b>	0,21	0,45	0,56	0,59
<b>Nd<sub>6</sub></b>	<b>R<sub>p</sub> (μm)</b>	8,37	9,01	11,79	12,55
	<b>□ R<sub>p</sub> (μm)</b>	0,29	0,59	0,73	0,77

Tableau I-1 : Conditions d'irradiation et d'implantation en  $^3\text{He}$ .

Nous pouvons constater que les conditions d'irradiation et d'implantation sont telles que les parcours des ions sont toujours plus grands que les parcours des  $^3\text{He}$ . Nous pouvons donc affirmer qu'après implantation, l'ensemble des  $^3\text{He}$  ont subi l'effet de l'irradiation.

Cette étude nous a permis d'analyser l'influence de la perte d'énergie électronique et de la substitution sur la diffusion de l' $^3\text{He}$  par la réaction nucléaire  $^3\text{He}(d,p)^4\text{He}$  à l'aide des résultats obtenus avec un millifaisceau et avec un microfaisceau. Notons que lors de cette étude, aucun recuit thermique n'a été réalisé. L'étude de la diffusion de l'hélium s'est faite uniquement sous irradiation.

# II-Acquisitions des données

## II-1-Etude avec un millifaisceau

Lors de l'analyse des échantillons implantés en  $^3\text{He}$  puis irradiés, nous avons pu constater que les spectres des protons détectés présentent deux contributions. La figure II-1 présente un exemple des spectres observés lors d'une irradiation avec des ions Kr à une fluence de  $10^{13} \text{ Kr.cm}^{-2}$  sur une céramique frittée  $\text{Nd}_0$ .

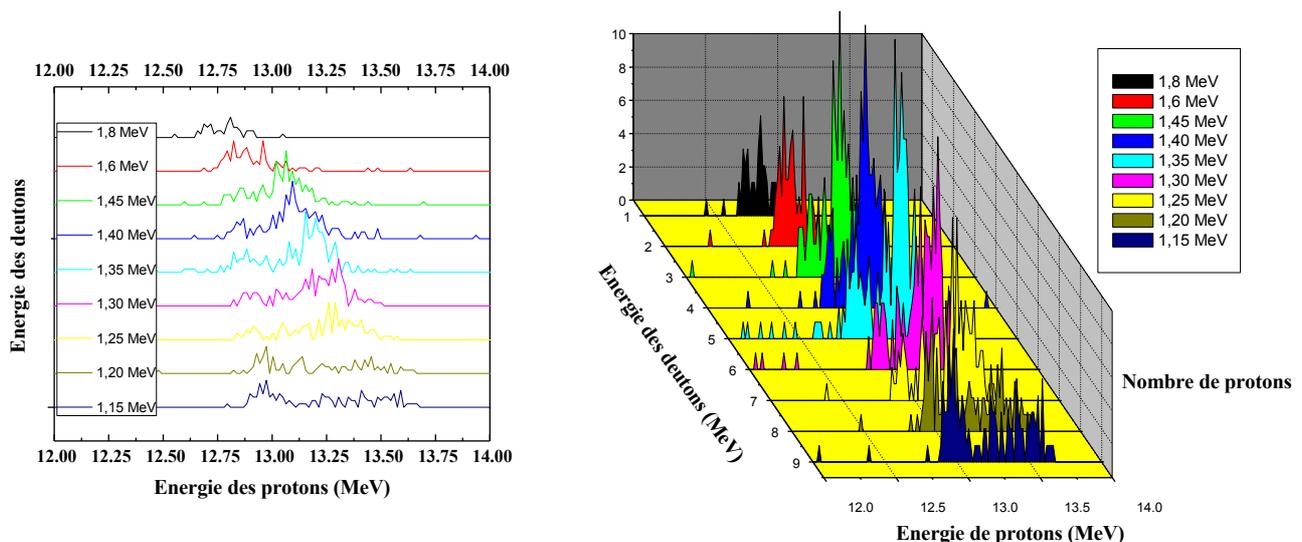


Figure II-1 : Spectres des protons enregistrés lors de la réaction nucléaire  $^3\text{He}(d,p)^4\text{He}$ , à des énergies des deutons variant de 1,15 MeV à 1,8 MeV, pour la composition  $\text{Nd}_0$  irradiée à une fluence de  $10^{13} \text{ Kr.cm}^{-2}$  (INSTN).

Après intégration des protons détectés pour chaque énergie, nous avons établi une courbe d'excitation pour chaque composition et chaque type d'irradiation. La figure II-2 présente, toujours pour la composition  $\text{Nd}_0$  irradiée à une fluence de  $10^{13} \text{ Kr.cm}^{-2}$ , la courbe d'excitation obtenue. Cette courbe d'excitation ne présente plus un seul point d'accumulation en  $^3\text{He}$ , comme dans le cas de la diffusion thermique. Cette fois, nous observons une zone d'accumulation centrée autour du lieu d'implantation et un pic à plus basse énergie des deutons, donc, plus près de la surface. Nous pouvons supposer qu'une partie de l' $^3\text{He}$  est restée piégé sur le lieu d'implantation où il a pu diffuser, et une autre partie de l' $^3\text{He}$  a migré en se rapprochant de la surface, où il a aussi pu diffuser. Ces enregistrements ont d'ailleurs été effectués à basses énergies des deutons. Des protons ont été détectés, même à une énergie des deutons incidents de 0,3 MeV (figure II-2). Cela n'est pas le cas sur un échantillon vierge (implanté en  $^3\text{He}$  mais non irradié). L' $^3\text{He}$  a probablement bien migré vers la surface. Notons que l'hypothèse d'une perte de matière par un éventuel phénomène d'exfoliation n'est pas à exclure. Cependant, pour avoir deux zones d'accumulation bien identifiées, il faudrait admettre que l'exfoliation a eu lieu de façon homogène sur toute la surface analysée. C'est pourquoi, cette situation ne nous a pas paru très probable.

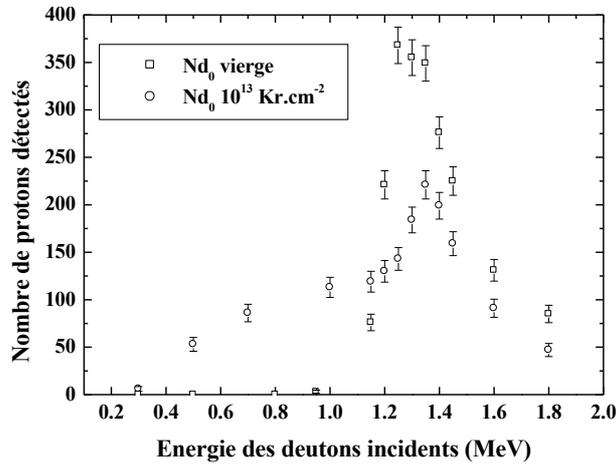
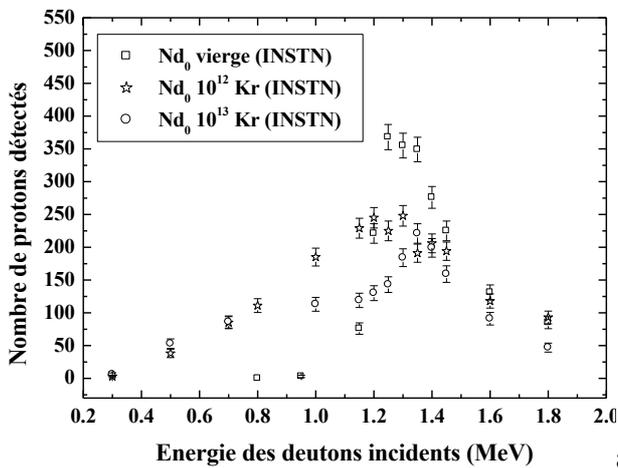
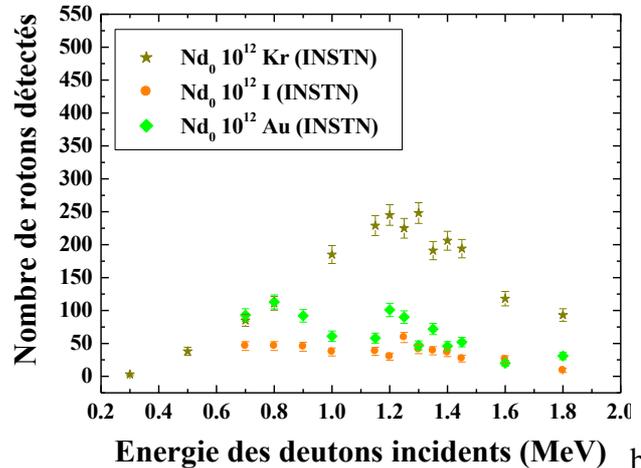


Figure II-2 : Courbe d'excitation obtenue avec un millifaisceau pour la composition  $Nd_0$  vierge et la composition  $Nd_0$  irradiée à une fluence de  $10^{13} \text{ Kr.cm}^{-2}$ .

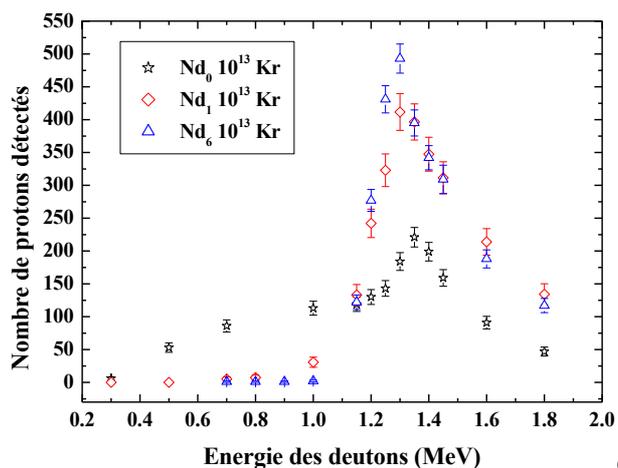
L'allure des courbes d'excitation est différente suivant la fluence d'irradiation et le type d'irradiation. Ainsi, nous pouvons étudier l'influence de la fluence, de la perte d'énergie électronique et enfin de la substitution sur l'allure de ces courbes d'excitation (figure II-3).



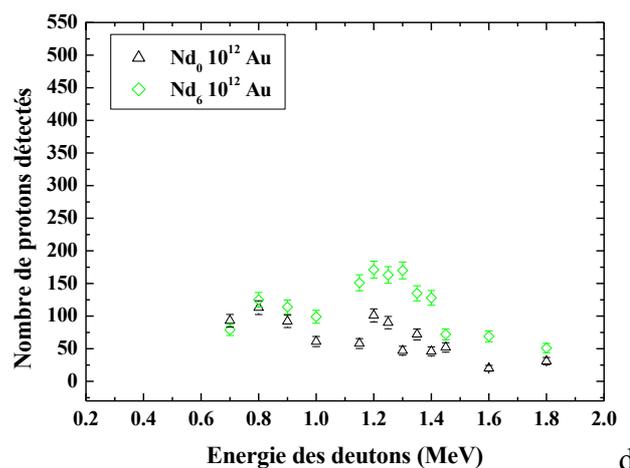
a)



b)



c)



d)

Figure II-3 : Courbes d'excitation obtenues avec un millifaisceau permettant d'analyser l'influence a) de la fluence, b) de la perte d'énergie électronique et c) et d) de la substitution.

La figure II-3a nous renseigne sur l'évolution des courbes d'excitation avec la fluence d'irradiation pour une irradiation avec des ions Kr. A une fluence de  $10^{12} \text{ Kr.cm}^{-2}$ , la courbe d'excitation s'affaïsse en revêtant un caractère asymétrique, de  $^3\text{He}$  s'est déplacé vers la surface. Puis, à une fluence de  $10^{13} \text{ Kr.cm}^{-2}$ , nous observons très distinctement les deux contributions que nous évoquons

précédemment.

Nous pouvons aussi observer (figure II-3b) que pour une même fluence d'irradiation, lors d'une irradiation avec des ions Au, la courbe d'excitation s'élargit de manière plus importante que lors d'une irradiation avec des ions Kr. Lors d'une irradiation avec des ions I, la courbe d'excitation est complètement étalée.

Les deux zones distinctes d'accumulation sont toujours visibles lorsque la substitution augmente (figure II-3c), même si ce phénomène est peu marqué dans le cas d'une irradiation à une fluence de  $10^{13}$  Kr.cm<sup>-2</sup> (figure II-3d). Enfin, nous pouvons observer que les courbes d'excitation pour un même type d'irradiation s'élargissent moins lorsque la substitution augmente (figures II-3c et II-3d).

## II-2-Etude avec un microfaisceau

Comme l'étude du profil d'implantation, cette étude a été réalisée avec un faisceau de deutons de 2 à 3 μm<sup>2</sup> balayant une surface de 36 000 μm<sup>2</sup>.

De plus, nous avons procédé à des cartographies de la répartition en <sup>12</sup>C et en <sup>3</sup>He de nos échantillons. Une surface commune à toutes les énergies des deutons incidents a été déterminée à l'aide des cartographies en <sup>12</sup>C. L'ensemble des <sup>3</sup>He de chaque surface a ensuite été intégré pour nous permettre d'obtenir une courbe d'excitation. Nous avons ensuite comparé les courbes d'excitation obtenues avec un microfaisceau aux courbes d'excitation obtenues avec un millifaisceau. Ces courbes, aux incertitudes absolues près, sont en très bon accord (figure II-4).

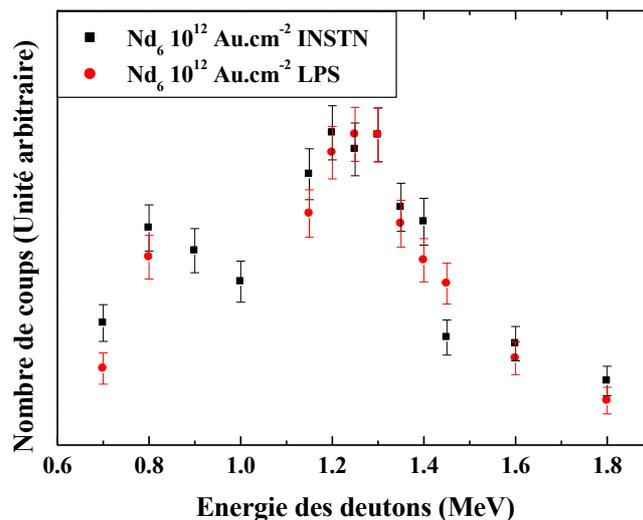


Figure II-4 : Comparaison des courbes d'excitation obtenues avec un millifaisceau à l'INSTN et avec un microfaisceau au LPS pour le composé Nd<sub>6</sub> irradié à une fluence de  $10^{12}$  Au.cm<sup>-2</sup>.

La surface analysée avec un microfaisceau est donc bien représentative des surfaces analysées avec un millifaisceau.

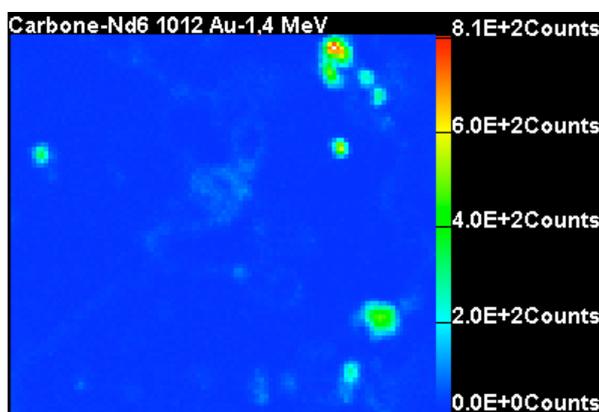
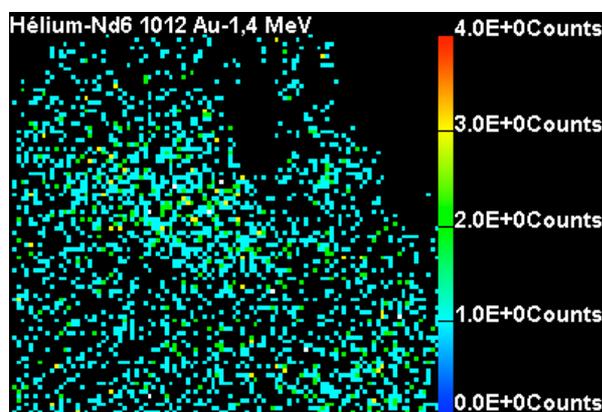
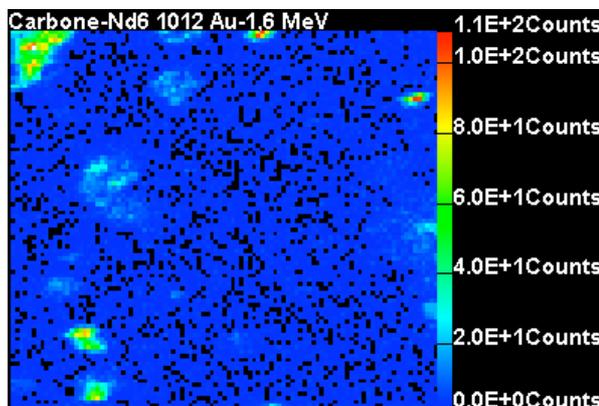
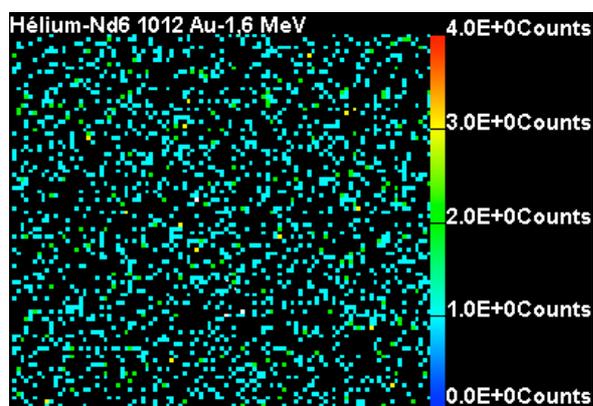
L'analyse des cartographies révèle non seulement une hétérogénéité en profondeur de la répartition de l'<sup>3</sup>He, mais aussi une hétérogénéité latérale de cette répartition. Seul un exemple de cartographies parmi les plus significatives est présenté dans cette partie. Il s'agit d'une cartographie réalisée sur la composition Nd<sub>6</sub> (figure II-5), irradiée à une fluence de  $10^{12}$  Au.cm<sup>-2</sup>. Les autres cartographies réalisées sur les trois compositions Nd<sub>0</sub>, Nd<sub>1</sub> et Nd<sub>6</sub> sont présentées en Annexe B. Après irradiation, nous avons pu observer sous microscope optique des zones sombres et des zones brillantes, les zones brillantes correspondant probablement à des zones recristallisées et les zones sombres à des crevasses ou des fissures. Contrairement aux cartographies réalisées sur les échantillons vierges, nous

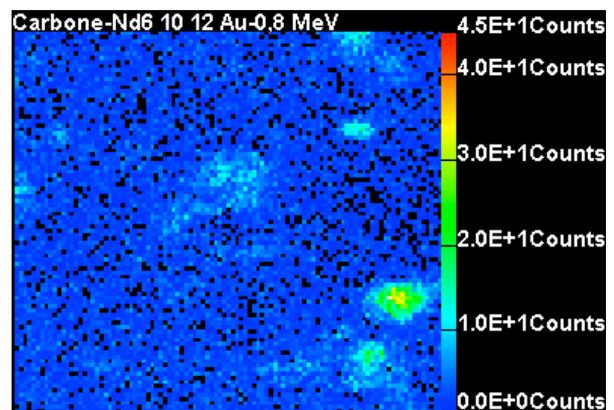
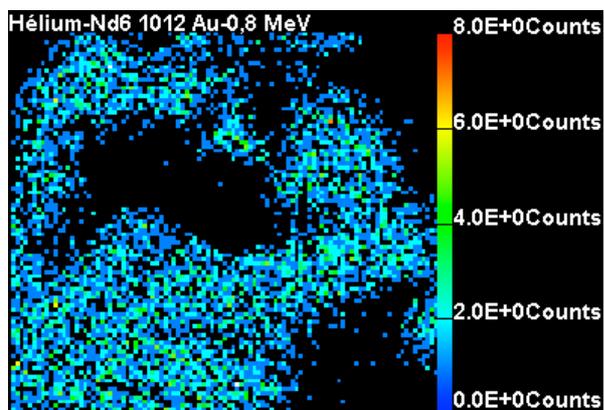
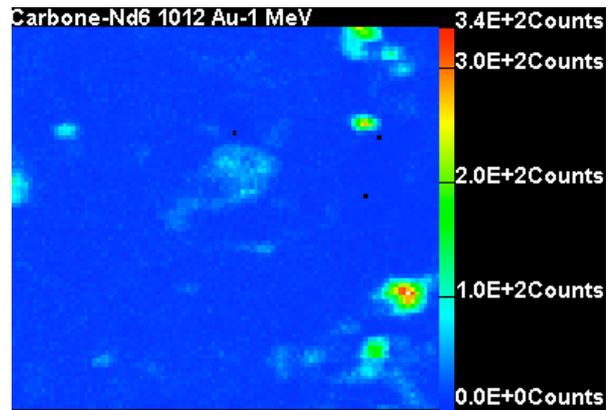
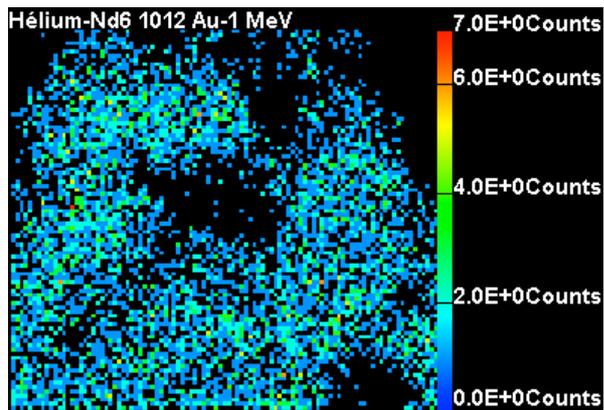
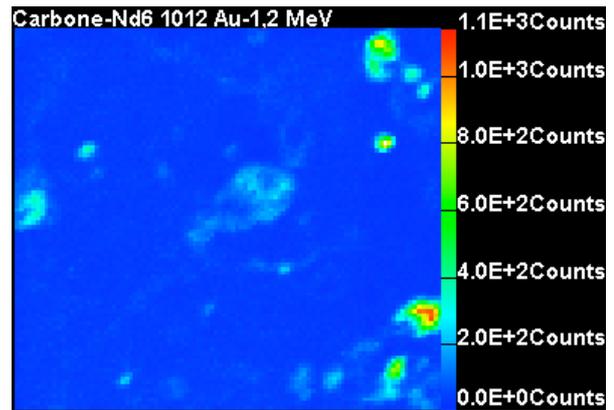
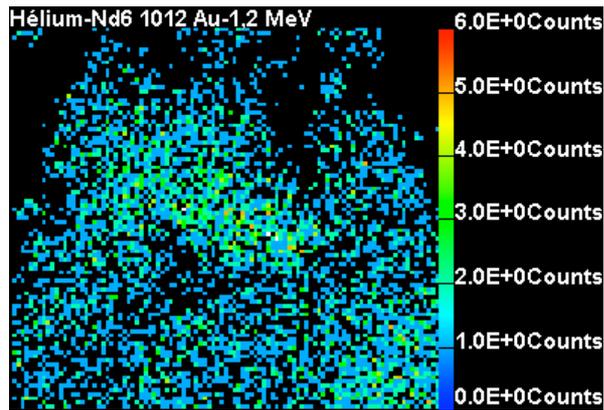
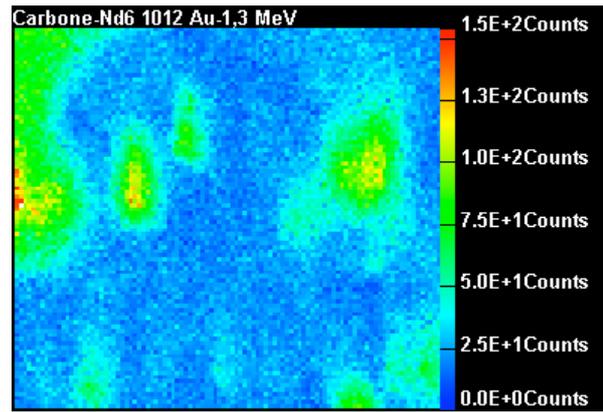
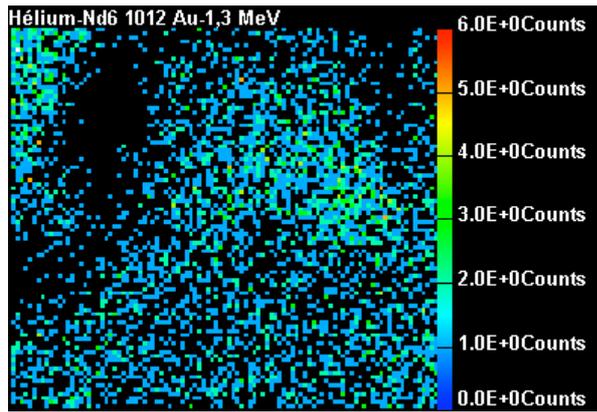
pouvons observer une quantité non négligeable d' $^3\text{He}$  à faibles profondeurs, ce qui confirme la migration de l' $^3\text{He}$  vers la surface ou un éventuel phénomène d'exfoliation. De plus, la cartographie de la composition Nd<sub>6</sub> irradiée à une fluence de  $10^{12}$  Au.cm<sup>-2</sup> présente de très fortes hétérogénéités latérales. Certaines zones, même au niveau de la zone d'implantation, c'est-à-dire à une énergie de l'ordre de 1,3 MeV sont dépourvues en  $^3\text{He}$ . Cela confirme le fait que par endroit, l' $^3\text{He}$  a fui. De plus, on peut supposer que la zone centrale qui présente une concentration maximale entre 1,2 MeV et 1,3 MeV correspond à une zone où l' $^3\text{He}$  est resté piégé sur le lieu d'implantation et que les contours de cette zone contribuent au deuxième maximum observé sur les courbes d'excitation, plus près de la surface.

**Echantillon : Nd<sub>6</sub>  $10^{12}$  Au.cm<sup>-2</sup>**

**Charge totale : 2  $\mu\text{C}$**

**Balayage : 200 x 180  $\mu\text{m}^2$**





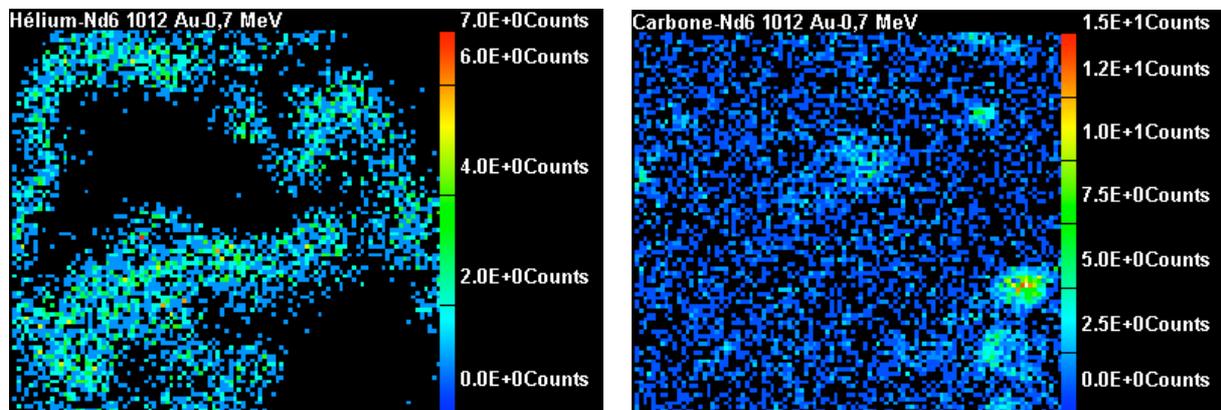


Figure II-5 : Cartographie réalisée sur la composition  $Nd_0$  irradiée à une fluence de  $10^{12} \text{ Au.cm}^{-2}$ .

### III-Traitement des données

Le modèle tel que nous l'avons utilisé jusqu'à présent ne peut tenir compte des phénomènes que l'on vient d'évoquer. Un nouveau modèle a alors dû être élaboré.

#### III-1-Elaboration du nouveau modèle

Dans ce modèle, nous écrivons toujours le taux de protons détectés  $I_0(E_0)$  à une énergie des deutons incidents  $E_0$  comme la convolution du profil en profondeur d' $^3\text{He}$  avec la section efficace de la réaction  $^3\text{He}(d,p)^4\text{He}$  :  $I_0(E_0) = \int_0^{x_0} \sigma(E(x))\rho(x) dx$ .

Dans ce modèle, nous n'avons pas fait d'hypothèse sur le profil en profondeur d' $^3\text{He}$ . Néanmoins, nous avons conservé une forme gaussienne pour la distribution initiale brute d'implantation. En outre, nous avons fixé une condition aux limites pour la distribution qui doit prendre une valeur nulle à  $x = 0$ , en raison du fait qu'il ne peut y avoir d'accumulation d'hélium à la surface.

De plus, pour rendre compte de l'existence de ces deux zones d'accumulation observées, nous avons posé deux relations de diffusion. Appelons **(1)** la zone d'accumulation centrée sur le lieu d'implantation et **(2)** la zone d'accumulation observée après irradiation, se situant plus près de la surface. La première relation concerne la zone d'accumulation **(1)** située sur le lieu d'implantation. Dans cette zone, une partie de  $^3\text{He}$ , de concentration  $\rho_1$ , est piégée. Cet  $^3\text{He}$  diffuse et peut éventuellement être transporté (terme de transport).

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2} + v_1 \frac{\partial \rho_1}{\partial t} - g_{12} \cdot \rho_1 \quad \text{[III-1]}$$

$\uparrow \qquad \qquad \uparrow \qquad \qquad \uparrow$   
 diffusio    transport    perte

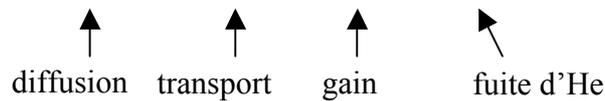
où  $D_1$  : coefficient de diffusion.

$v_1$  : vitesse de transport.

$g_{12}$  :  $g_{12}$  est un coefficient de dépiégeage de la zone **(1)** vers la zone **(2)** : il reste constant au cours du temps, jusqu'à ce que le taux maximum d'hélium à dépiéger ( $1-TP_1$ ) soit atteint, puis devient nul. Cette condition sur  $g_{12}$  traduit le fait qu'une fraction d'hélium ( $TP_1$ ) reste piégée sur des défauts produits par les ions lourds par collisions élastiques au voisinage de la zone d'arrêt des  $^3\text{He}$ .  $TP_1$  est toujours compris entre 35 et 40 %.

Une autre partie de  $^3\text{He}$ , de concentration  $\rho_2$ , provenant du lieu d'implantation initial (terme de gain) a été transportée pendant l'irradiation (terme de transport) dans la zone d'accumulation **(2)** où il peut diffuser (terme de diffusion).

$$\frac{\partial \rho_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 \rho_2}{\partial x^2} + v_2 \frac{\partial \rho_2}{\partial t} + g_{12} \cdot \rho_1 - F_2 \cdot \rho_2 \quad \text{[III-2]}$$



avec  $D_2$  : coefficient de diffusion (lié à la deuxième distribution).

$v_2$  : vitesse de transport.

$F_2$  : coefficient de fuite lié à la deuxième distribution (nul sauf pour Au-10<sup>12</sup>).

$F_2$  correspond à un volume d'hélium qui a fui hors de l'échantillon, dans le cas où il n'y a pas conservation de la quantité totale d'<sup>3</sup>He au cours du temps.

Ce modèle consiste donc à affiner les sept paramètres ( $D_1$ ,  $v_1$ ,  $g_{12}$ ,  $D_2$ ,  $v_2$ ,  $F_2$  et  $TP_1$ ) en utilisant comme dans le modèle précédent une méthode d'essai-erreur. Cette méthode est basée sur la minimisation d'une fonction erreur, entre les courbes expérimentales et les courbes calculées.

### **III-2-Code de calcul AGEING 2**

Ce code de calcul a été réalisé en 2004 en langage de programmation PV-WAVE.

Par appel de la fonction NLINLSQ, il permet d'optimiser les sept paramètres ( $D_1$ ,  $v_1$ ,  $g_{12}$ ,  $D_2$ ,  $v_2$ ,  $F_2$  et  $TP_1$ ). Par contre, la fonctionnalité permettant la recherche de minima locaux des surfaces d'erreur n'a pas encore été mise en œuvre à ce jour.

# IV-Analyse des résultats

## IV-1-Validation du nouveau modèle

Avant d'exploiter ce programme, nous avons voulu vérifier sa validité. Pour cela, nous avons comparé les résultats obtenus sur des échantillons recuits thermiquement avec ce programme aux résultats antérieurs. Ces vérifications ont été entreprises sur le composé Nd<sub>0</sub>. Lors de l'analyse des échantillons recuits thermiquement, aucun phénomène à deux zones d'accumulation n'était apparu. Au contraire, la diffusion s'est faite de manière isotrope de part et d'autre du lieu d'implantation. Les paramètres g<sub>12</sub>, D<sub>2</sub> et v<sub>2</sub> sont donc égaux à zéro. Le problème va donc se résumer à une seule équation de diffusion, l'équation de Fick :

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 \rho_1}{\partial x^2} \quad [\text{III-3}]$$

Le code de calcul AGEING 2 va alors nous donner directement la valeur du coefficient de diffusion D<sub>1</sub> pour chaque type de recuit (tableau IV-1), avec les mêmes conditions initiales et aux mêmes limites que précédemment.

	Modèle 1				Modèle 2	
	NLINLSQ		Surface d'erreur		Coefficient de diffusion D <sub>1</sub> (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Erreur par point (%)
	Coefficient de diffusion D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Erreur par point (%)	Coefficient de diffusion D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	Erreur par point (%)		
250 °C	1,71.10 <sup>-15</sup>	2,17	2,31.10 <sup>-15</sup>	2,05	4,00.10 <sup>-15</sup>	2,92
325 °C	1,21.10 <sup>-13</sup>	1,83	1,21.10 <sup>-13</sup>	1,52	2,63.10 <sup>-13</sup>	3,84
400 °C	9,09.10 <sup>-13</sup>	1,21	1,07.10 <sup>-12</sup>	1,02	1,06.10 <sup>-12</sup>	1,71

Tableau IV-1 : Comparaison des deux modèles de diffusion thermique.

Les résultats que nous obtenons sur le coefficient de diffusion D<sub>1</sub> sont en bon accord avec les résultats obtenus sur le coefficient de diffusion D déterminé par le premier modèle. Nous aurions donc pu traiter les problèmes de diffusion thermique uniquement avec le nouveau modèle, sans passer par la détermination du profil en profondeur d'<sup>3</sup>He. Par contre, seul le premier modèle peut permettre de déterminer le profil d'implantation initial.

De plus, les profils en profondeur d'<sup>3</sup>He obtenus dans les deux modèles sont identiques. L'hypothèse du profil gaussien est donc totalement justifiée au vu des résultats donnés par le deuxième modèle.

## IV-2-Résultats obtenus

L'utilisation du programme AGEING 2 a permis de réaliser trois premiers affinements. Ces affinements ont été réalisés sur un composé Nd<sub>0</sub> irradié à une fluence de 10<sup>12</sup> Kr.cm<sup>-2</sup>, un composé Nd<sub>0</sub> irradié à une fluence de 10<sup>13</sup> Kr.cm<sup>-2</sup> et un composé Nd<sub>6</sub> irradié à une fluence de 10<sup>12</sup> Au.cm<sup>-2</sup>. La figure IV-1 présente le résultat de l'optimisation des courbes d'excitation ainsi que les profils en profondeur d'<sup>3</sup>He, déduits de ces optimisations. A ces profils en profondeur, nous avons ajouté les profils de dommages nucléaires, déterminés par le programme SRIM2000. Dans le tableau IV-2, nous avons

regroupé les valeurs des paramètres optimisés.

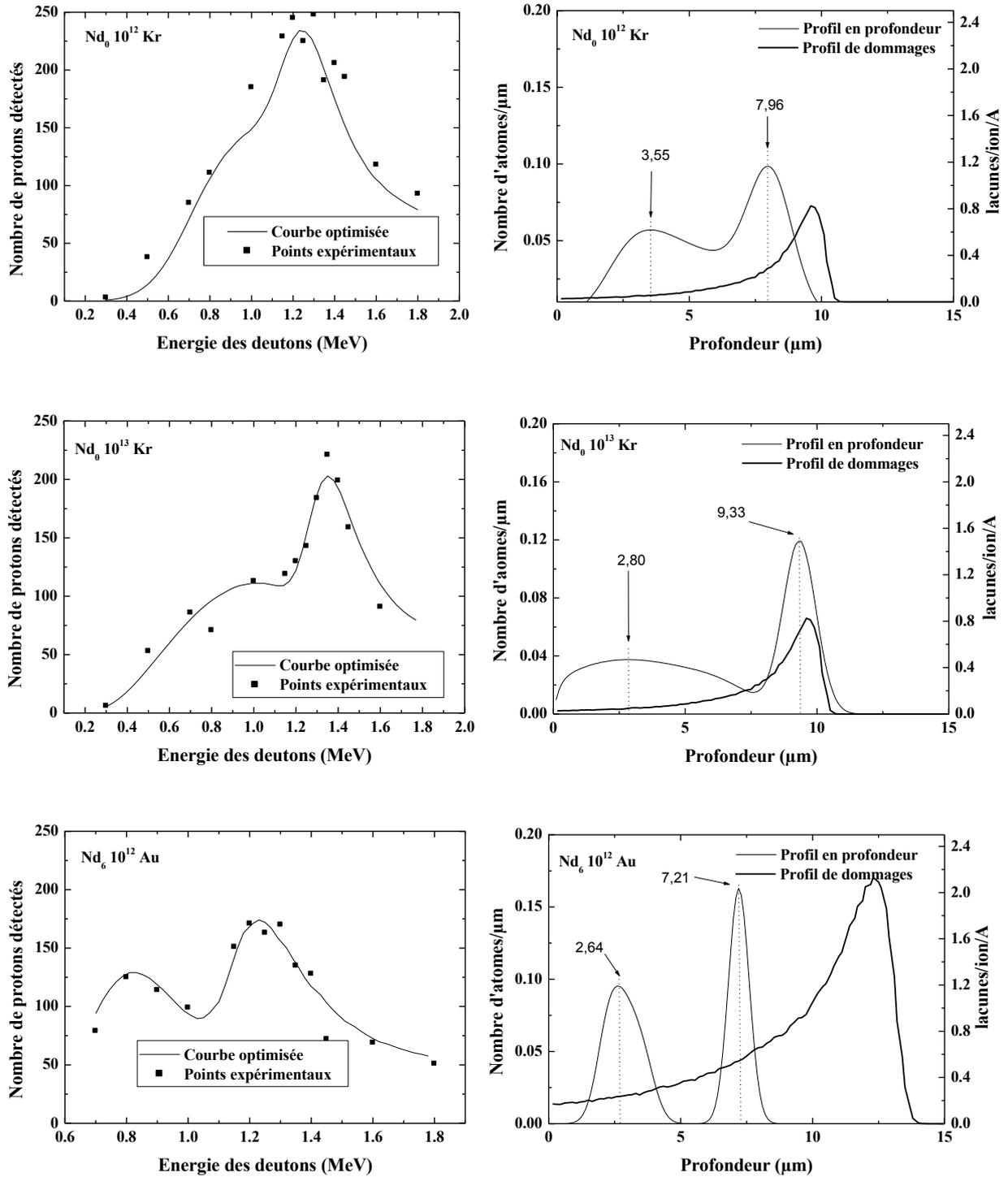


Figure IV-1 : Optimisation des courbes d'excitation (à gauche) et profil d' $^3He$  en profondeur et de dommages (à droite) réalisés sur un échantillon  $Nd_0$  irradié à une fluence de  $10^{12} Kr.cm^{-2}$ , un échantillon  $Nd_0$  irradié à une fluence de  $10^{13} Kr.cm^{-2}$  et un échantillon  $Nd_6$  irradié à une fluence de  $10^{12} Au.cm^{-2}$ .

Nous observons dans un premier temps que les courbes optimisées reproduisent bien l'allure des courbes d'excitation, même si les valeurs des erreurs relatives par point sont plus élevées que dans le cas des recuits thermiques. De plus, nous observons que les profils en profondeurs d' $^3He$  présentent bien deux maxima. Le premier maximum est situé à une profondeur de 8,0  $\mu m$  et 9,33  $\mu m$  pour l'échantillon  $Nd_0$  irradié à une fluence de  $10^{12} Kr.cm^{-2}$  et  $10^{13} Kr.cm^{-2}$  respectivement. Enfin, ce maximum est situé à une profondeur de 7,20  $\mu m$  pour l'échantillon  $Nd_6$  irradié à une fluence de  $10^{12} Au.cm^{-2}$ . Ces profondeurs

sont relativement proches de celles déterminées sur les échantillons vierges (8,50  $\mu\text{m}$  dans le cas de  $\text{Nd}_0$  et 7,21  $\mu\text{m}$  dans le cas de  $\text{Nd}_6$ ). Ce premier maximum est dans tous les cas plus fin que le deuxième maximum, en raison d'une faible dispersion sur le parcours projeté.

Le deuxième maximum se situe plus près de la surface à une profondeur de 3,55  $\mu\text{m}$  et de 2,80  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon  $\text{Nd}_0$  irradié à une fluence de  $10^{12} \text{Kr.cm}^{-2}$  et  $10^{13} \text{Kr.cm}^{-2}$  respectivement. Il se situe à une profondeur de 2,64  $\mu\text{m}$  pour l'échantillon  $\text{Nd}_6$  irradié à une fluence de  $10^{12} \text{Au.cm}^{-2}$ . Il semble bien y avoir un transport de l'hélium vers la surface induit par l'irradiation (il est plus important pour une fluence de  $10^{13} \text{Kr.cm}^{-2}$  que pour une fluence de  $10^{12} \text{Kr.cm}^{-2}$ ) et il augmente avec la perte d'énergie électronique (il est plus important lors d'une irradiation avec des ions Au que lors d'une irradiation avec des ion Kr).  $\text{L}^3\text{He}$  s'accumule ensuite à une profondeur inférieure à 3  $\mu\text{m}$ .

Composé	Type d'irradiation	$D_1$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$v_1$ ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	$\text{TP}_1$	$g_{12}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$D_2$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$v_2$ ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	$F_2$ ( $\text{s}^{-1}$ )	Erreur par point (%)
$\text{Nd}_0$	$10^{12} \text{Kr.cm}^{-2}$	$5,27.10^{-11}$	$4,09.10^{-8}$	0,350	$1,08.10^{-3}$	$9,52.10^{-11}$	$6,85.10^{-7}$	0	7,68
	$10^{13} \text{Kr.cm}^{-2}$	$3,18.10^{-12}$	$-7,5.10^{-9}$	0,400	$1,04.10^{-4}$	$1,17.10^{-11}$	$7,6.10^{-8}$	0	4,77
$\text{Nd}_6$	$10^{12} \text{Au.cm}^{-2}$	$2,84.10^{-12}$	0	0,350	$2,78.10^{-3}$	$3,12.10^{-12}$	$4,99.10^{-7}$	$6,29.10^{-4}$	5,04

Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres optimisés pour les trois irradiations.

Les données regroupées dans le tableau IV-2 nous permettent de faire trois remarques principales :

- Le coefficient de diffusion de l'hélium relatif à la zone (1) ( $D_1$ ) est plus grand que celui observé lors des recuits thermiques : dans le cas de l'irradiation avec des ions Kr, à la fluence de  $10^{13} \text{cm}^{-2}$ , cela correspondrait à une température équivalente d'environ  $450^\circ \text{C}$ . Néanmoins, il reste toujours plus faible que celui observé dans la zone d'accumulation (2) ( $D_2$ ).
- La vitesse de transport relevée pour la zone (1) est faible. Cela montre qu'une partie de l' $^3\text{He}$  ( $\text{TP}_1=35-40\%$ ) reste piégée dans cette zone. La vitesse relevée pour la zone (2) est nettement supérieure. Une partie de l' $^3\text{He}$ , correspondant au coefficient  $g_{12}$ , a donc été transportée jusqu'à cette zone (2) suite à l'irradiation.
- Le terme de fuite est nul sauf dans le cas de l'irradiation avec des ions Au sur l'échantillon  $\text{Nd}_6$  irradié à une fluence de  $10^{12} \text{Au.cm}^{-2}$ , indiquant que pour cette irradiation de  $^3\text{He}$  a fui vers la surface. Le reste de l' $^3\text{He}$  est resté piégé à une profondeur d'environ 2,6  $\mu\text{m}$ .



## V-Discussion

Après l'irradiation des céramiques frittées pré-implantées en  $^3\text{He}$ , les profils en profondeur de  $^3\text{He}$  ont été fortement modifiés. Pour essayer de rendre compte des effets que l'on a pu observer, un modèle de diffusion de  $^3\text{He}$  induite par irradiation a été proposé. Il peut se résumer en deux points principaux :

- 1- une partie de  $^3\text{He}$  est restée piégée sur le lieu d'implantation (zone (1)), probablement sur des défauts créés par la perte d'énergie nucléaire des ions lourds. Ce piégeage n'empêche bien entendu pas une diffusion par saut sur de courtes distances autour de la distribution initiale. Les simulations nous renseignent sur le fait que ce taux de  $^3\text{He}$  est compris entre 35 et 40 % en volume.
- 2- le reste de  $^3\text{He}$  migre vers la surface de l'échantillon, cette migration augmente avec la fluence d'irradiation et la perte d'énergie électronique. De plus, dans le cas de l'irradiation avec des ions Au, une fraction de  $^3\text{He}$  a quitté l'échantillon par la surface en profitant des nombreuses fissures que l'on observe en microscopie optique. Cependant, une partie de  $^3\text{He}$  reste piégée sous la surface. Pour expliquer ce piégeage au niveau de la zone (2), nous pouvons supposer que la recristallisation, observée sur ces céramiques et sur les monocristaux naturels de Durango se fait principalement en surface, où la perte d'énergie électronique est maximale. Les  $^3\text{He}$  pourraient être piégés sous les cristallites. De plus, plus la densité des fissures et des crevasses observées en microscopie optique est importante et plus  $^3\text{He}$  pourrait atteindre la surface. Ce qui peut expliquer la différence observée entre les différentes irradiations réalisées et notamment le comportement observé dans le cas de l'irradiation I, où une grande quantité de  $^3\text{He}$  a fui vers la surface.

Notons que ce modèle est en cours d'élaboration, d'autres hypothèses pourraient intervenir dans ce modèle. De plus, le code de calcul AGEING 2 peut encore être développé en rajoutant par exemple la fonctionnalité permettant la recherche de minima locaux des surfaces d'erreur.

- [1] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, H.J. Matzke, A.T. Motta, M.A. Natasi, E.H.K. Salje, E.R. Vance, S.J. Zinkle, 1998, *J. Mater. Res.* **13**, PP. 1434.
- [2] P.K. Zeitler, A.L. Herczeg, I. McDougall and M. Honda, 1987, "U-TH-He dating of apatite: A potential thermochronometer," *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, PP. 2865-2868.
- [3] H.J. Lippolt, M. Leitz, R.S. Wernicke, B. Hagedorn, 1994, "(Uranium + thorium)/helium dating of apatite: experience with samples from different geochemical environments," *Chem. Geol. Isotope* **112**, PP. 179-191.
- [4] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1998, "Exfoliation and diffusion following helium ion implantation in fluoroapatite: implications for radiochronology and radioactive waste disposal," *Appl. Geochem.* **13**, PP. 707-714.
- [5] J-M. Costantini, P. Trocelier, J. Haussy, J-J. Grob, 2002, "Nuclear reaction analysis of helium diffusion in britholite", *Nucl. Instr. Meth.* **B195**, PP. 400-407.
- [6] S. Soulet, 2000, "Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique", *Thèse de l'Université d'Orsay*.
- [7] J. Philibert, 1985, "Diffusion and Matter Transport in Solids.", *Ed. de Physique*.
- [8] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, 1980, "A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets.", *Nucl. Instr. and Meth.*, PP. 257-269.
- [9] P. Trouslard, 1995, *Pyrolyse Rapport CEA*, R5703.
- [10] L. Daudin, H. Khodja, J.P. Gallien, 2003, "Development of position-charge-time tagged spectrometry for ion beam microanalysis", *NIM* **B210**, PP. 153-158.
- [11] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, 1980, *Nucl. Instr. and Meth.* **174**, PP. 257.
- [12] M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen, 1996, "Ion-Solid Interactions. Fundamentals and Applications.", *Cambridge University Press, New York*.
- [13] H. Ryssel, I. Ruge, 1986, "Ion Implantation.", *Wiley, Chichester*.

# Conclusion générale



# Conclusion générale

Dans le cadre de l'étude des matrices de confinement des radionucléides séparés, les fluoroapatites font l'objet d'un intérêt particulier. Non seulement elles présentent une bonne stabilité thermique et chimique dans les conditions géologiques d'un stockage mais, l'étude des analogues naturels a montré qu'elles possèdent également une bonne stabilité sous rayonnement radioactif. Ces études ont montré que la matrice possible qui présente les meilleures caractéristiques pour le confinement des radionucléides est l'apatite monosilicatée de formule  $\text{Ca}_9\text{Nd}_1(\text{SiO}_4)_1(\text{PO}_4)_5\text{F}_2$  (le néodyme simulant les actinides mineurs trivalents). Ces études réalisées sur les fluoroapatites sont nombreuses mais aucune étude n'a permis, comme cela a été notre objectif, de coupler l'étude de l'influence de l'orientation cristalline, de la perte d'énergie électronique et de la double substitution néodyme-silicate sur l'endommagement et sur la diffusion de l'hélium.

Dans la première partie de notre travail, consacrée à l'étude des monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango, nous avons mis en évidence l'influence de l'orientation cristalline et de la perte d'énergie électronique sur l'endommagement, c'est-à-dire sur les phénomènes d'amorphisation et les déformations qui en découlent. Ainsi, nous avons montré par l'étude des déformations, par diffraction des rayons X en configuration haute résolution, que les déformations augmentent avec la perte d'énergie électronique. Quelle que soit l'orientation cristalline analysée, ces déformations se traduisent par une dilatation du paramètre de maille parallèle au faisceau d'irradiation et une compression du paramètre perpendiculaire au faisceau d'irradiation. De plus, nous avons observé que les déformations induites par les cascades de collisions nucléaires sont moins importantes que les déformations induites lors de la création de traces latentes. En plus de ce phénomène d'endommagement, nous avons pu mettre en évidence un phénomène de recristallisation et/ou de relaxation des contraintes dans l'amorphe. Ce phénomène opérant aux fortes fluences augmente avec la perte d'énergie électronique et avec la fluence d'irradiation. L'étude en micro-spectrométrie Raman nous a permis de confirmer les observations réalisées en diffraction des rayons X et d'étudier l'évolution de la fraction d'endommagement avec l'orientation cristalline et la perte d'énergie électronique. Cette fraction d'endommagement augmente avec la perte d'énergie électronique aux faibles fluences d'irradiation avant que les phénomènes de recristallisation ne soient trop importants. Ces phénomènes de recristallisation augmentent avec la perte d'énergie électronique et avec la fluence d'irradiation. Lors de notre étude, nous avons donc mis clairement en évidence le phénomène de recristallisation, sous faisceau d'ions lourds, des défauts créés par ces mêmes ions. Ces résultats rejoignent ceux obtenus par Ouchani [cxxxiv] et Wang [cxxxv] sur des monocristaux naturels de fluoroapatite de Durango, mettant en évidence un phénomène de recristallisation des défauts nucléaires, sous irradiation avec des ions hélium et sous faisceau électronique respectivement. Nos travaux permettent de généraliser ce phénomène de recuit sur une large gamme de dépôt électronique et de penser que les produits de fission sont capables de guérir leurs propres défauts et les défauts créés par les noyaux de reculs  $\alpha$ . Enfin, notre étude a permis de montrer que l'orientation cristalline a une influence sur la fraction d'endommagement. Ainsi, l'endommagement créé est plus important pour une irradiation parallèle à l'axe  $\bar{c}$  que pour une irradiation perpendiculaire à l'axe  $\bar{c}$ . Cette étude confirme les travaux réalisés en microscopie électronique en transmission par Paul [cxxxvi], qui avait montré que les traces latentes engendrées par irradiation ont un diamètre plus important lorsqu'elles sont orientées parallèlement à l'axe  $\bar{c}$  que lorsqu'elles sont orientées perpendiculairement à l'axe  $\bar{c}$ .

La deuxième partie de notre étude a consisté à étudier l'influence de la perte d'énergie électronique et de la composition sur des céramiques frittées de fluoroapatite de Durango. La connaissance de la morphologie des défauts créés par irradiation au niveau microstructural est une étape essentielle de la compréhension des phénomènes d'irradiation observés ensuite par des techniques macroscopiques. Dans un premier temps, nous avons observé par microscopie électronique en transmission que le diamètre des traces latentes, et donc l'endommagement, augmentent à faible fluence ( $10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup>) avec la double substitution néodyme-silicate et avec la perte d'énergie électronique. En

plus de ce phénomène d'endommagement, nous avons observé un phénomène de recristallisation, dû à un recuit thermique ou sous irradiation des traces latentes (créées par pertes d'énergie électroniques). Ce phénomène de recristallisation diminue avec la double substitution. Ces résultats rejoignent les résultats obtenus par Soulet [cxxxvii] et Wang [2] qui ont montré une diminution avec la substitution des phénomènes de recristallisation, sous irradiation avec des ions hélium et sous faisceau électronique respectivement. Nous avons observé que les phénomènes d'endommagement et de recristallisation induits par le faisceau électronique diminuent avec la double substitution. Ce n'est pas le cas de l'endommagement induit par les ions lourds. Les apatites totalement phosphatées s'endommagent moins sous faisceau d'irradiation que les apatites totalement silicatées, probablement parce que les apatites totalement phosphatées ont immédiatement mieux recristallisé que les apatites totalement silicatées. Cette étude a été confirmée par diffraction des rayons X et micro-spectrométrie Raman. Ces deux techniques nous ont permis d'étudier l'évolution du rayon effectif d'amorphisation déduit de la fraction d'endommagement et de montrer qu'ils augmentent avec la substitution et la perte d'énergie électronique. Néanmoins, ces rayons effectifs d'amorphisation sont plus importants que les rayons des traces latentes déterminés en microscopie électronique en transmission, en raison des phénomènes de recristallisation opérant sous le faisceau électronique. Dans le cadre du stockage des déchets nucléaires, la forte recristallisation des fluoroapatites, et principalement des fluoroapatites phosphatées, est très intéressante. Ainsi, la fluoroapatite monosilicatée représente le meilleur compromis entre l'introduction de radionucléides dans la structure et la facilité à guérir les défauts.

La dernière partie de notre travail, consacrée à l'étude de la diffusion de l'hélium dans les céramiques frittées de fluoroapatite, débute par la caractérisation du profil d'implantation d'hélium dans différentes compositions de céramiques frittées de fluorapatite. Nous avons ensuite étudié la diffusion thermique de l'hélium en fonction de la composition. Cette diffusion thermique est améliorée par la double substitution, ce qui se traduit par une augmentation du coefficient de diffusion et une diminution de l'énergie d'activation. Les énergies d'activation que nous avons déterminées sont faibles (de l'ordre de l'eV) et très proches de celles déterminées dans un cristal naturel de fluoroapatite de Durango par Ouchani [cxxxviii] et sur des céramiques frittées monosilicatées par Costantini [cxxxix]. Notre étude conforte l'hypothèse émise par Costantini [6] : la faible énergie d'activation déterminée pourrait correspondre à un mécanisme de diffusion à travers les tunnels de la structure apatitique dans laquelle une grande quantité de lacunes anioniques sont présentes. En effet, après substitution, nous pouvons supposer que la taille de ces tunnels augmente, ce qui facilite la diffusion de l'hélium. Enfin, la dernière partie de l'étude de la diffusion de l'hélium a été réalisée uniquement sous irradiation. Après l'irradiation des céramiques frittées pré-implantées en hélium, les profils en profondeur d'hélium ont été fortement modifiés et nous avons observé deux zones principales d'accumulation de l'hélium. Pour essayer de rendre compte de ces effets, un modèle de diffusion de l'hélium induite par irradiation a été proposé. On a supposé qu'une partie de l'hélium est restée piégée sur le lieu d'implantation, probablement sur des défauts créés par la perte d'énergie nucléaire des ions lourds. Ce piégeage n'empêche pas, bien entendu, une diffusion par saut sur de courtes distances autour de la distribution initiale. Le reste de l'hélium a migré vers la surface de l'échantillon. Cependant, nous avons pu observer qu'une partie de l'hélium pouvait restée piégée sous la surface probablement sous les zones recristallisées que l'on peut observer en microscopie optique. La migration de l'hélium augmente avec l'endommagement. Elle augmente donc avec la fluence et la perte d'énergie électronique et diminue avec la double substitution. L'endommagement peut être corrélé à la morphologie de surface observée en microscopie optique. Ainsi, plus la densité des fissures et des crevasses observées est importante et plus l'hélium pourrait atteindre la surface, expliquant la présence ou non de fuites d'hélium par la surface pour les différentes irradiations réalisées. Dans le cadre du stockage des déchets nucléaires, la faible énergie d'activation déterminée lors de l'étude de la diffusion thermique présente l'avantage de faciliter la diffusion de l'hélium dans le matériau vers la surface et donc d'éviter l'accumulation d'hélium qui peut aussi conduire à un endommagement mécanique du matériau. De plus, cette diffusion est facilitée par l'irradiation, ce qui est encore un avantage.

Au cours de ce travail, nous avons pu confirmer les résultats obtenus lors des observations géologiques des analogues naturels et conclure que les fluoroapatites monosilicatées présentent un grand intérêt dans le cadre du stockage des déchets nucléaires.

Néanmoins, un certain nombre de travaux complémentaires peuvent être mis en place. Ils concernent principalement :

- 1) la détermination des processus d'endommagement et de recristallisation par une irradiation sous faible flux et avec un plus grand nombre de fluences,
- 2) l'étude des surfaces par AFM dans le but d'analyser le gonflement en surface et les fissures et fracturations observées en microscopie optique,
- 3) la poursuite du développement du modèle de diffusion de l'hélium sous irradiation et parallèlement du code de calcul AGEING2,
- 4) l'étude de la diffusion thermique de l'hélium dans des matériaux pré-irradiés.

De plus, l'ensemble de nos travaux réalisés en simulant les effets de la radioactivité et de la fission spontanée des radionucléides par une irradiation externe par faisceau d'ions lourds ne dispense pas d'une étude en milieu radioactif. Enfin, l'ensemble des protocoles expérimentaux élaborés lors de cette étude peut être mis à profit pour étudier la résistance à l'irradiation et la diffusion de l'hélium dans d'autres matrices potentielles de stockage, dans le cadre du GdR Nomade.

[<sup>1</sup>] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1997, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B132**, PP. 447-451.

[<sup>1</sup>] L.M. Wang, M. Cameron, W.J. Weber, K.D. Crowley, R.C. Ewing, 1994, "In situ TEM observation of radiation induced amorphization of crystals with apatite structure", PP. 243-249.

[<sup>1</sup>] T.A. Paul, 1992, "Transmission electron microscopy investigation of unetched fission tracks in fluorapatite-physical process of annealing", *Nucl. Tracks. Radiat. Meas.* **21**, PP. 507-511.

[<sup>1</sup>] S. Soulet, 2000, "Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique", *Thèse de l'Université d'Orsay*, PP. 143.

[<sup>1</sup>] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1998, "Exfoliation and diffusion following helium ion implantation in fluoroapatite: implications for radiochronology and radioactive waste disposal," *Appl. Geochem.* **13**, PP. 707-714.

[<sup>1</sup>] J-M. Costantini, P. Trocelier, J. Haussy, J-J. Grob, 2002, "Nuclear reaction analysis of helium diffusion in britholite", *Nucl. Instr. Meth.* **B195**, PP. 400-407.

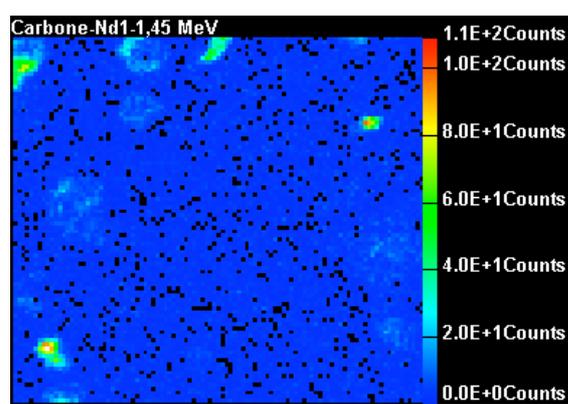
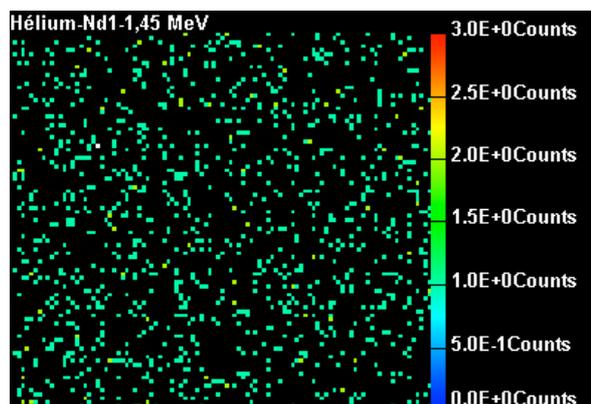
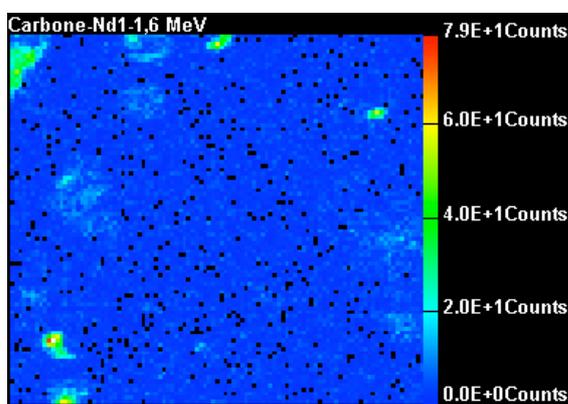
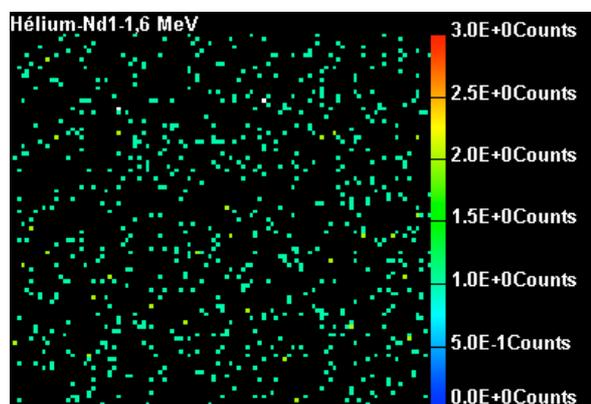
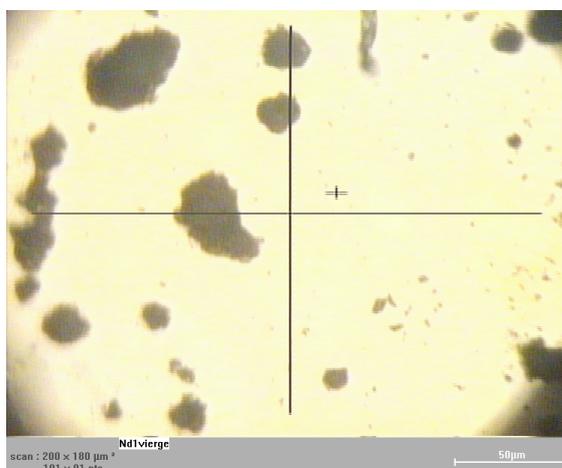
# Annexe A

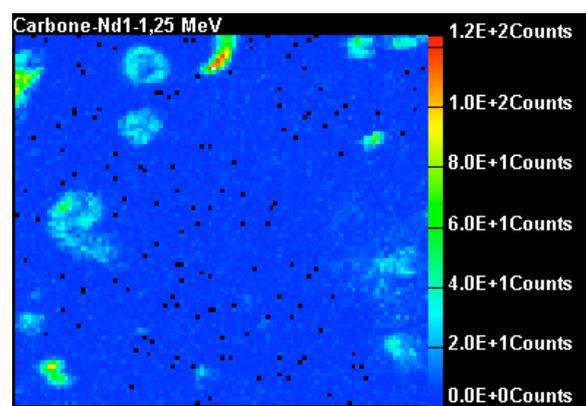
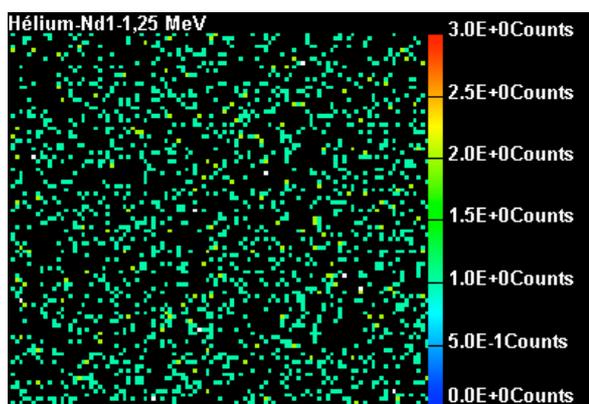
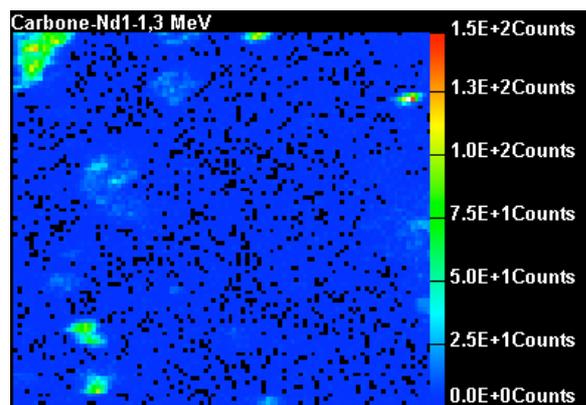
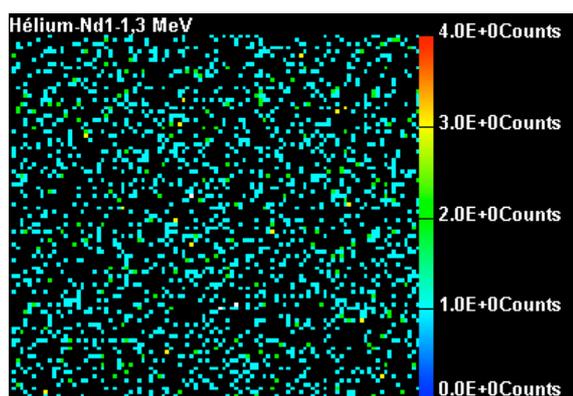
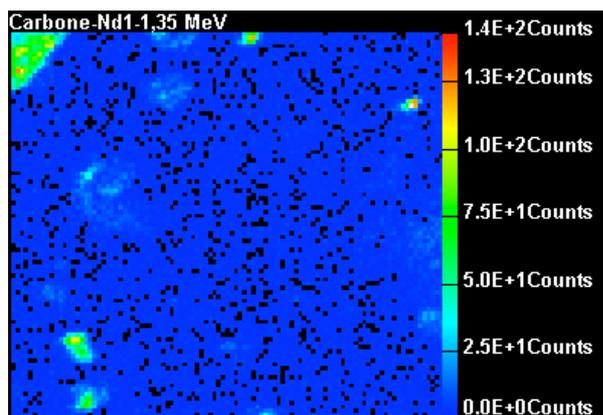
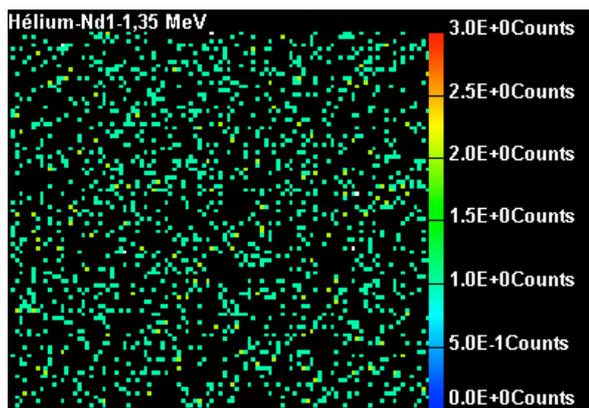
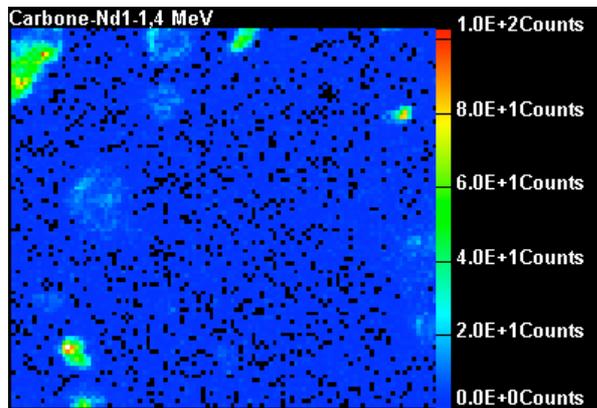
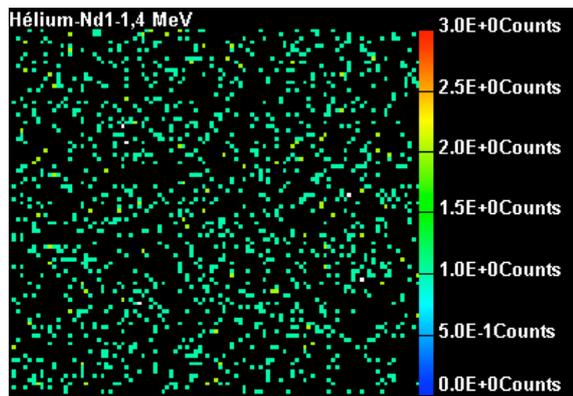
Cartographies en  $^3\text{He}$  et en  $^{12}\text{C}$  réalisées sur des céramiques frittées Nd<sub>1</sub> et Nd<sub>6</sub>, lors d'une analyse avec un microfaisceau au LPS.

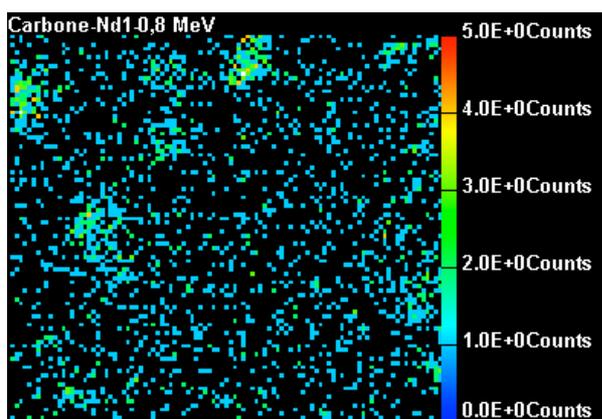
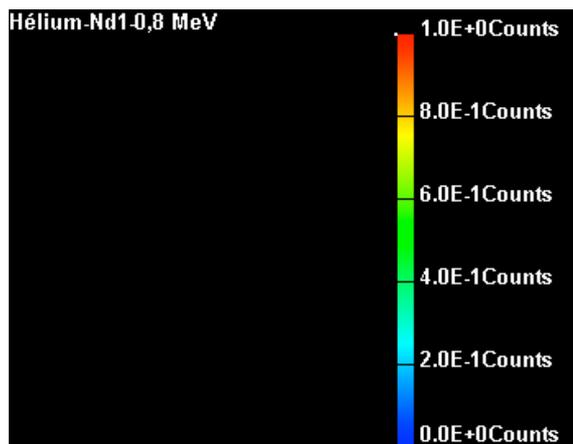
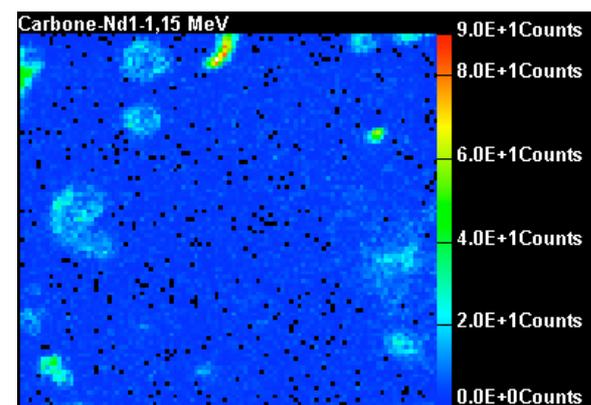
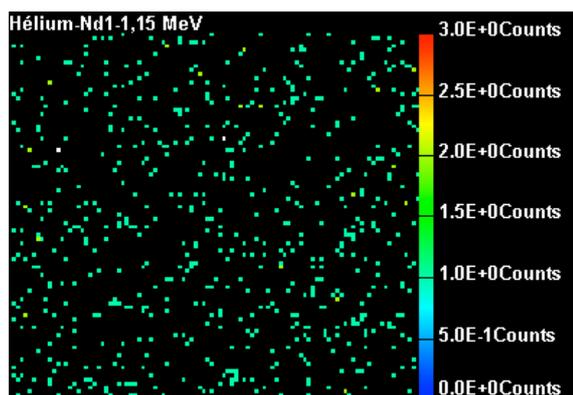
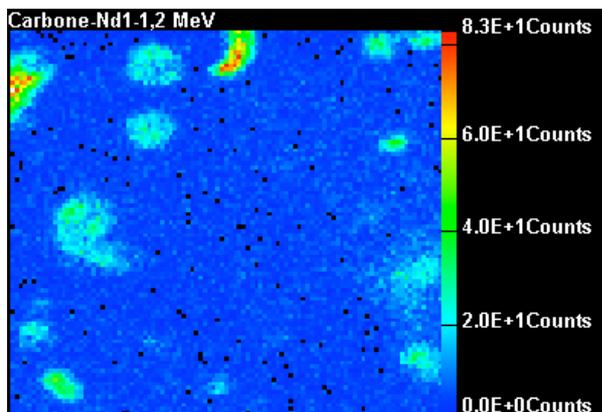
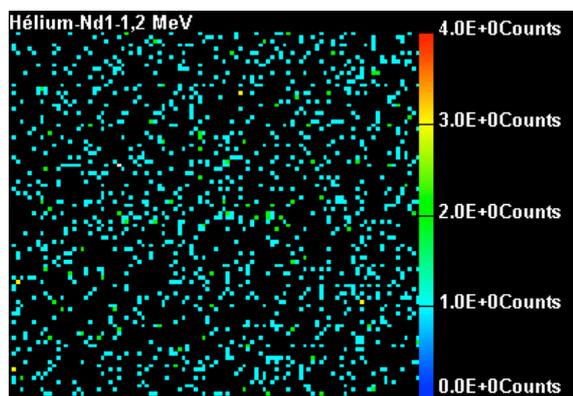
Echantillon : Nd<sub>1</sub> vierge

Charge totale : 2  $\mu\text{C}$

Balayage : 200 x 180  $\mu\text{m}^2$



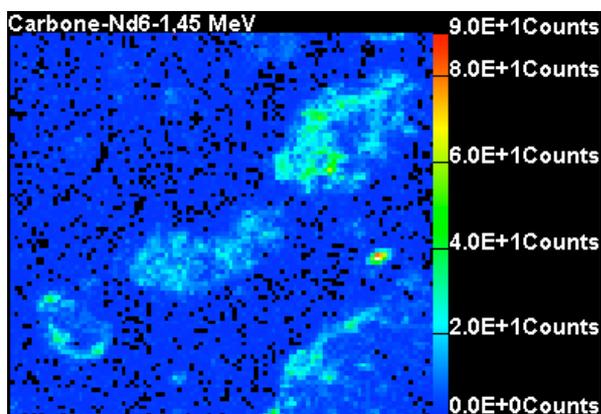
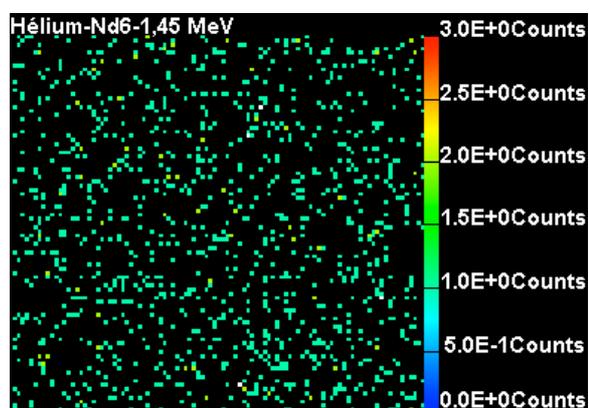
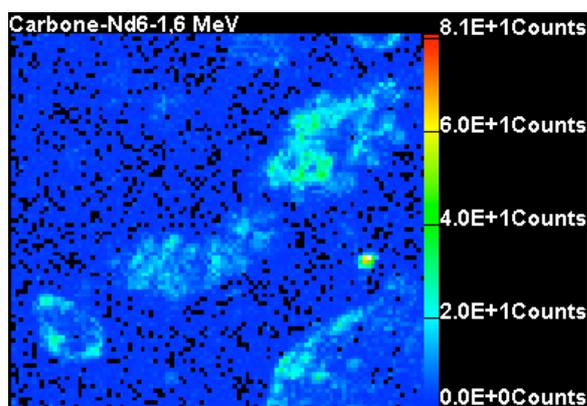
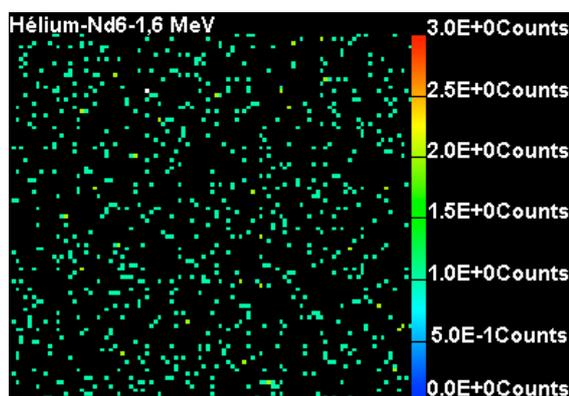
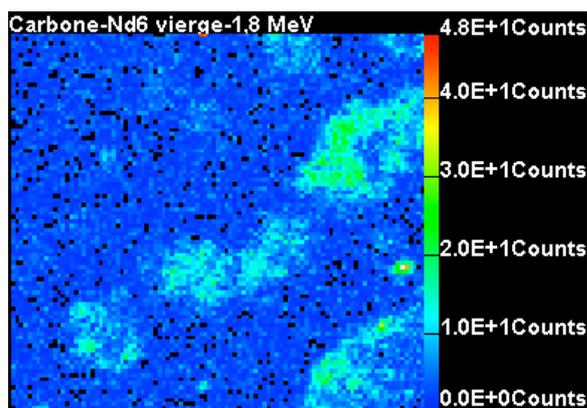
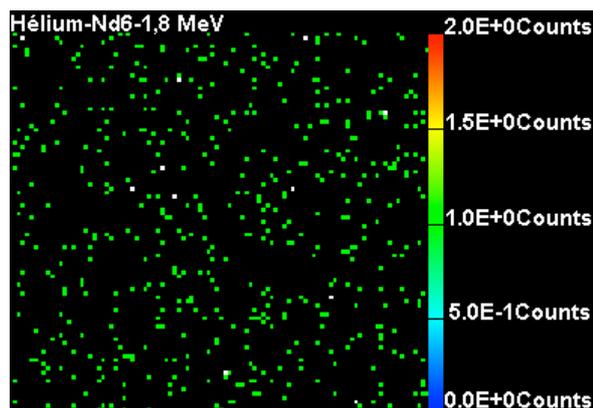


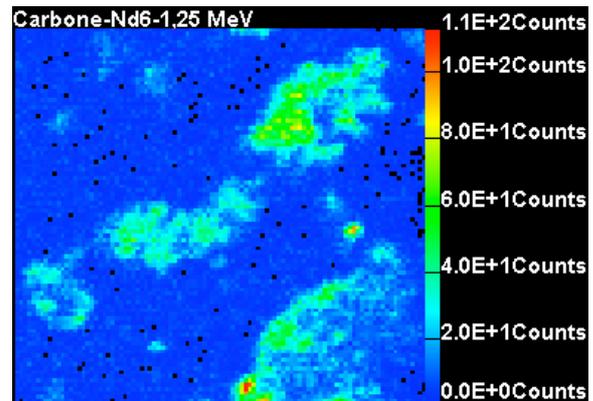
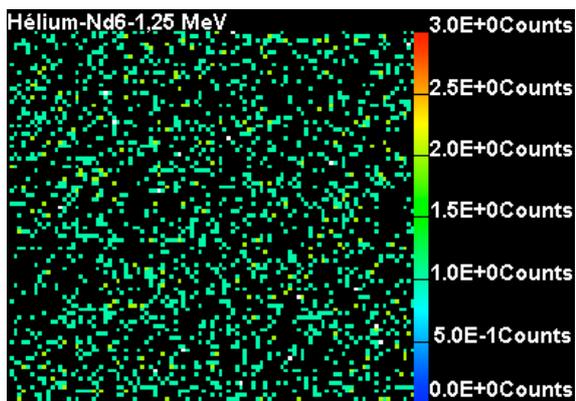
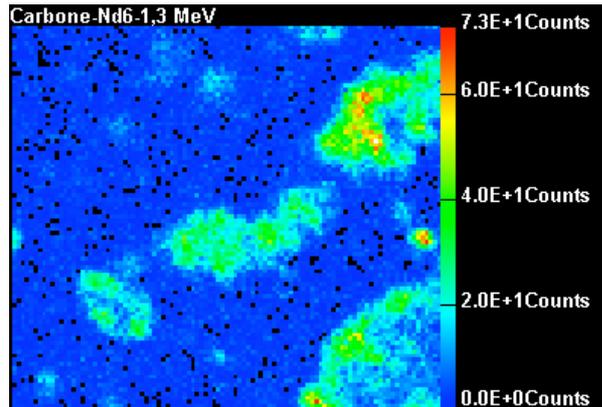
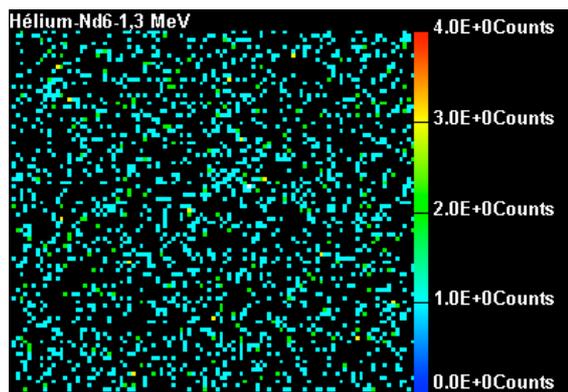
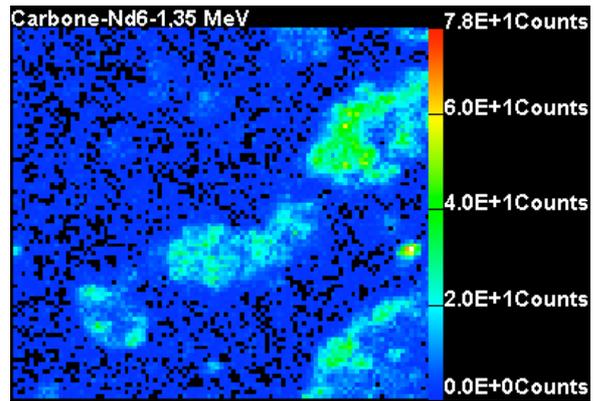
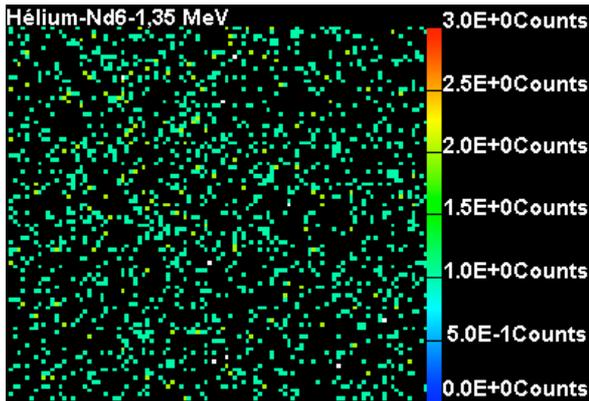
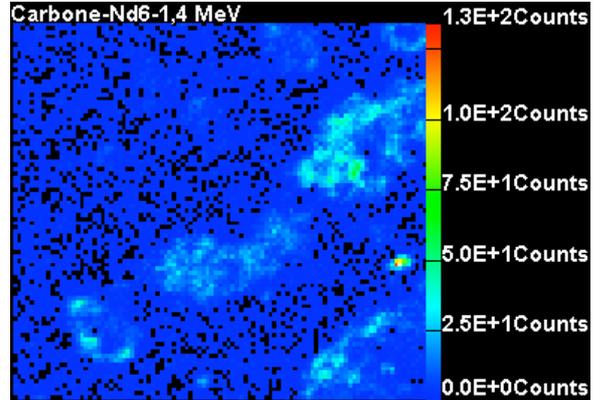
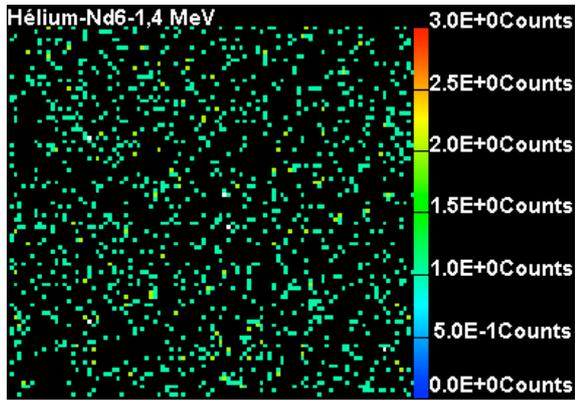


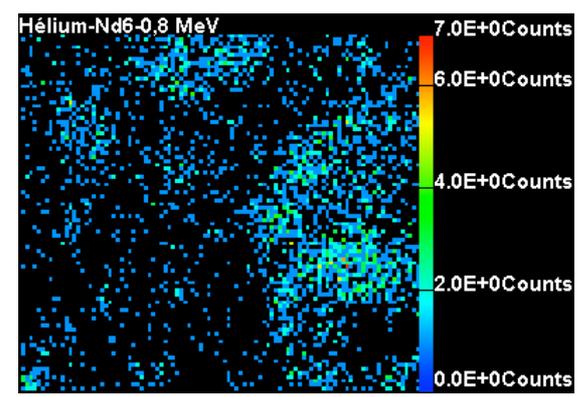
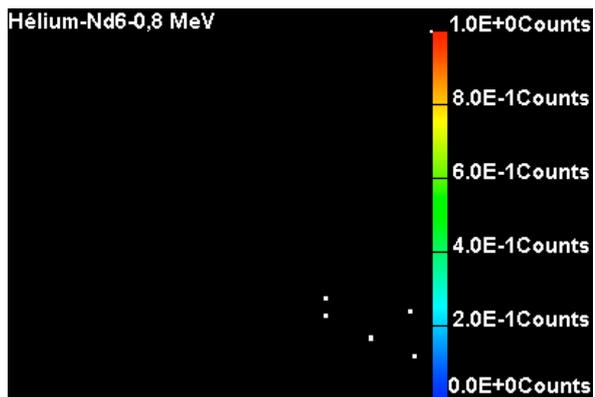
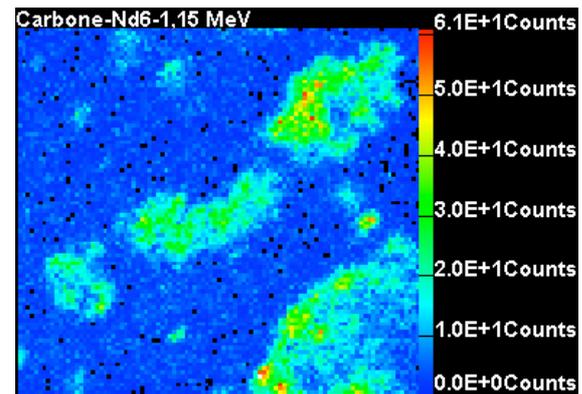
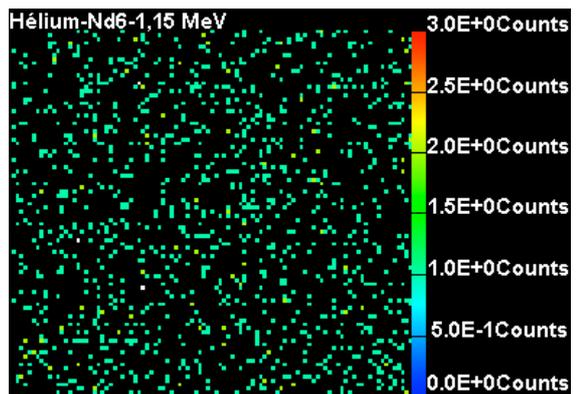
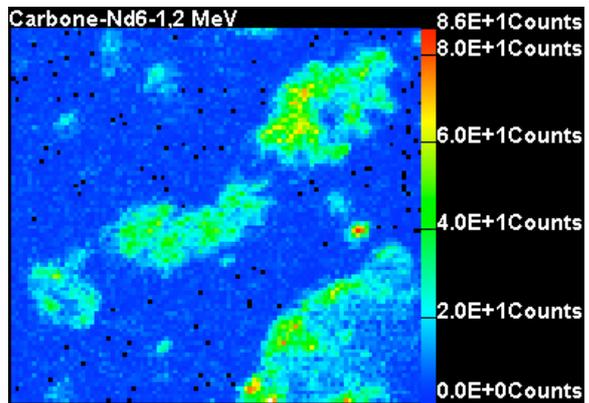
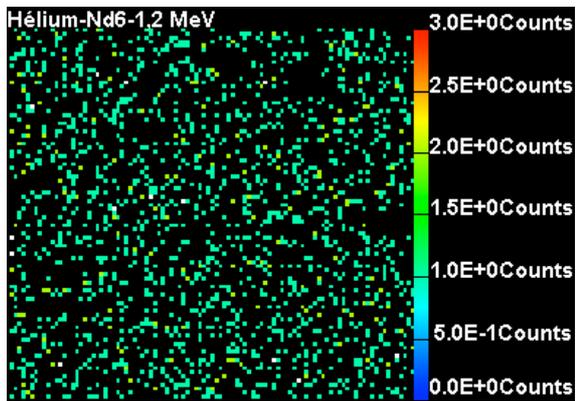
Echantillon : Nd<sub>6</sub> vierge

Charge totale : 2 μC

Balayage : 200 x 180 μm<sup>2</sup>







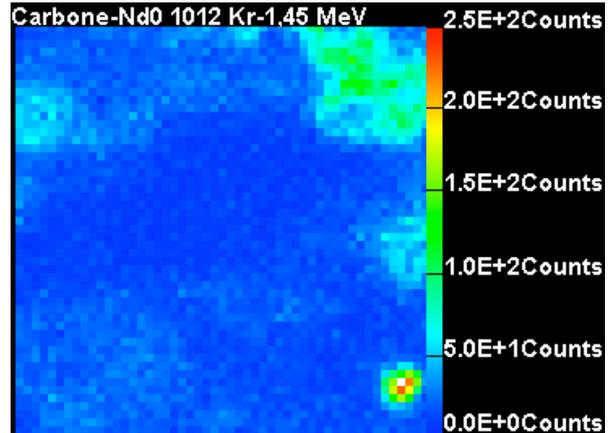
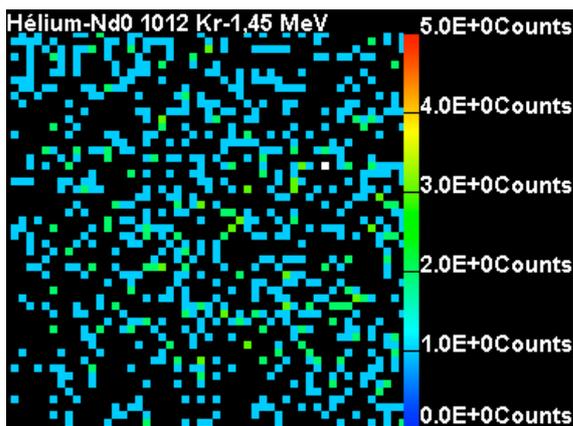
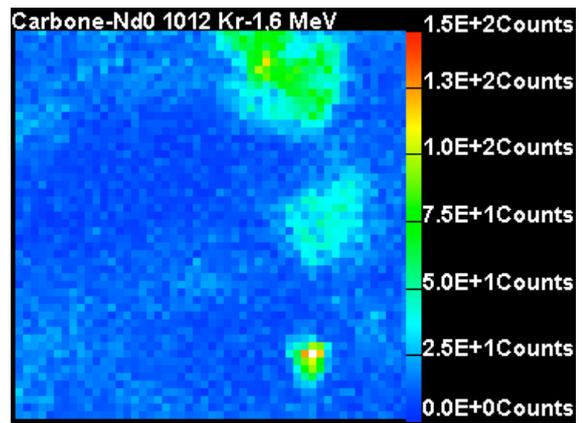
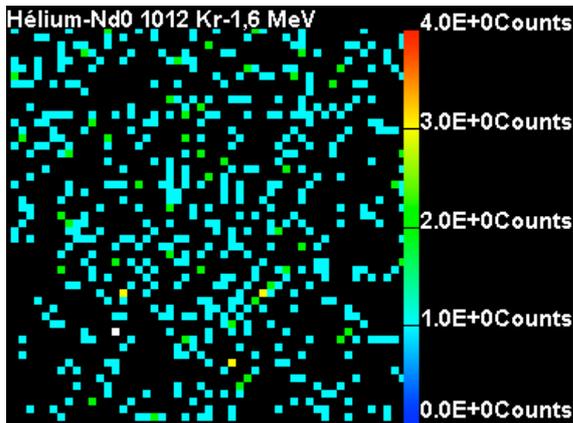
## Annexe B

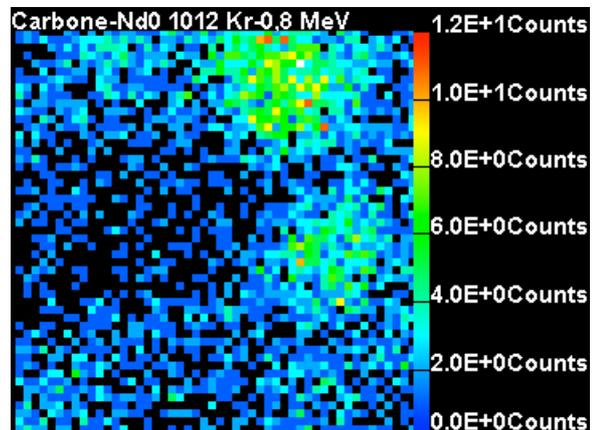
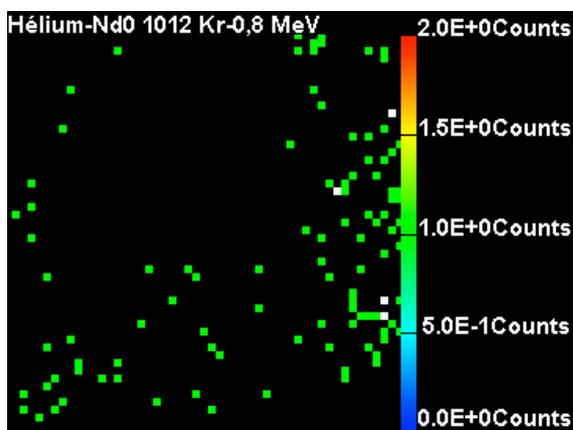
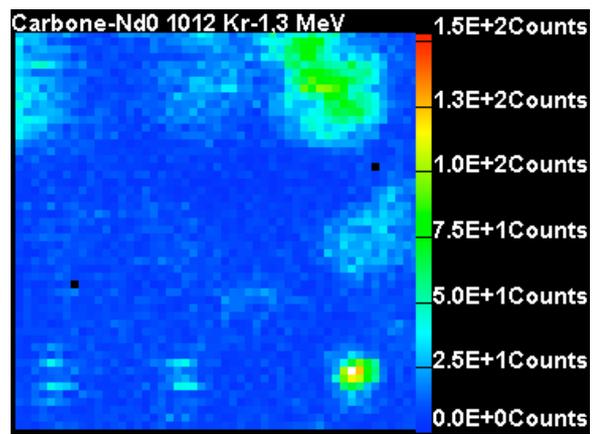
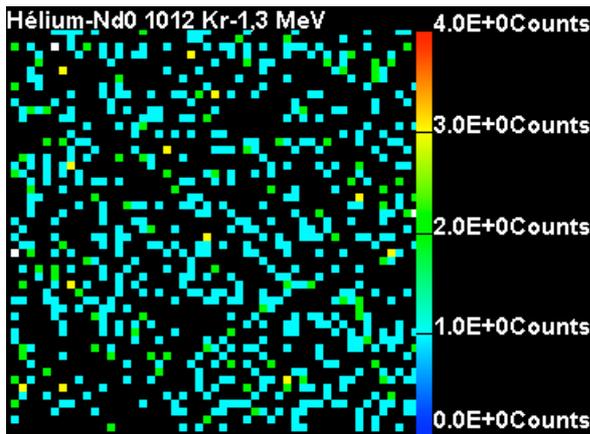
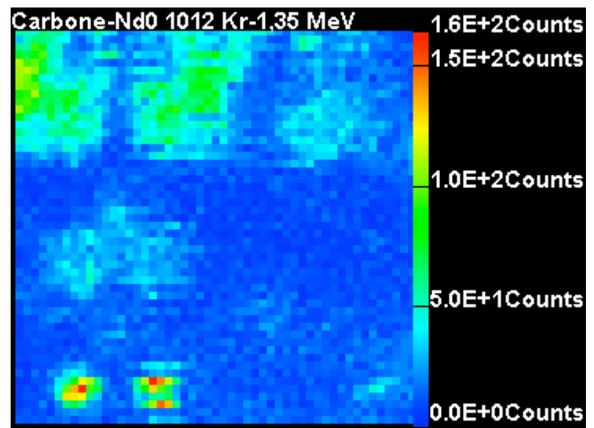
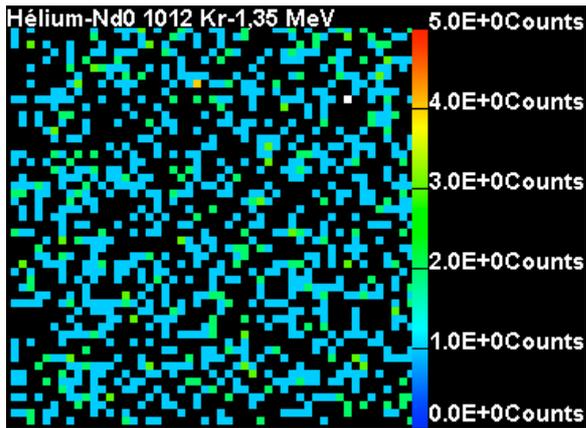
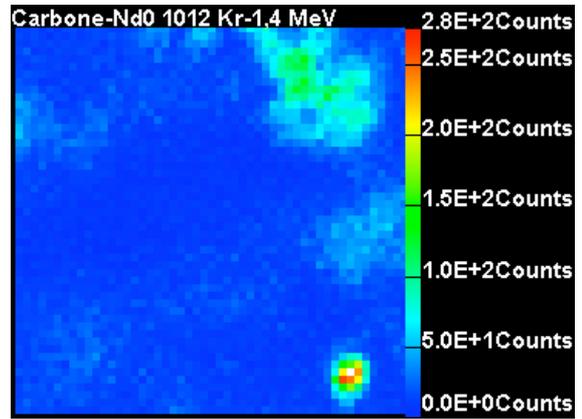
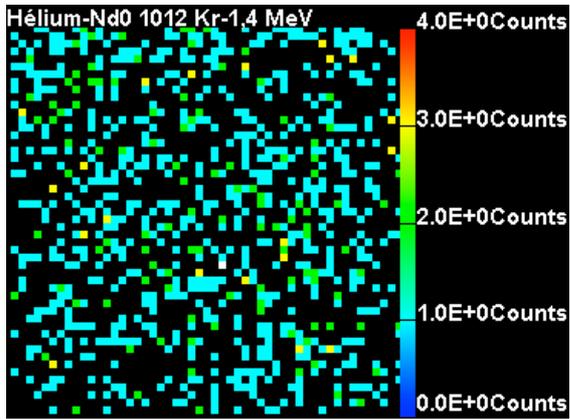
Cartographies en  $^3\text{He}$  et en  $^{12}\text{C}$  réalisées sur des céramiques frittées  $\text{Nd}_0$ ,  $\text{Nd}_1$  et  $\text{Nd}_6$ , irradiées avec des ions Kr, I et Au lors d'une analyse avec un microfaisceau au LPS.

Echantillon :  $\text{Nd}_0$   $10^{12}$   $\text{Kr.cm}^{-2}$

Charge totale : 2  $\mu\text{C}$

Balayage : 200 x 180  $\mu\text{m}^2$

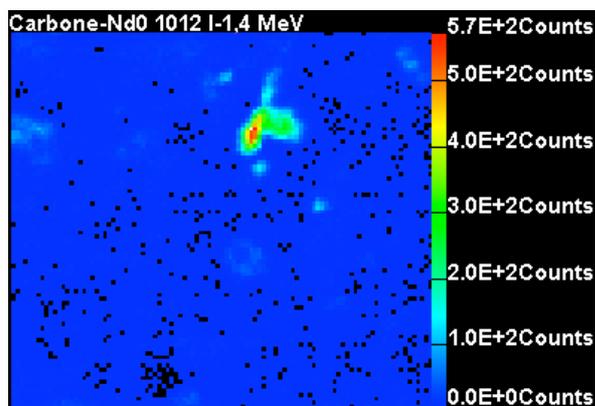
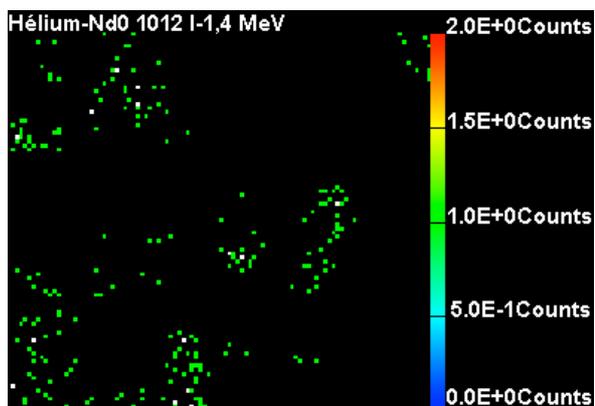
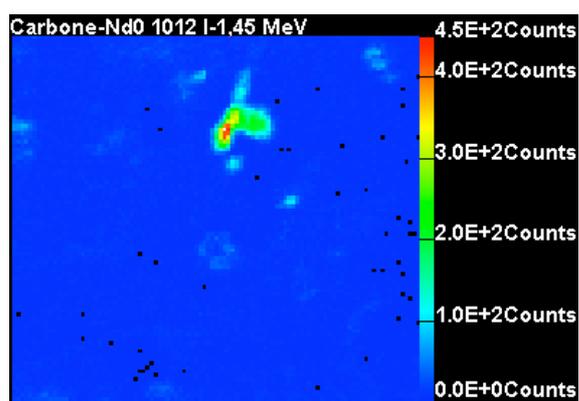
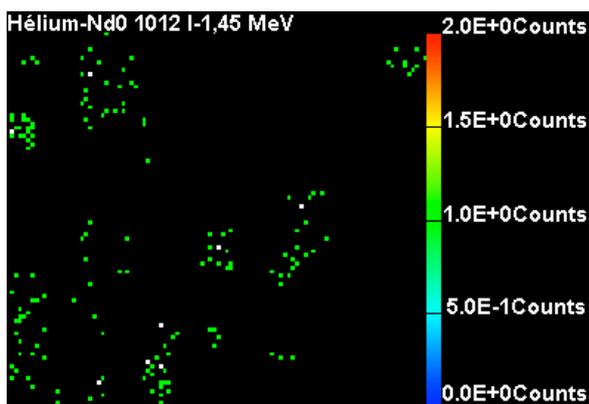
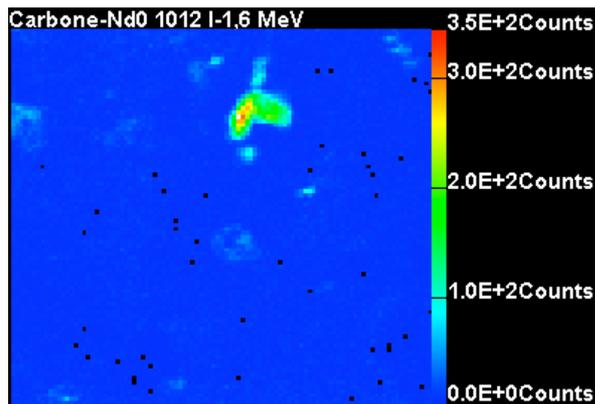
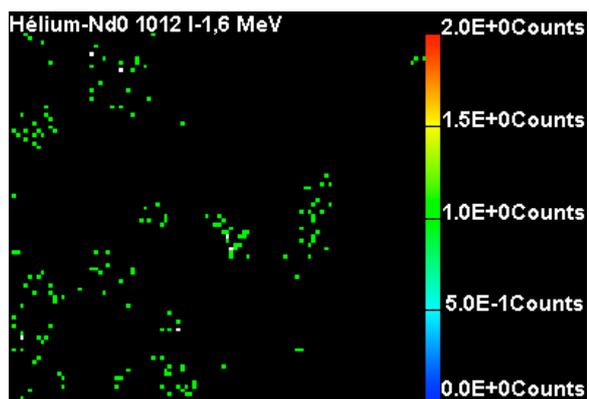
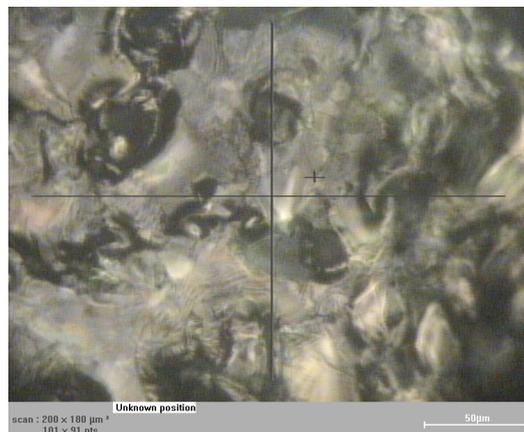


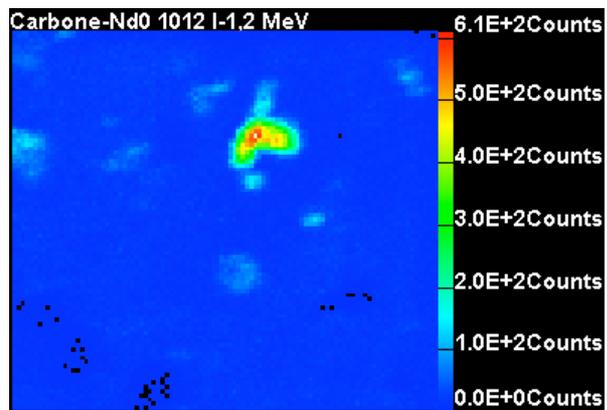
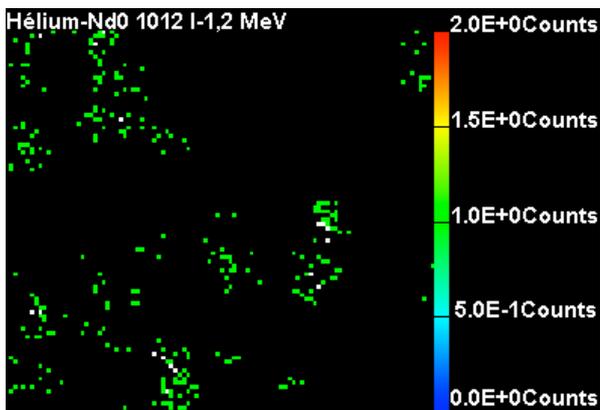
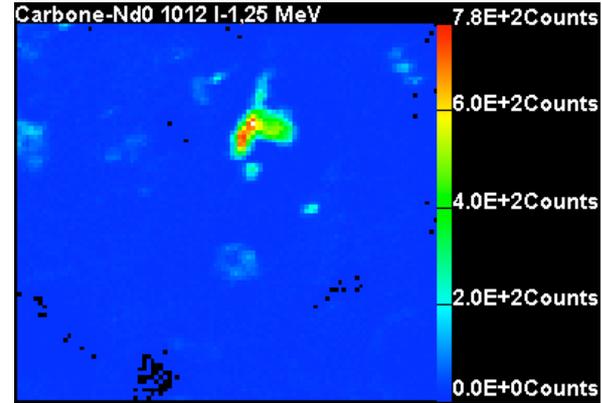
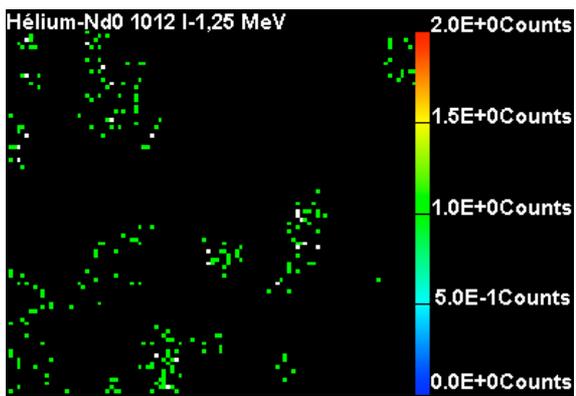
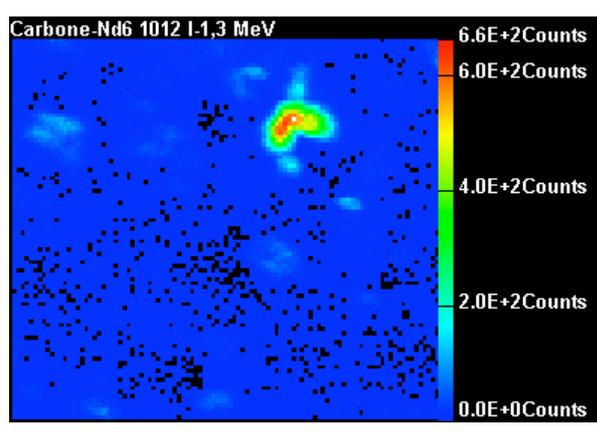
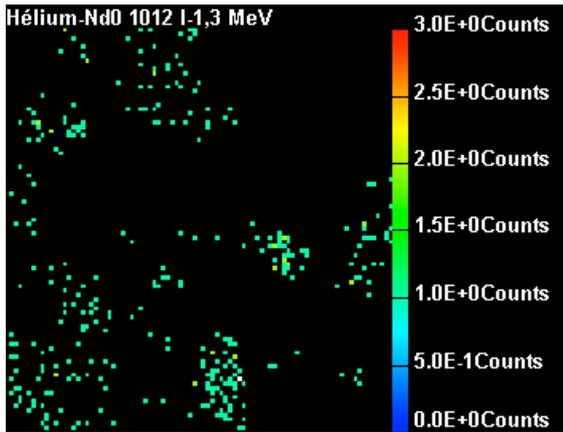
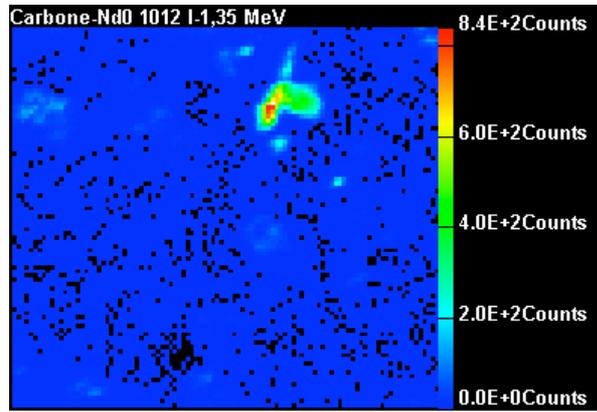
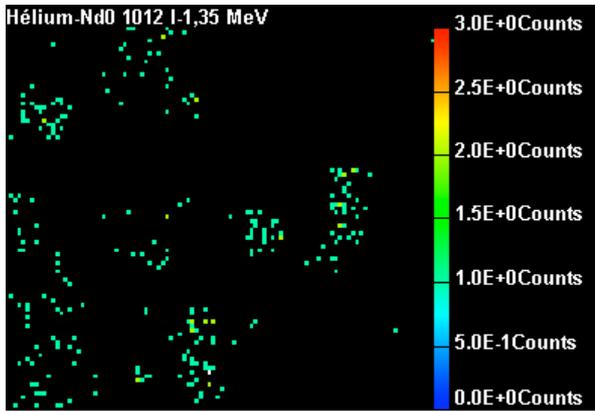


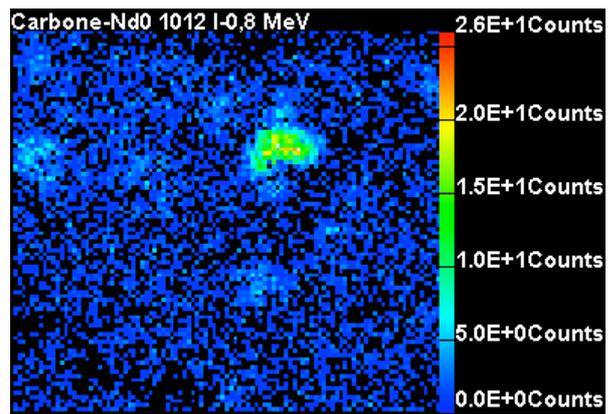
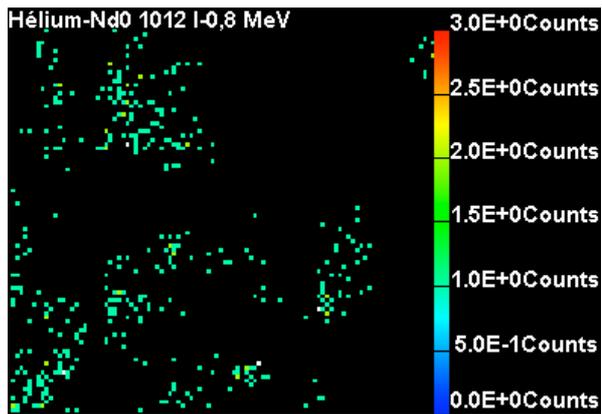
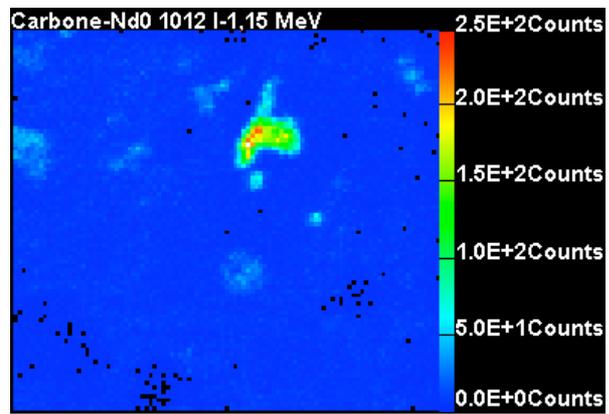
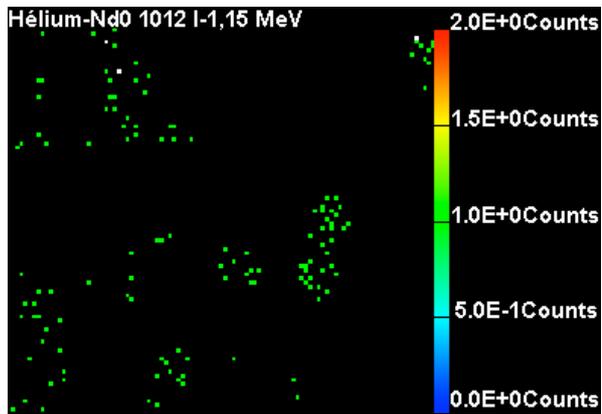
Echantillon : Nd<sub>0</sub> 10<sup>12</sup> I.cm<sup>-2</sup>

Charge totale : 2 μC

Balayage : 200 x 180 μm<sup>2</sup>





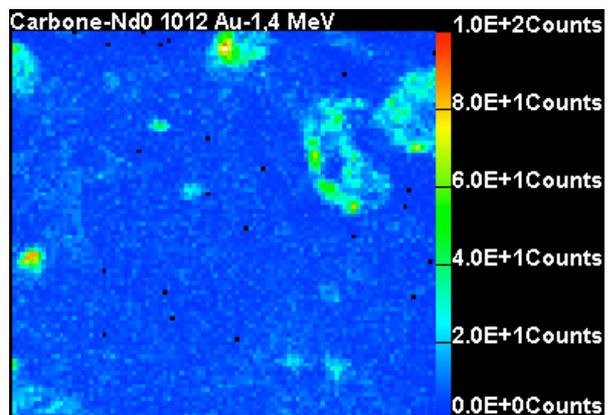
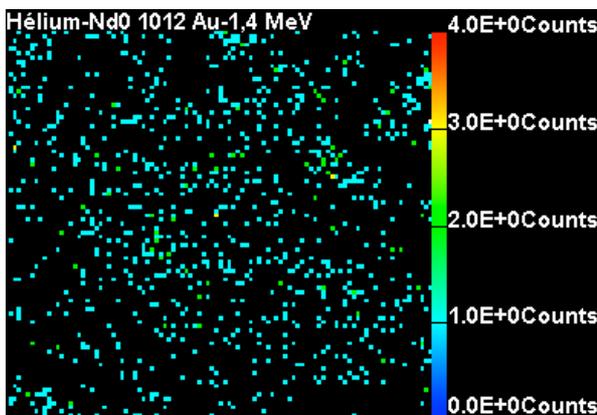
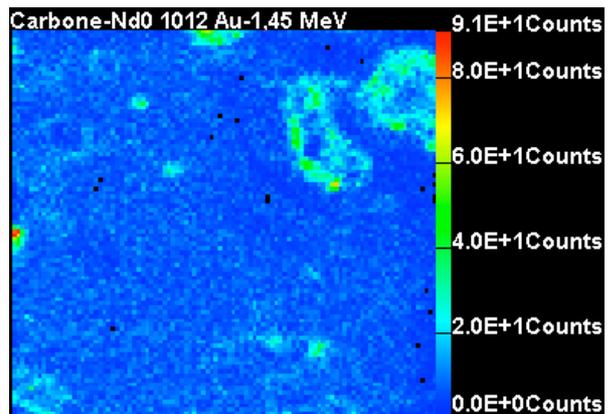
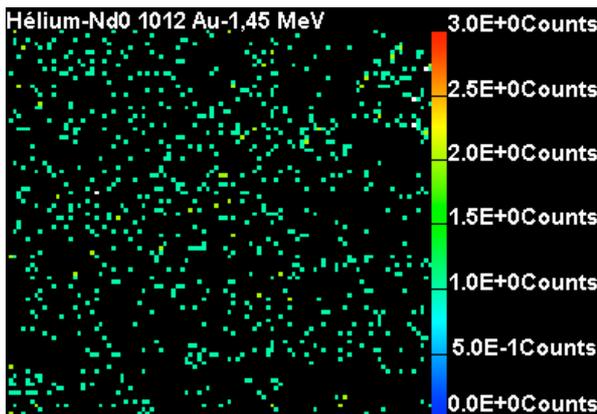
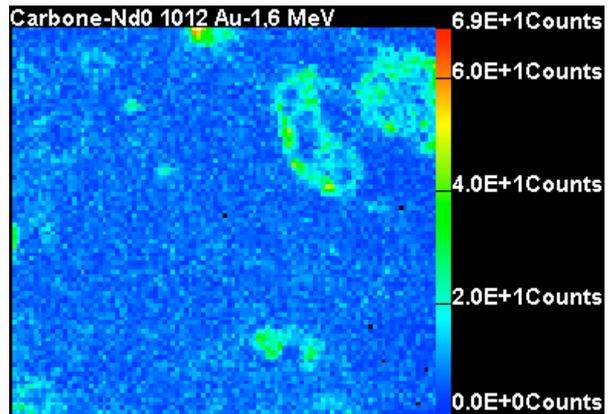
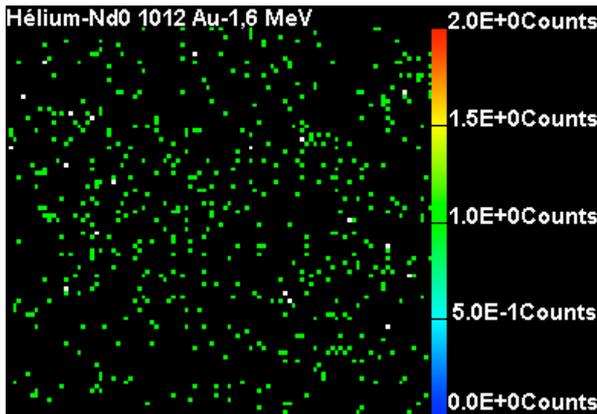
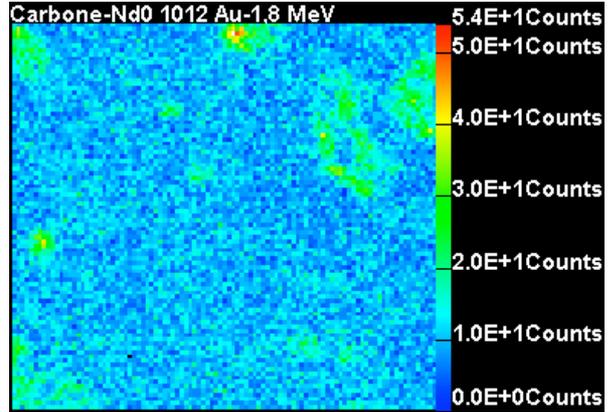
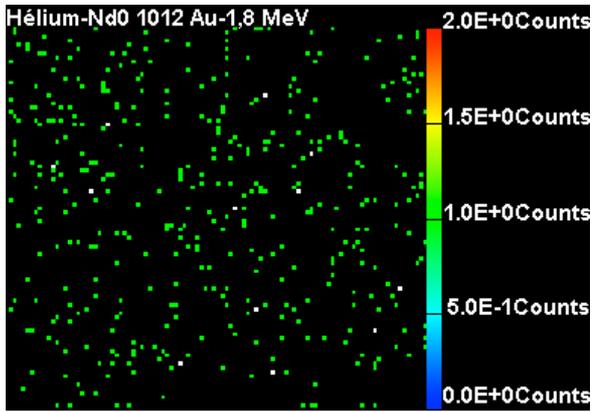


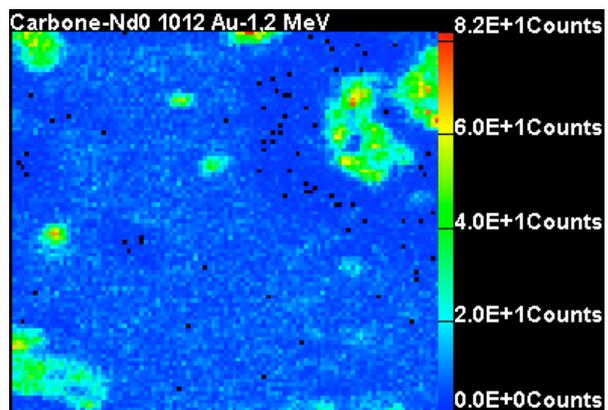
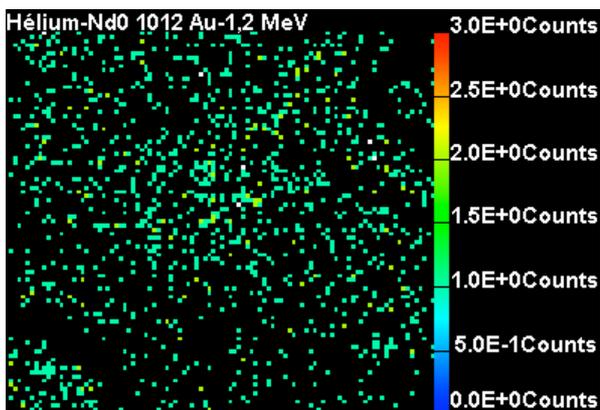
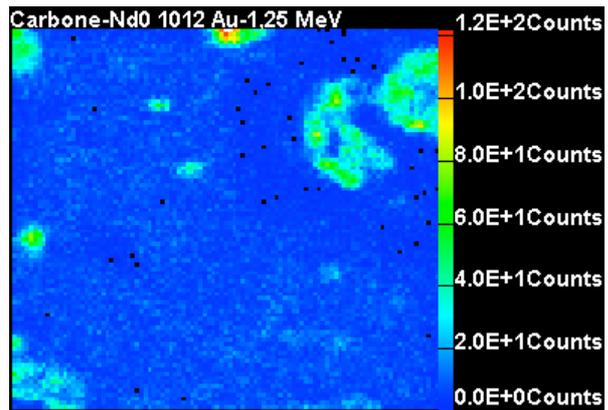
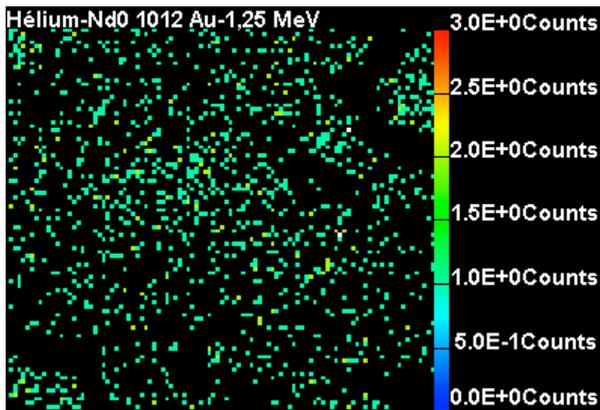
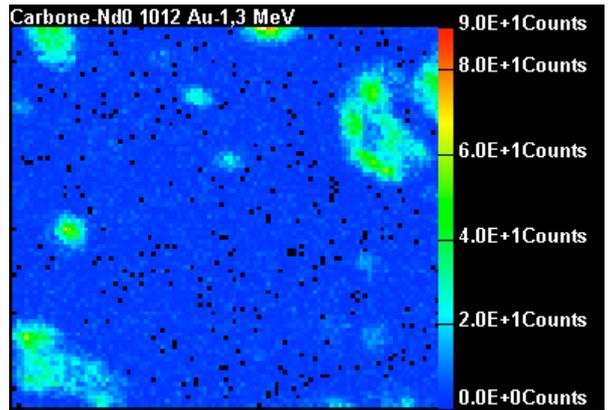
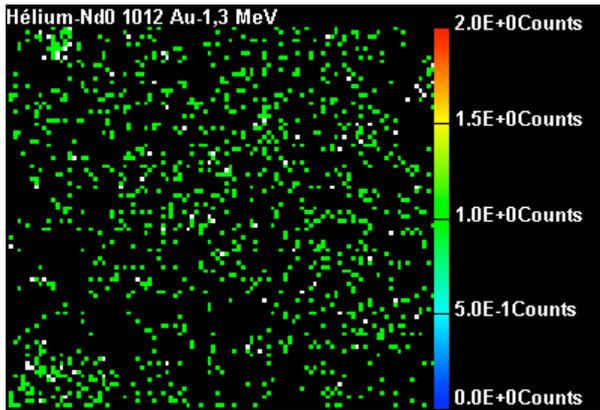
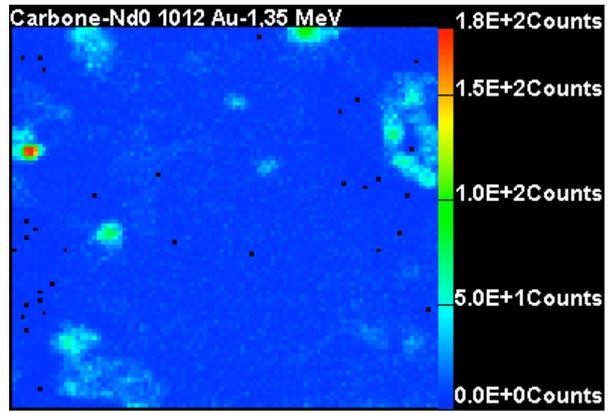
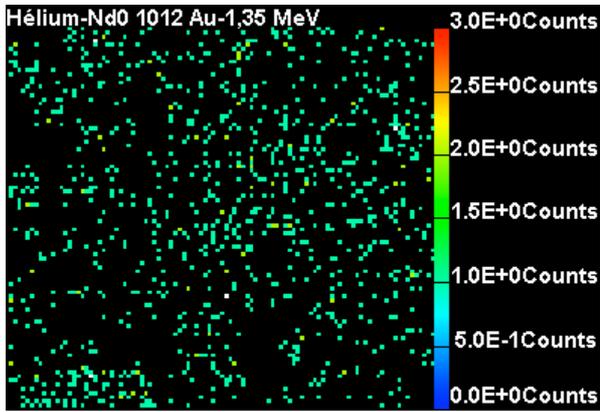
Echantillon : Nd<sub>0</sub> 10<sup>12</sup> Au.cm<sup>-2</sup>

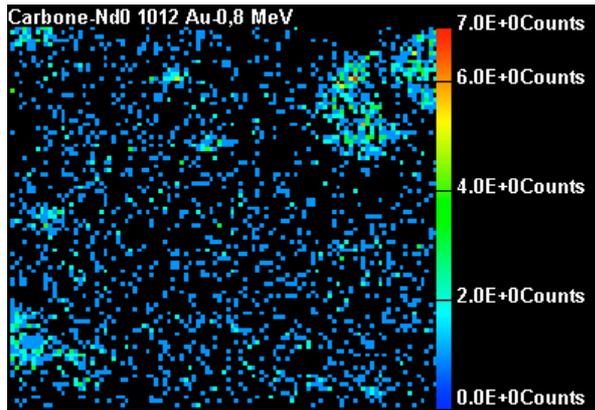
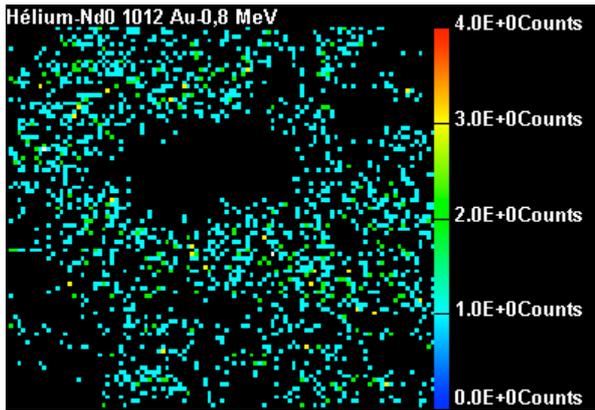
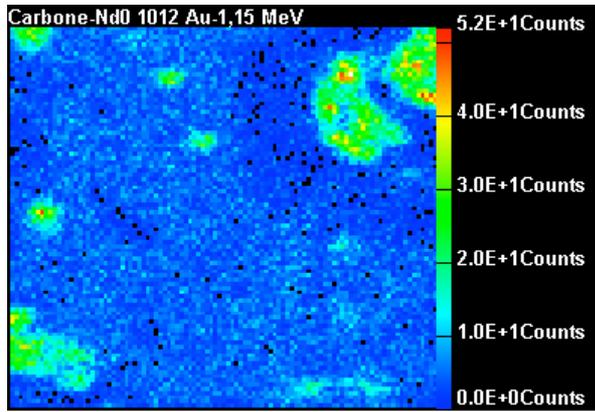
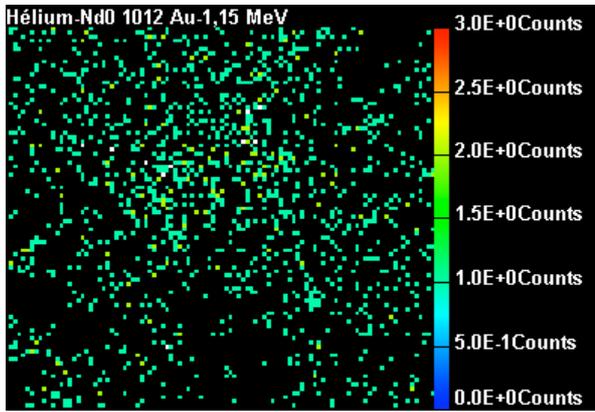
Charge totale : 2 μC

Balayage : 200 x 180 μm<sup>2</sup>





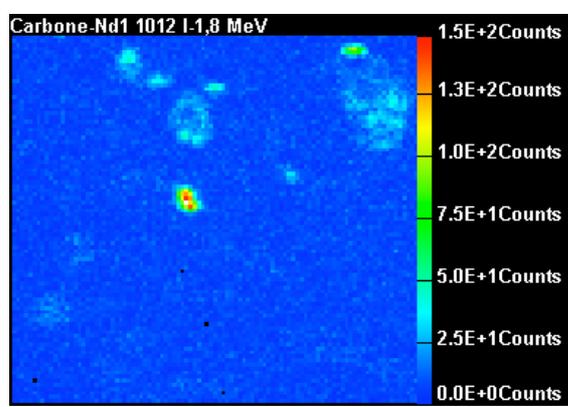
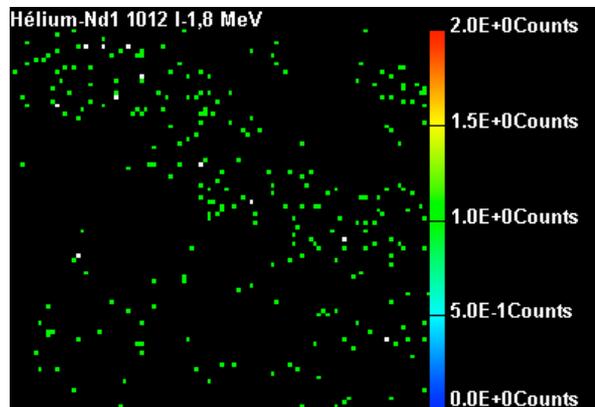


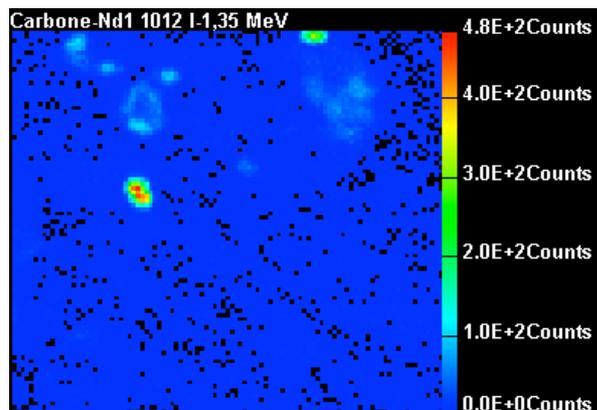
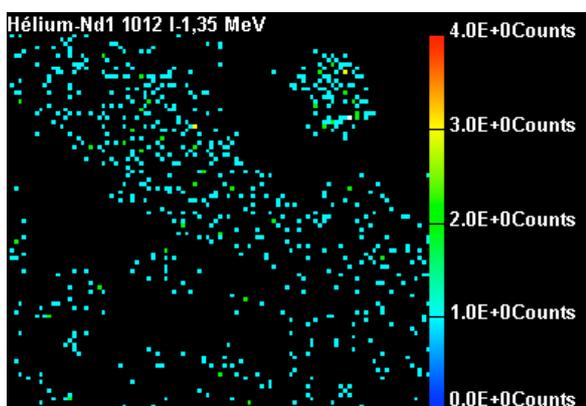
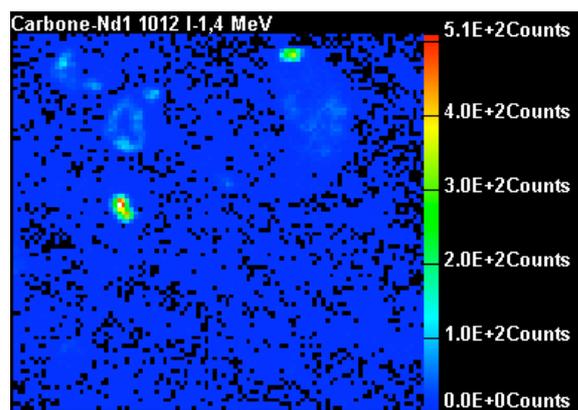
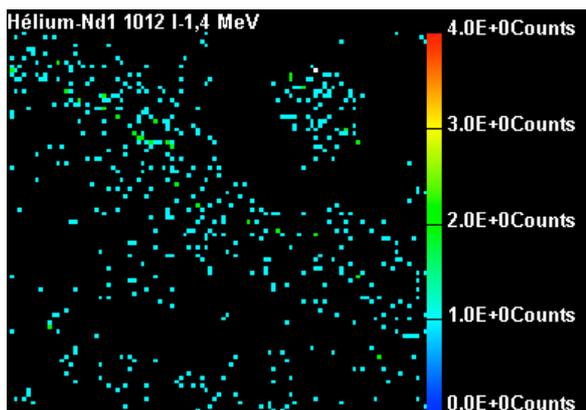
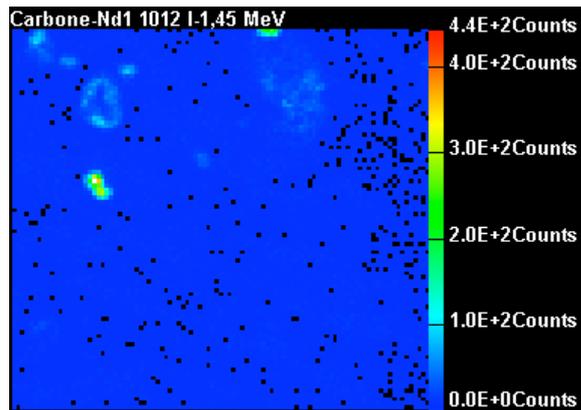
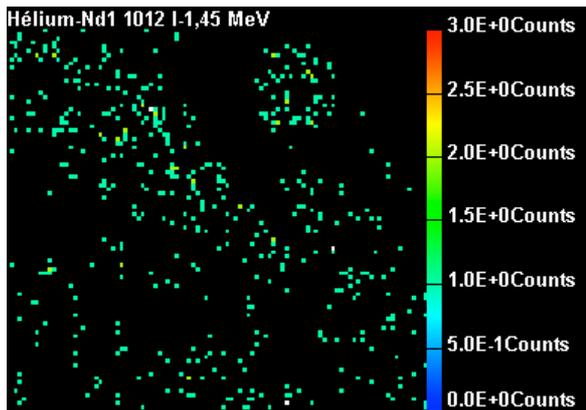
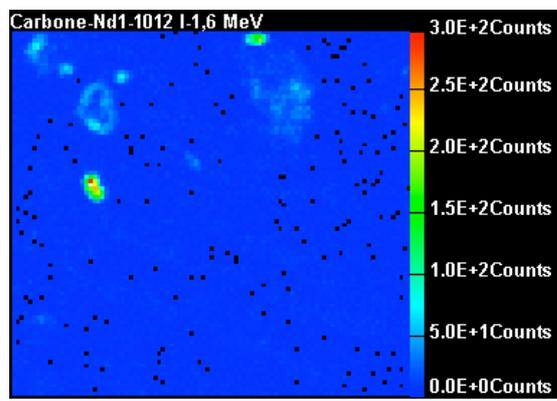
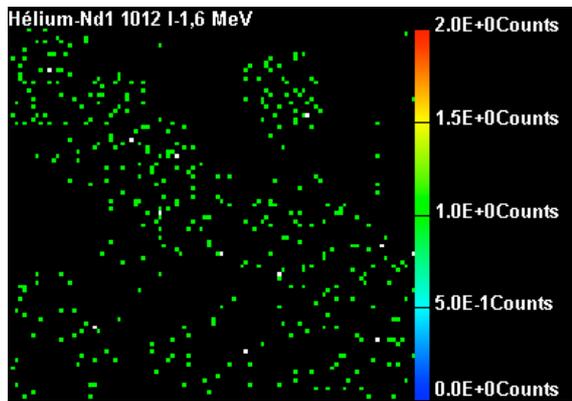


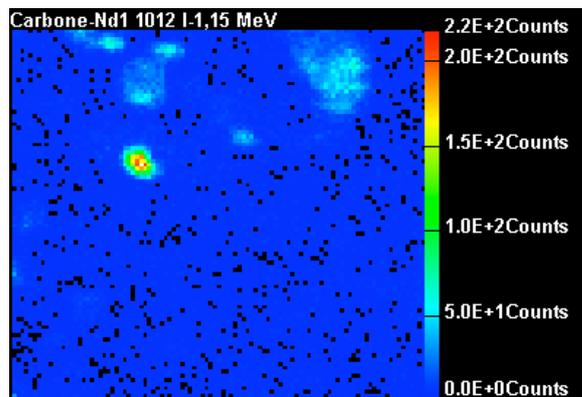
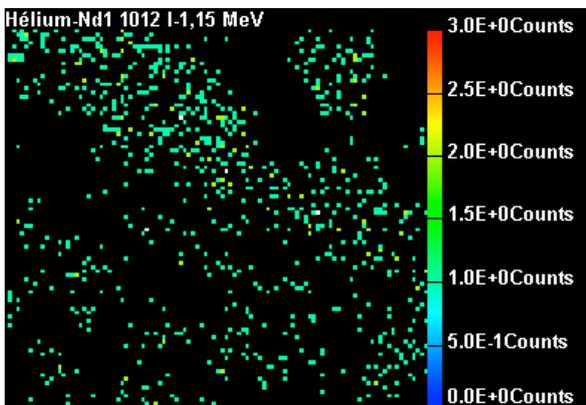
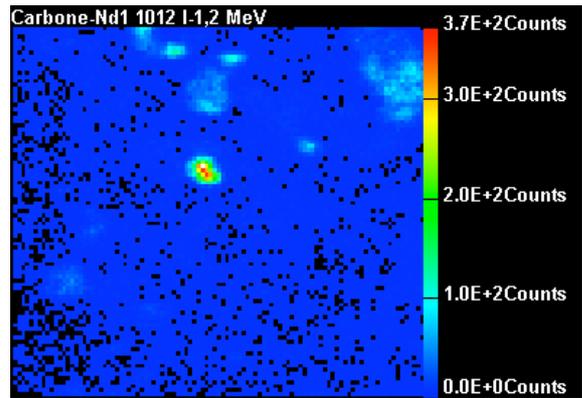
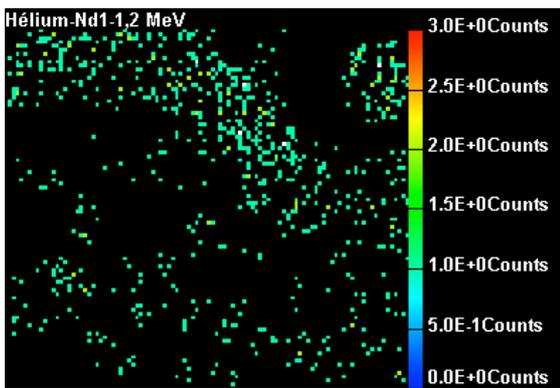
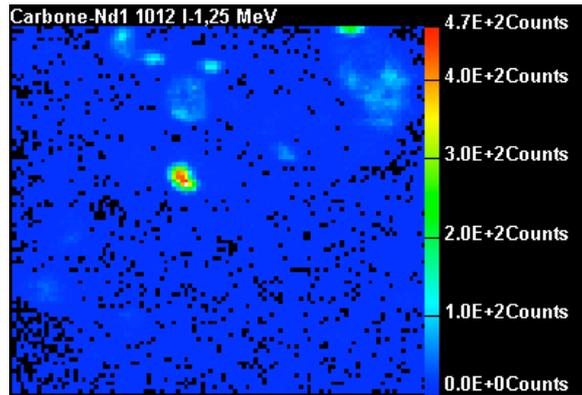
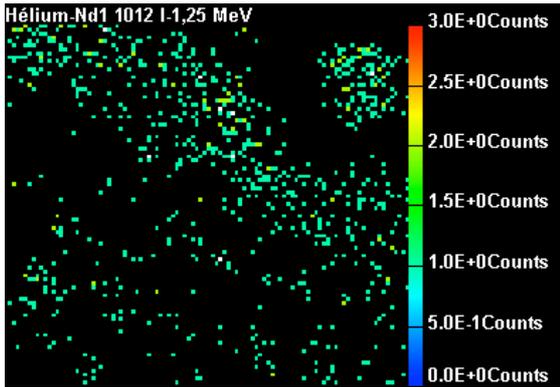
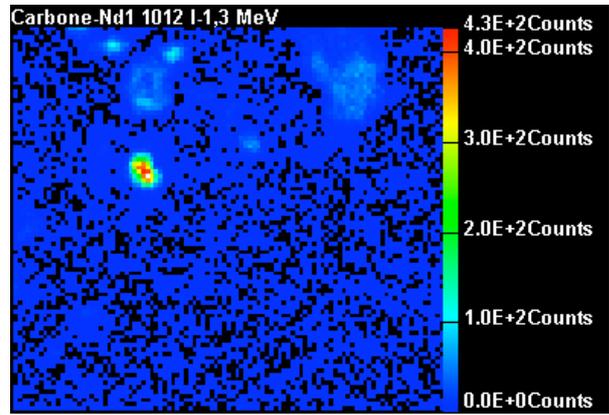
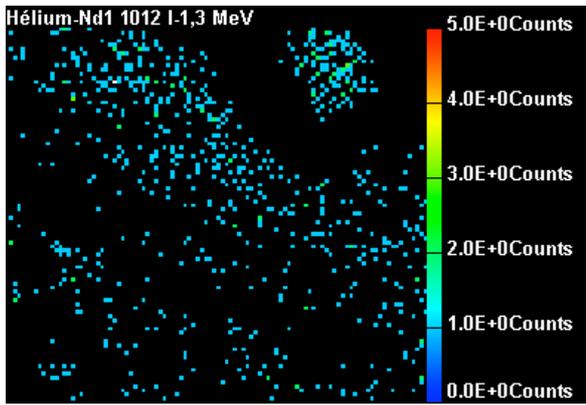
Echantillon :  $\text{Nd}_1 10^{12} \text{ I.cm}^{-2}$

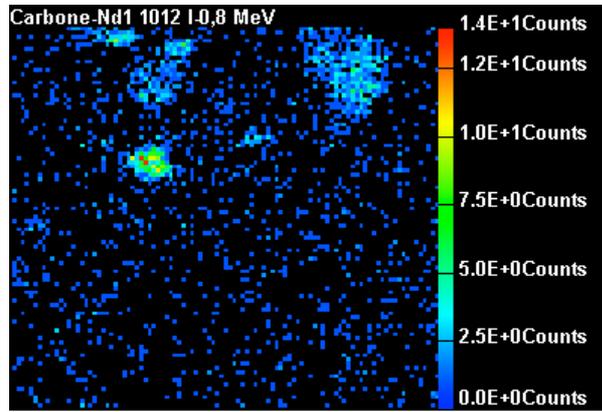
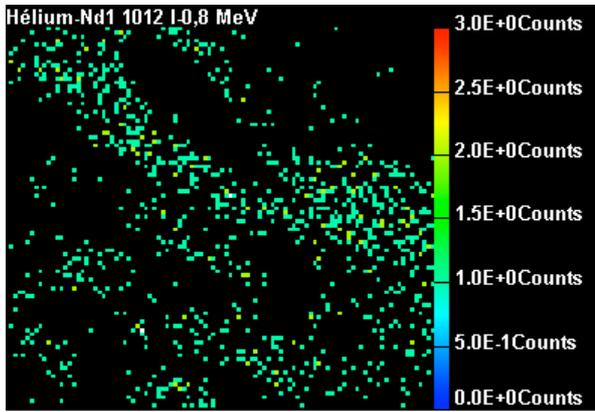
Charge totale :  $2 \mu\text{C}$

Balayage :  $200 \times 180 \mu\text{m}^2$





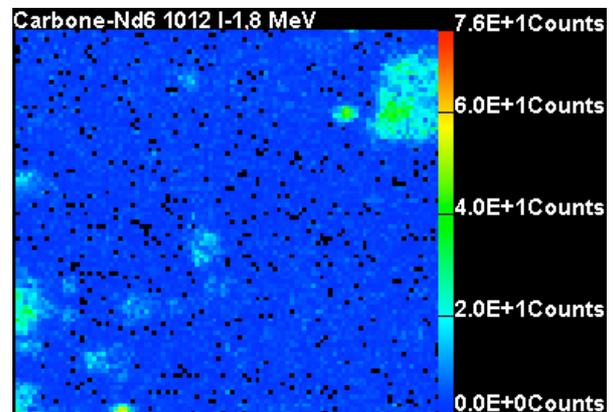
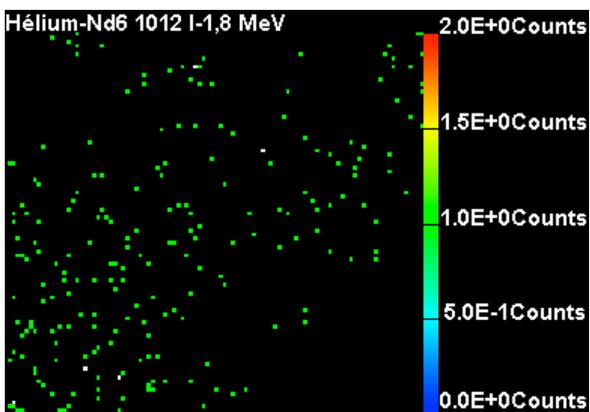
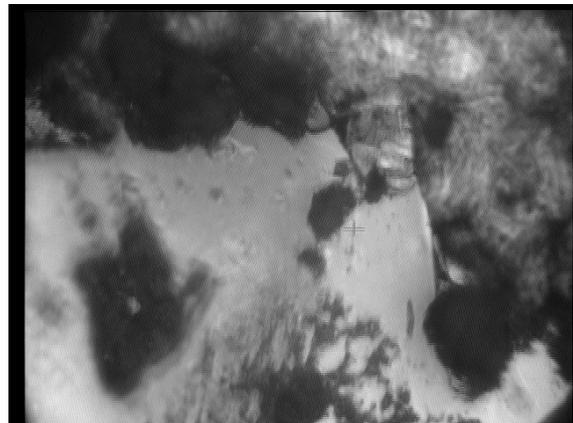


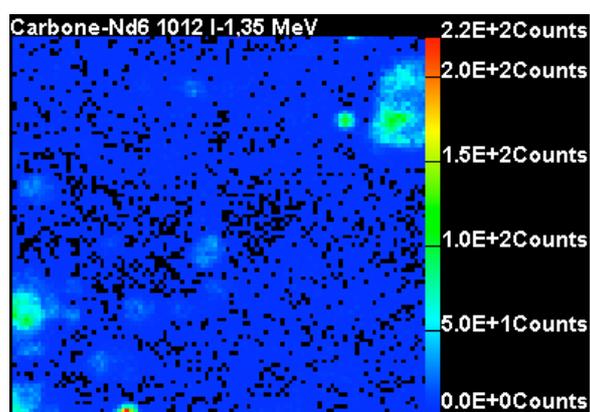
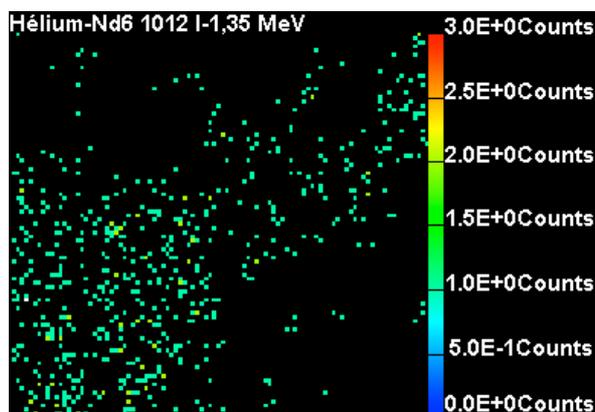
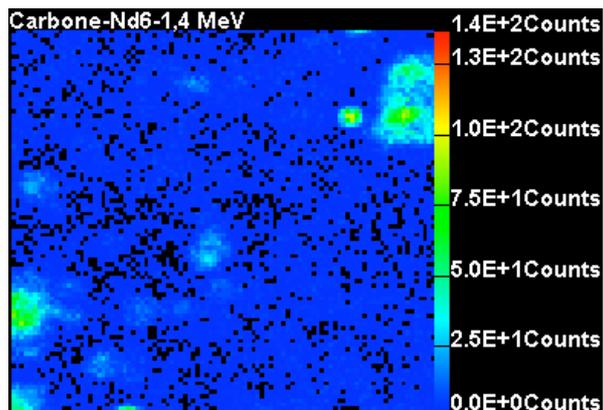
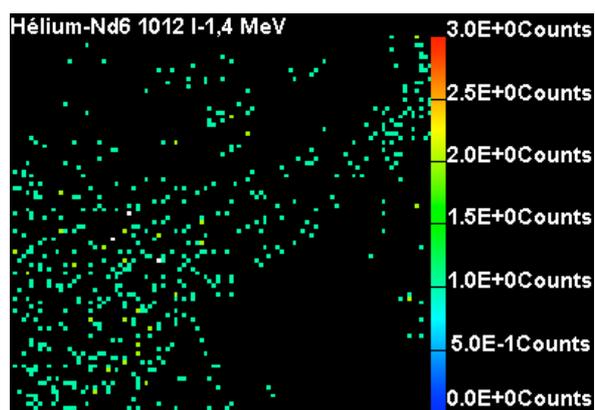
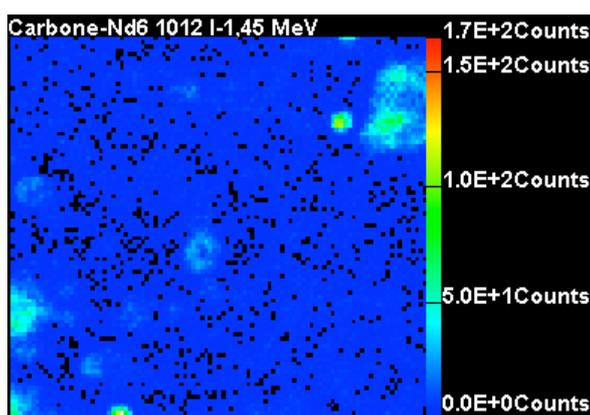
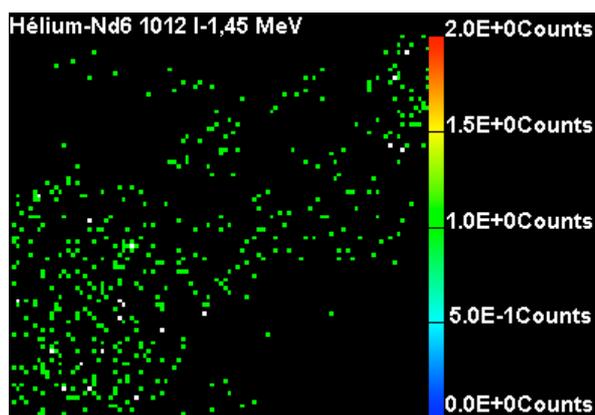
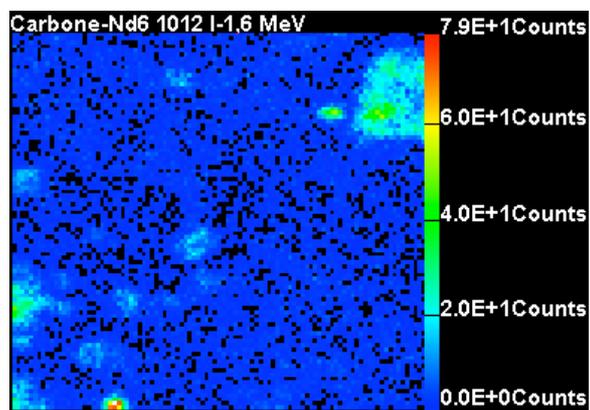
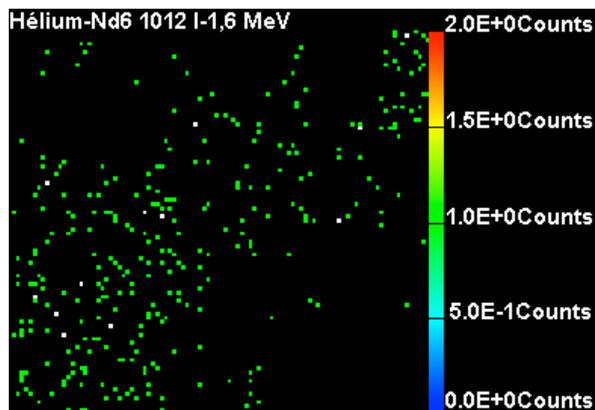


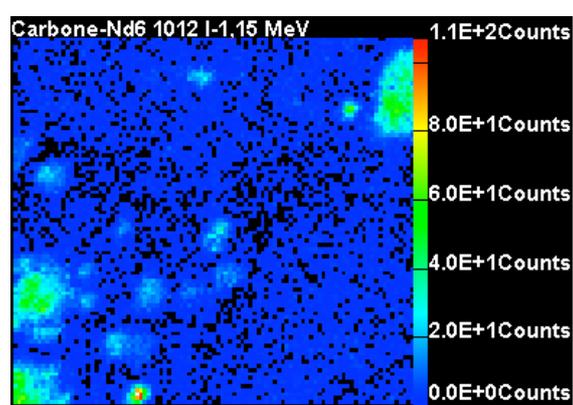
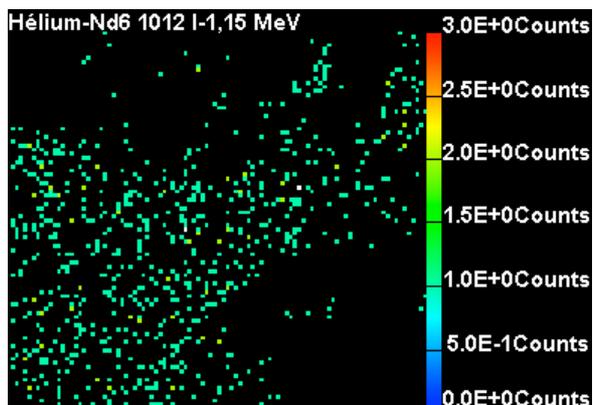
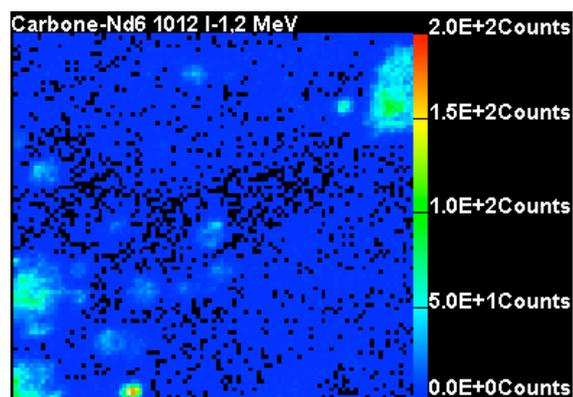
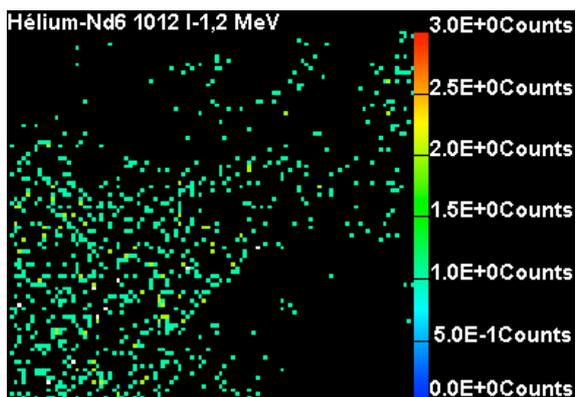
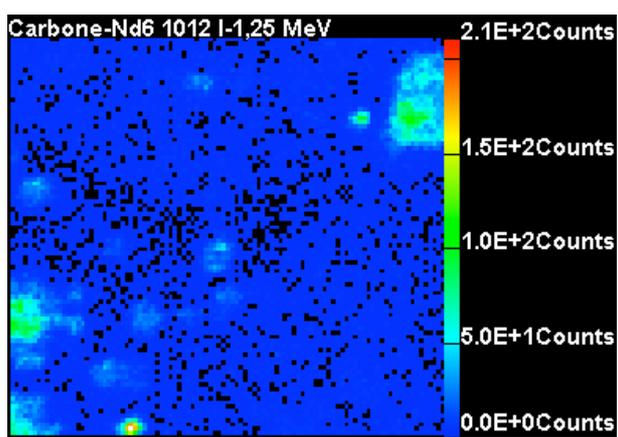
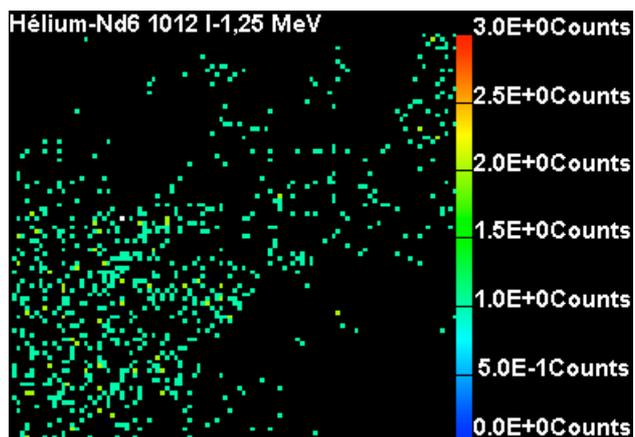
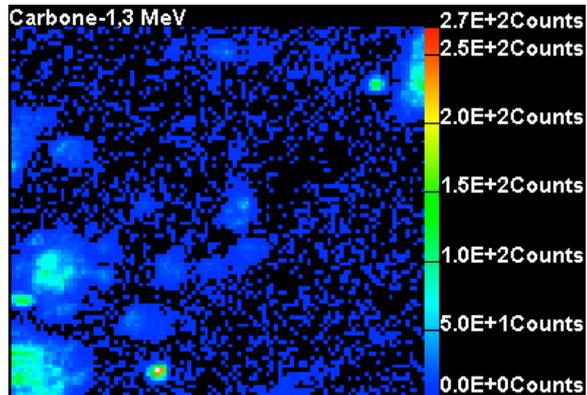
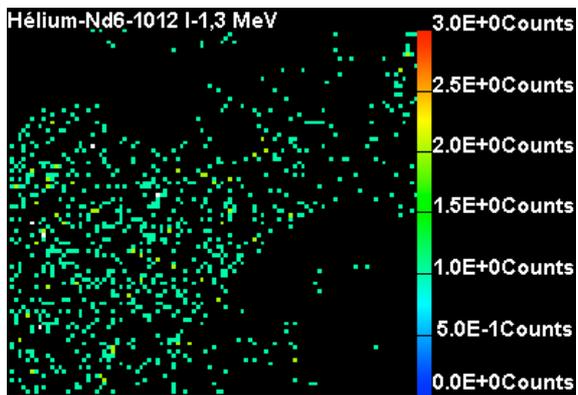
Echantillon :  $\text{Nd}_6 10^{12} \text{ I.cm}^{-2}$

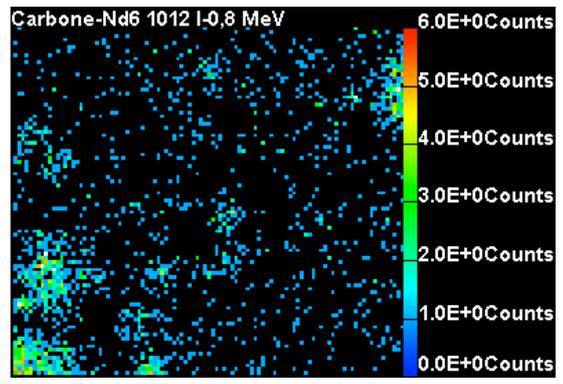
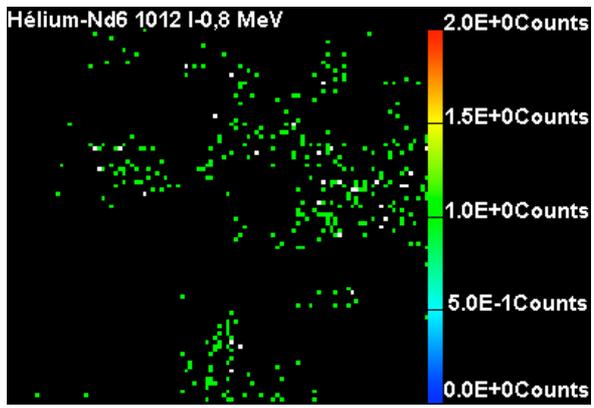
Charge totale :  $2 \mu\text{C}$

Balayage :  $200 \times 180 \mu\text{m}^2$









## Résumé

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'étude des matrices de confinement des radionucléides. Le choix des fluorapatites comme matrice possible de confinement a été guidé par leurs remarquables propriétés (stabilité thermique, chimique et sous rayonnement radioactif). Nous avons simulé les effets liés à la radioactivité alpha et à la fission spontanée des radionucléides par des irradiations avec des ions lourds et des implantations d'hélium.

Lors de l'étude des monocristaux de fluoroapatite de Durango et des céramiques frittées de fluoroapatite, nous avons montré que la fraction d'endommagement ainsi que les déformations de la maille cristalline augmentent avec la perte d'énergie électronique et la substitution. Ces effets sont accompagnés, à hautes fluences, d'un phénomène de recristallisation.

L'étude de la diffusion de l'hélium nous a permis de montrer que la diffusion thermique est améliorée par la substitution et fortement augmentée par l'irradiation avec des ions lourds.

---

### Study of damage and Helium diffusion in fluoroapatites

---

This work lies within the scope of the study of the radionuclides containment matrices. The choice of the fluorapatites as potential matrices of containment was suggested by the notable properties of these latter (thermal and chemical stability even under radioactive radiation). By irradiations with heavy ions and a helium implantation we simulated the effects related to the alpha radioactivity and to the spontaneous nuclear fission of the radionuclides.

Thanks to the study of Durango fluoroapatite single crystals and fluoroapatite sintered ceramics, we evidenced that the damage fraction as well as the unit cell deformations increase with the electronic energy loss and with the substitution. These effects are followed at high fluences by a phenomenon of re-crystallization.

The study of the helium diffusion points out that the thermal diffusion process improves with the substitution and strongly increases with heavy ions irradiation.

---

Mots-clés :

Apatite/Irradiation/Amorphisation/Hélium/Rayons X\*\* diffraction/Microscopie électronique en transmission/Réactions nucléaires/Spectrométrie Raman

## Milieus denses et matériaux

---

Laboratoire CRISMAT, UMR 6508, ENSICAEN.

---



- 
- [<sup>ii</sup>] A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, 1998, *J. Mater. Res.* **12**, N°7, PP.1816-1827.
- [<sup>iii</sup>] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1997, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B132**, PP. 447-451.
- S. Soulet, 2000, "Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique", *Thèse de l'Université d'Orsay*, PP. 143.
- [<sup>v</sup>] T. A. Paul, P. G. Fitzgerald, 1992, "Transmission microscopic investigation of fission tracks in fluorapatite", *American Mineralogist* **77**, PP. 336-344.
- [<sup>vi</sup>] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1998, "Exfoliation and diffusion following helium ion implantation in fuoroapatite: implications for radiochronology and radioactive waste disposal," *Appl. Geochem.* **13**, PP. 707-714.
- [<sup>vii</sup>] S. Soulet, 2000, "Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure

[<sup>ix</sup>] B. Bouillis, 1997, "Retraitement et séparation des radionucléides à vie longue. Les déchets nucléaires", *Ed. Société française de physique*, PP. 69-92.

[<sup>x</sup>] C. Fillet, S. Camaro, 1999, *Rapport Technique RT/DRRV/N°99.012*.

[<sup>xi</sup>] P. Toulhoat, 2000, 43<sup>ème</sup> *Colloque de l'INSTN*.

[<sup>xii</sup>] A. Dunlop et al., 1993, "Materials under irradiation", *Solid State Phenomena* vol. **30-31**.

[<sup>xiii</sup>] W.J. Weber, R.C. Ewing, C.R.A. Catlow, T. Diaz de la Rubia, L.W. Hobbs, C. Kinoshita, Hj. Matzke, A.T. Motta, M.A. Natasi, E.H.K Salje, E.R Vance, S.J. Zinkle, 1998, *J. Mater. Res.* **13**, PP. 1434.

- [<sup>xiv</sup>] P. Goodhew, 1991, "Fundamental aspects of inert gases in solids", *Eds. S.E. Donnelly and J.H. Evans. Plenum, New York, Journal of Nuclear Materials* **189**, PP. 155.
- [<sup>xv</sup>] E. Rutherford, 1911, *E. Phil. Mag.* **25**, PP. 669.
- [<sup>xvi</sup>] O.B. Firsov, 1958, *J. Exp. Theor. Phys.* **34**, PP. 447.
- [<sup>xvii</sup>] J.P. Biersack, 1968, *Z. Phys.* **211**, PP. 495.
- [<sup>xviii</sup>] G.H. Kinchin, R.S. Pease, 1955, *Rep. Prog. Phys.* **1**, PP. 18.
- [<sup>xix</sup>] J. P. Biersack, L.G. Haggmark, 1980, "A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets". *Nucl. Instr. and Meth.* **174**, PP. 18.
- [<sup>xx</sup>] N. Bohr, 1913, *Phil. Mag.* **25**, PP. 10.
- [<sup>xxi</sup>] S. Datz, 1973, "Radiation damage processus in materials", *ed. C.H.S. Dupuy Noordhorff*, PP. 119.
- [<sup>xxii</sup>] N. Bohr, 1948, *Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk* **18**.
- [<sup>xxiii</sup>] E.C.M. Silk, R.S. Barnes, 1959, *Phil. Mag.* **4**, PP. 970.
- [<sup>xxiv</sup>] D. Groult, M. Hervieu, N. Nguyen, B. Raveau, 1988, "GeV-xenon ion latent tracks in Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>: Mössbauer and electron microscopy studies", *J. of Solid State Chem.* **76**, PP. 248-259.
- [<sup>xxv</sup>] J. Maul, T. Berg, K. Eberhardt, 2004, *Nucl. Inst. Meth.*, in Press.
- [<sup>xxvi</sup>] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, 1965, "Solid state Tack detectors; Application to nuclear sciences and geophysics", *Ann. Rev. Nuc. Sci.* **15** PP. 1.
- [<sup>xxvii</sup>] R.L. Fleischer, P.B. Price, R.M. Walker, 1975, "Nuclear Tracks in Solids", *Univ. of California Press*.
- [<sup>xxviii</sup>] H. G. Paretzke, E.V. Benton, R.P. Henke, 1973 "On particle track evolution in dielectric track detectors and charge identification through track radius measurement", *Nucl. Instr. And Methods* **108**, PP. 73.
- [<sup>xxix</sup>] C. Houpert, F. Studer, H. Pascard, Jin Yun Fan, M. Toulemonde, 1991, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **19**, PP. 85.
- [<sup>xxx</sup>] E. Dartyge, 1981, "Etude par diffusion de rayons X aux petits angles de la trace latente des ions lourds de haute énergie dans des solides isolants", *Thèse de l'Université d'Orsay*.
- [<sup>xxxi</sup>] D. Lesueur, A. Dunlop, 1993, *Radiat. Eff.* **126**
- [<sup>xxxii</sup>] F. Desauer, 1923, *Z. Physik* **38**, PP. 12.
- [<sup>xxxiii</sup>] F. Seitz, J.S. Koehler, 1956, *Sol. St. Phys.* **2**, PP. 305.
- [<sup>xxxiv</sup>] A. Sigrist, R. Balzer, 1977, *Helv. Phys. Acta* **50**, PP. 49.
- [<sup>xxxv</sup>] M. Toulemonde, C. Dufour, E. Paumier, 1992, "Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semi-conductors", *Phys. Rev.* **B46**, PP. 14362-69.
- [<sup>xxxvi</sup>] G. Szenes, 1995, "General features of latent track formation in magnetic insulators irradiated with swift heavy ions", *Phys. Rev.* **B51**, PP. 8026-29.
- [<sup>xxxvii</sup>] G. Szenes, 1995, "A thermal spike model of the amorphization of insulators by high-energy heavy ion irradiation", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **373**, PP. 365-70.
- [<sup>xxxviii</sup>] C.C. Watson, T.A. Tombrello, 1985, *Rad. Effects* **89**, PP. 263.
- [<sup>xxxix</sup>] J.F. Gibbons, 1972, *Proc. IEEE* **60**, PP. 1062.
- [<sup>xl</sup>] A. Benyagoub, J.C. Pivin, F. Pons, L. Thomé, 1986, *Phys.Rev.* **B34**, PP. 4464.
- [<sup>xli</sup>] G. Fuchs, F. Studer, E. Balanzat, D. Groult, J.C. Jousset, B. Raveau, 1985, *Nucl. Inst. Meth.* **B12**, PP. 471.
- [<sup>xlii</sup>] G. Fuchs, F. Studer, E. Balanzat, D. Groult, M. Toulemonde, J.C. Jousset, 1987, *Europhysics Letters* **3**, PP. 321.
- [<sup>xliii</sup>] F. Studer, N. Nguyen, G. Fuchs, M. Toulemonde, 1986, *Hyperfine Interactions* **29**, PP. 1287.
- [<sup>xliv</sup>] M. Toulemonde, D. Groult, N. Nguyen, F. Studer, 1986, *Proc. EMRS*, PP. 121.
- [<sup>xlv</sup>] M. Toulemonde, G. Fuchs, N. Nguyen, F. Studer, D. Groult, 1986, *Phys. Rev.* **B35** (13), PP. 6560.
- [<sup>xlvi</sup>] F. Studer, D. Groult, N. Nguyen, M. Toulemonde, 1987, *Nucl. Inst. and Meth.* **B19/20**, PP. 856.
- [<sup>xlvii</sup>] D. Groult, M. Hervieu, N. Nguyen, F. Studer, M. Toulemonde, 1988, *Sol. State Phys. Series, Defect and diffusion forum*, **57-58**, PP. 391-408.
- [<sup>xlviii</sup>] F. Studer, H. Pascard, D. Groult, C. Houpert, N. Nguyen, M. Toulemonde, 1988, *Nucl. Inst. Meth.* **B32**, PP. 389.
- [<sup>xlix</sup>] C. Houpert, M. Hervieu, D. Groult, F. Studer, M. Toulemonde, 1988, *Nucl. Inst. Meth.* **B32**, PP. 393.
- [<sup>l</sup>] M. Toulemonde, F. Studer, 1988, *Philosophical Magazine* **A58**, PP. 799-808.
- [<sup>li</sup>] C. Houpert, N. Nguyen, F. Studer, D. Groult, M. Toulemonde, 1988, *Nucl. Inst. Meth.* **B34**, PP. 228.
- [<sup>lii</sup>] F. Studer, C. Houpert, D. Groult, M. Toulemonde, 1989, *Rad. Eff. and Def.* **110**, PP. 55.
- [<sup>liii</sup>] C. Houpert, D. Groult, F. Studer, M. Toulemonde, 1989, *Rad. Eff. and Def.* **110**, PP. 189.
- [<sup>liv</sup>] F. Studer, C. Houpert, H. Pascard, R. Spohr, J. Vetter, M. Toulemonde, J. Yun Fan, 1991, *Rad. Eff. and Def.* **116**, PP. 59.
- [<sup>lv</sup>] A. Meftah, 1993, "Dommage induit par les ions lourds rapides dans les isolants par dépôt d'énergie électronique", *Thèse de l'Université de Caen*, PP.127.
- [<sup>lvi</sup>] C. Rey, 1995, *L'actualité chimique*, PP. 41-45.
- [<sup>lvii</sup>] J.C. Elliot, 1964, "The crystallographic structure of dental enamel and related apatites", *Thèse de l'Université de Londres*.
- [<sup>lviii</sup>] F. Samec, 1965, "Contribution à l'étude des échangeurs d'ions de structure apatitique", *Thèse de l'Université de Toulouse*.
- [<sup>lix</sup>] P.V. Riboud, 1969, *C.R.Acad.Sci.*, PP. 269.
- [<sup>lx</sup>] J.C. Elliot, 1994, "Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates", *Elsevier*.
- [<sup>lxi</sup>] V.M. Valyashko, L.N. Korgarko, I.L. Khodakpovskiy, 1968, *Geokhimiya* **1**, PP. 26-36.
- [<sup>lxii</sup>] E.J. Duff, 1972, *J. Chem. Soc. London* **A64**, PP. 1156-1174.
- [<sup>lxiii</sup>] J. Carpéna, J.I. Lacout, 1997, "Des apatites naturelles aux apatites synthétiques", *L'Act. Chim. (R)*.
- [<sup>lxiv</sup>] J. Carpéna, D. Mailhe, 1989, "Fission track dating. Its importance in geology", *E. Roth et B. Poty*.
- [<sup>lxv</sup>] Jonckere, *communication personnelle*.

- [<sup>lxvi</sup>] J. Carpéna, 1997, "Uranium-235 Fission track annealing in minerals of the apatite group," *Advances in Fission Track Geochmol.*
- [<sup>lxvii</sup>] R.C. Ewing, L.M. Wang, W.J. Weber, 1995, "Materials Research Society Proceedings", **373**.
- [<sup>lxviii</sup>] L.M. Wang, M. Cameron, W.J. Weber, K.D. Crowley, R.C. Ewing, 1994, "Hydroxyapatite and related materials," *CRC Press Inc., P.W. Brown and B. Constantz*, PP. 243.
- [<sup>lxix</sup>] W.J. Weber, R.C. Ewing, A. Meldrum, 1997, *J. Nucl. Mater.* **250**, PP. 147.
- [<sup>lxx</sup>] J. Carpéna, 1998, "Advances in fission track geochronology," *Kluwer Academic Publishers, P. Van Den Hante and F.D. Eorte Eds*, PP. 81-92.
- [<sup>lxxi</sup>] J. Carpéna, L. Boyer, J.L. Lacout, 1998, *French Patent*.
- [<sup>lxxii</sup>] L. Boyer, 1998, "Synthèse et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares: Application au nucléaire", *Thèse de l'Université de Toulouse*.
- [<sup>lxxiii</sup>] M.R. Hugson, J.E. Sen Gupta, 1964, "A thorium intermediate member of the britholite apatite series," *Am. Mineral.* **49**, PP. 937-951.
- [<sup>lxxiv</sup>] R. Boudu, H. Bouzigues, N. Morin, J.P. Pffelfmann, 1972, *Compte rendu Académie des sciences*, PP. 275-1731.
- [<sup>lxxv</sup>] V. Sere, 1995, "Géochimie des minéraux néoformés à Oklo, histoire du bassin d'Oklo: une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs", *Thèse de l'Université de Paris VII*.
- [<sup>lxxvi</sup>] J. Carpéna, J.L. Lacout, 1997, *L'Actualité Chimique* **2**, PP. 3-9.
- [<sup>lxxvii</sup>] J. Carpéna, J.L. Lacout, 1993, *French Patent* **93**.
- [<sup>lxxviii</sup>] R. Bros, J. Carpéna, V. Sere, A. Beltritti, 1996, "Occurrence of Pu and fissionogenic REE in hydromal apatites from the fossil nuclear reactor 16 of Oklo (Gabon)," *Radiochimica Acta.* **74**, PP. 277-282.
- [<sup>lxxix</sup>] T. A. Paul, P. G. Fitzgerald, 1992, "Transmission microscopic investigation of fission tracks in fluorapatite", *American Mineralogist* **77**, PP. 336-344.
- [<sup>lxxx</sup>] G. Jaskierowicz, A. Dunlop, R. Jonckheere, 2004, "Track formation in fluorapatite irradiated with energetic cluster ions," *Nucl. Instr. and Meth.* **B222**, PP. 213-227.
- [<sup>lxxxii</sup>] F. Villa, M. Grivet, M. Rebetz, C. Dubois, A. Chambaudet, 1999, "Damage morphology of Kr ion tracks in apatite: dependence on dE/dx", *Radiation Measurements* **31**, PP. 65-70.
- [<sup>lxxxiii</sup>] R. Tisserand, M. Rebetz, M. Grivet, S. Bouffard, A. Benyagoub, F. Levesque, J. Carpéna, 2004, "Comparative amorphization quantification of two apatitic materials irradiated with heavy ions using XRD and RBS results," *Nucl. Instr. Meth.* **B215**, PP. 129-136.
- [<sup>lxxxiv</sup>] W.J. Weber, *J. Am. Ceramic Soc.* **65**, N°11, PP. 544-548.
- [<sup>lxxxv</sup>] J-M. Costantini, P. Trocelier, J. Haussy, J-J. Grob, 2003, "Nuclear reaction analysis of helium diffusion in britholite", *Nucl. Instr. Meth. B*, PP. 1250-1257.
- [<sup>lxxxvi</sup>] W.J. Weber, R.B. Gregor, 1990, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B46**, PP. 160-164
- [<sup>lxxxvii</sup>] W.J. Weber, 1993, *J. Am. Ceramic Soc.* **76**, PP. 1729.
- [<sup>lxxxviii</sup>] T.A. Paul, 1992, "Transmission electron microscopy investigation of unetched fission tracks in fluorapatite-physical process of annealing", *Nucl. Tracks. Radiat. Meas.* **21**, PP. 507-511.
- [<sup>lxxxix</sup>] E. Dartyge, J.P. Duraud, Y. Langevin, M. Maurette, 1981, "New model of nuclear particle tracks in dielectric minerals", *Phyc. Rev.* **B23**, PP. 5213-5229.
- [<sup>lxxxix</sup>] F. Villa, M. Grivet, M. Rebetz, C. Dubois, A. Chambaudet, 2000, "Damage morphology of Kr ion tracks in apatite: Dependence on thermal annealing", *Nucl. Instr. Meth.* **B168**, PP. 72-77.
- [<sup>xc</sup>] L.M. Wang, M. Cameron, W.J. Weber, K.D. Crowley, R.C. Ewing, 1994, "In situ TEM observation of radiation induced amorphization of crystals with apatite structure", PP. 243-249.
- [<sup>xcii</sup>] W.J. Weber, L.M. Wang, 1993, *Mater. Res. Sym. Proc.* **279**.
- [<sup>xciii</sup>] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1997, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **B132**, PP. 447-451.
- [<sup>xciii</sup>] S. Soulet, 2000, "Etude des effets d'auto-irradiation dans des matériaux à structure apatitique", *Thèse de l'Université d'Orsay*, PP. 143.
- [<sup>xciv</sup>] A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, 1996, *MRS Proceedings* **439**.
- [<sup>xcv</sup>] A. Meldrum, L.A. Boatner, R.C. Ewing, 1998, *J. Mater. Res.* **12**, N°7, PP.1816-1827.
- [<sup>xcvi</sup>] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1997, *Applied Geochemistry* **13**, N°6, PP. 707-714.
- [<sup>xcvii</sup>] S. Ouchani, 1997, "Etude par faisceaux d'ions des effets de la désintégration alpha sur la fluoroapatite : implications pour le stockage des déchets nucléaires", *Thèse de l'Université d'Orsay*.
- [<sup>xcviii</sup>] G.J. Thomas, W. Bauer, 1973, *Rad Effects* **17**, PP. 221-234.
- [<sup>xcix</sup>] P.K. Zeitler, A.L. Herczeg, I. McDougall and M. Honda, 1987, "U-Th-He dating of apatite: A potential thermochronometer", *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, PP. 2865-2868.
- [<sup>c</sup>] H. J. Lippolt, M. Leitz, R. S. Wernicke and B. Hagedorn, 1994, "(Uranium + thorium)/helium dating of apatite: experience with samples from different geochemical environments", *Chem. Geol. Isotope* **112**, PP. 179-191.
- [<sup>ci</sup>] S. Ouchani, J.C. Dran, J. Chaumont, 1998, "Exfoliation and diffusion following helium ion implantation in fluoroapatite: implications for radiochronology and radioactive waste disposal", *Appl. Geochem.* **13**, PP. 707-714.
- [<sup>cii</sup>] T.A. Paul, P.G. Fitzgerald, 1992, "Transmission electron microscopic investigation of fission tracks in fluoroapatite", *Amer. Mineral.* **77**, PP.336-344
- [<sup>ciii</sup>] J. Protas, 1999, "Diffraction des rayonnements", *Ed. Dunod*.
- [<sup>civ</sup>] H.M. Rietveld, 1967, *Acta Cryst.* **22**, PP. 151.
- [<sup>cv</sup>] H.M. Rietveld, 1969, *J. Appl. Cryst.* **2**, PP. 65.
- [<sup>cvi</sup>] A. Le Bail, H. Duray, J.L. Fourquet, 1988, *Mat. Res., Bull* **23**, PP.447-452.

- 
- D. Chateigner, L. Lutterotti, T. Hansen, 1998, "ILL Highlights 1997", PP. 28-29.
- L. Lutterotti, S.
- H. Bethe, 1930, *A. Ann. Phys.* **5**, PP.325.
- R.D. Evans, 1958, "The Atomic Nucleus", *McGraw-Hill, New York*.
- ] A. H. Wapstra, N. B. Gove, 1971, "The 1971 Atomic Mass Evaluation. Part 1 : Atomic Mass Table", *Nucl. Data Tables* **9**, PP. 267.
- ] A. H. Wapstra, N. B. Gove, 1972, "The 1971 Atomic Mass Evaluation. Part 5 : Nuclear-Reaction Q-Values". *Nucl. Data Tables* **11**, PP. 127.
- M. Lefort, 1966, "La Chimie Nucléaire", *Ed. Dunod*.
- L. Valentin, 1975, "Noyaux et Particules", *Hermann*.
- [G. Amsel, D. Samuel, 1967, *Analytical Chemistry* **39** (14), PP. 1689.
- [<sup>cxxvi</sup>] E.J. Young, A.T. Myers, E.L. Munson, N.M. Cowklin, 1969, "Mineralogy and geochemistry of fluoroapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico.", *U.S. Geol. Survey Prof. Paper*, PP. 84-93.
- [<sup>cxxvii</sup>] F. Villa, 1997, "Etude de l'évolution structurale des traces latentes dans l'apatite au cours d'un recuit thermique. Mise en oeuvre d'une simulation de la révélation chimique", *Thèse de l'Université de Franche-Comté*, PP. 266.
- [<sup>cxxviii</sup>] L. Boyer, 1998, "Synthèses et caractérisations d'apatites phospho-silicatées aux terres rares : Application au nucléaire", PP. 190.
- [<sup>cxxix</sup>] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, 1990, "The actinides Elements (Z=90-103). Chemistry of the Elements", *Ed. Pergamon Press*, PP.1450-1486.
- [<sup>cxxx</sup>] G.T. Seaborg, 1993, "Overview of the actinide and Lanthanide (the f) Elements", *Radiochimica Acta* **61**, PP.115-122.
- [<sup>cxxxi</sup>] F. Villa, M. Grivet, M. Rebetz, C. Dubois, A. Chambaudet, 1999, "Damage morphology of Kr ion tracks in apatite: dependence on dE/dx", *Radiation Measurements* **31**, PP. 65-70.
- [<sup>cxxxii</sup>] J. P. Biersack, L.G. Haggmark, 1980, "A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets". *Nucl. Instr. and Meth.* **174**, PP. 18.
- [<sup>cxxxiii</sup>] Toulemonde, 2004, *Communication personnelle*.
- [<sup>cxxxiv</sup>] R.A. Young, P.E. Mackie, R.B. von Dreele, 1977, "Application of the Pattern-Fitting Structure-Refinement Method to X-ray Powder Diffractometer Patterns", *J. App. Cryst.* **10**, PP. 262-269.
- [<sup>cxxxv</sup>] W.T. Lee, M.T. Dove, E.K.H. Salje, 2000, "Surface relaxations in hydroxyapatite", *J.Phys : Condens. Matter* **12**, PP. 9829-9841.
- [<sup>cxxxvi</sup>] HJ. Matzke, L.M. Wang, 1996, "High-resolution transmission electron microscopy of ion irradiated uranium oxide", *J. Nucl. Mater.* **231**, PP. 155-158.
- [<sup>cxxxvii</sup>] J. M. Costantini, F. Ravel, F. Brisard, M. Caput, C. Cluzeau, 1993, "Structural modifications of yttrium iron garnet after high-energy heavy ion irradiations", *Nucl. Inst. Meth.* **B 80-81**, PP. 1249-1254.
- [<sup>cxxxviii</sup>] T. A. Paul, P. G. Fitzgerald, 1992, "Transmission microscopic investigation of fission tracks in fluorapatite", *American Mineralogist* **77**, PP. 336-344.
- [<sup>cxxxix</sup>] C. Meegoda, C.E. Bonner, G. Loutts, S. Stefanos, G.E. Miller, 1999, "Raman spectroscopic study of barium fluoroapatite", *Journal of luminescence* **81**, PP. 101-109.
- [<sup>cxxx</sup>] W. Griffith, 1969, *Nature (Landon)* **224**, PP. 264.
- [<sup>cxxxii</sup>] L. Kravitz, J. Kingsley, E. Elkin, 1968, "Raman and Infrared Studies of Coupled (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> Vibrations", *J. Chem. Phys* **49**, PP. 4600.
- [<sup>cxxxiii</sup>] F. Villa, M. Grivet, M. Rebetz, C. Dubois, A. Chambaudet, 1999, "Damage morphology of Kr ion tracks in apatite: dependence on dE/dx", *Radiation Measurements* **31**, PP. 65-70.
- [<sup>cxxxiiii</sup>] R. Tisserand, M. Rebetz, M. Grivet, S. Bouffard, A. Benyagoub, F. Levesque, J. Carpéna, 2004, "Comparative amorphization quantification of two apatitic materials irradiated with heavy ions using XRD and RBS results," *Nucl. Instr. Meth.* **B 215**, PP. 129-136.

