

**République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche  
Scientifique**

**Université Ferhat Abbas - Sétif  
Faculté des Sciences  
Département de Physique**

**THESE**

présentée par  
**IZERROUKEN Mahmoud**

Pour obtenir le diplôme de  
**DOCTORAT en Sciences**  
Spécialité : Physique

**EFFETS D'IRRADIATION NEUTRONIQUE ET IONS  
LOURDS RAPIDES SUR LES PROPRIETES OPTIQUES ET  
DIMENSIONNELLES DU  $Y_3Al_5O_{12}$  ET DE LA ZIRCON  
STABILISEE A L'YTTRIUM**

Soutenue publiquement le : 15 octobre 2007  
Devant la commission d'examen :

|                       |                        |  |
|-----------------------|------------------------|--|
| <b>Président :</b>    | <b>M. Maamache</b>     | <b>Professeur (UFA Sétif)</b>            |
| <b>Rapporteur 1 :</b> | <b>A. Meftah</b>       | <b>Professeur (Université de Skikda)</b> |
| <b>Rapporteur 2 :</b> | <b>M. Nekkab</b>       | <b>Professeur (UFA Sétif)</b>            |
| <b>Examineurs :</b>   | <b>N. Bendjaballah</b> | <b>Professeur (USTHB)</b>                |
|                       | <b>A. C. CHami</b>     | <b>Professeur (USTHB)</b>                |
|                       | <b>Y. Boucheffa</b>    | <b>Professeur (EMP)</b>                  |

## ملخص

### تأثير الأيونات الثقيلة السريعة و النيوترونات على خصائص ضوئية و حجمية $Y_3Al_5O_{12}$ و اكسيد الزركونيوم المثبت بالأتريوم

عملنا هذا يتعلق بدرس من الناحية الأساسية التشوهات الناتجة عن شع بالأيونات الثقيلة السريعة و النيوترونات  $Y_3Al_5O_{12}$  و اكسيد الزركونيوم المثبت بالأتريوم المعترين من احدى المترشحين للاستعمال في صناعة المصفوفات الساكنة لتحويل و حرق الفضلات النووية في المفاعل. بلورات  $Y_3Al_5O_{12}$  المصنوعة من قبل الشركة CRISMATEC أشعت بواسطة الأيونات الثقيلة باستعمال المسرع GANIL في مدينة كان بفرنسا في المجال المحصور بين 6 keV/nm و 31 keV/nm من ضياع الطاقة الالكترونية. أكسيد الزركونيوم المثبت بالأتريوم المنج في المختبر باستعمال الطريقة كلسنه بتفاعل قد أشعت بالنيوترونات في المفاعل النووي نور، الجزائر. التشوهات الناتجة في هذه المواد قد حللوا بواسطة قياسات بصرية (امتصاص الضوء، انبعث الضوء)، انحراف أشعة X و قياسات الانتفاخ. النتائج التجريبية توضح أن الأخطاء النقطية الناتجة عن شع بالأيونات الثقيلة و النيوترونات هم مراكز ملونة من نفس الطبيعة و توضح كذلك وجود عتة ضياع الطاقة مقدرة ب  $(12 \pm 3)$  keV/nm لظهور الأخطاء المسولة على الامتصاص عند 380 nm. الانتفاخ الناتج في هذه المادة بعد شعها بلايونات الثقيلة يعود خصوصا الى الأثر لا متبلر ذات نصف قطر يتراوح بين 4 nm و 12 nm. الأخطاء النقطية الناتجة عن الأيونات الثقيلة ذات الضياع الطاقة  $(dE/dx)_e > 15$  keV/nm لا تساهم بشكل مهم في الانتفاخ. التحاليل بانحراف أشعة X لن تدل على أي تغيير في البنية ولا في المكونات أكسيد الزركونيوم المثبت بالأتريوم بعد شعها بانيوترونات، هذا ما يدل على مقاومة هذه المادة لنيوترونات المفاعل.

## ABSTRACT

### Neutron and swift heavy ions effects on optical and dimensionales properties of $Y_3Al_5O_{12}$ and yttria stabilised zirconia

The Present work is devoted to study in fundamental view, the induced damage by heavy ions and neutrons in  $Y_3Al_5O_{12}$  and yttria stabilised zirconia considered as susceptible candidates to produce inert matice fuel for actinides transmutations. Single crystals of  $Y_3Al_5O_{12}$  purchased from Crismatec, have been irradiated with heavy ions using the GANIL accelerator in Caen France, in an electronic stopping power ranging from 6 to 31 keV/nm. Yttria stabilized zirconia, elaborated at the laboratory using reactive calcinations method, is irradiated at NUR research reactor, Draria, Algeria. The damage induced in these materials is investigated by means of optical absorption, X-ray diffraction and profilometry techniques. The experimental results indicate that single defects creation under neutrons irradiation and color centers induced by heavy ions in  $Y_3Al_5O_{12}$  are of the same nature and indicate the existence of an electronic stopping power threshold of  $12 \pm 3$  keV/nm for defect creation responsible of the absorption at 380 nm. The swelling observed in this material irradiated with heavy ions is principally attributed to the amorphous track with radius ranging from 4 to 12 nm. For heavy ions with mean electronic stopping power larger than 15 keV/nm, the contribution of color centers to swelling is insignificant. X ray diffraction analysis of yttria stabilized zirconia irradiated at lower neutrons fluences, show that structure, grain size, and lattice parameter did not change significantly, confirming the radiation resistance of this material to reactor neutrons irradiations.

## RESUME

### Effets d'irradiation neutronique et ions lourds rapides sur les propriétés optiques et dimensionnelles du $Y_3Al_5O_{12}$ et de la zircone stabilisée à l'yttrium

Notre travail a consisté à étudier, de point de vue fondamental, l'endommagement induit par irradiation aux ions lourds et aux neutrons dans le grenat d'yttrium  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) et la zircone stabilisée, considérés comme candidats susceptibles d'être utilisés dans la fabrication de matrices inertes pour la transmutation des actinides et l'incinération des déchets nucléaires en réacteur. Des monocristaux de  $Y_3Al_5O_{12}$  ont été irradiés aux ions lourds rapides en France auprès de l'accélérateur GANIL de Caen dans la gamme de perte d'énergie électronique variant entre 6 et 31keV/nm. Des échantillons de la zircone stabilisée à l'yttrium, élaborés au laboratoire par la méthode de calcination réactive, ont été irradiés aux neutrons en Algérie dans le réacteur de recherche NUR de Draria. Les dommages induits dans ces matériaux sont analysés par la spectrométrie UV-visible, la luminescence, la diffraction X et la profilométrie de surface. Les résultats expérimentaux indiquent que les défauts ponctuels induits dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  par irradiation aux ions lourds et aux neutrons sont des centres colorés de même nature et indiquent l'existence d'un seuil de création de défauts de  $12 \pm 3$  keV/nm responsables de l'absorption à 380 nm. Le gonflement observé, dans ce matériau irradié aux ions lourds rapides, est attribué principalement à la création de traces amorphes de rayons variant entre 4 et 12 nm. La contribution des défauts ponctuels, induits par les ions lourds de perte d'énergie électronique  $(dE/dx)_e > 15$  keV/nm, au gonflement est insignifiante. L'analyse par diffraction X de la zircone stabilisée irradiée aux neutrons à de faibles fluences n'a révélé aucun effet sur la structure et la taille des grains et confirme ainsi la résistance de ce matériau aux neutrons du réacteur.

A la mémoire de mon père,

*Ksenas lehwaygis sqecrend ula daglimis*

*Hetman felas ayen urneli istenyat sufusis*

*Amyeqjen zedmend felas gezrent*

*Acema urtidejin dyes urteeqilen lwaldinis*

*Achal damesavrid ideedan felas*

*Ak wten dyes jand laternsen gudmis*

*Udmis uyal d lemri*

*Witalen adizer amanis dyes fizuran qelxen laslis*

*MAMUD UZERUQ*

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Meftah Ali, mon directeur de thèse qui est à l'origine de ce travail. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Nekkab Mohamed pour avoir accepté de co-encadrer ce travail. Je lui suis très reconnaissant pour tous les efforts qu'il a fournis afin de m'aider dans la rédaction de ce manuscrit.

Je remercie également Monsieur Maamache Mustapha qui a présidé mon Jury de thèse.

J'exprime tous mes remerciements à Monsieur Bendjabellah Nourddine pour avoir accepté de faire partie de mon Jury. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour ses conseils et ses encouragements.

J'exprime tous mes remerciements à Monsieur Chami Ahmed Chafik pour avoir accepté de faire partie de mon Jury et pour ses remarques très pertinentes concernant la rédaction de ce travail

Je voudrais remercier également Monsieur Boucheffa Youcef qui malgré son emploi du temps chargé, a accepté de faire partie de mon Jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Toulemonde Marcel pour avoir mis à notre disposition les échantillons  $Y_3Al_5O_{12}$  monocristallin et pour les différentes discussions très fructueuses que j'ai eues avec lui.

Je remercie chaleureusement le Professeur Kerdjoudj Hassen pour l'aide et les conseils très utiles qu'il m'a apportés dans la réalisation de ce travail.

Je remercie particulièrement les responsables de l'Unité d'Enseignement et de Recherche en Chimie Appliquée de l'Ecole Militaire Polytechnique pour avoir mis à notre disposition les moyens nécessaires pour l'élaboration de la zircone stabilisée à l'yttrium

Je remercie aussi tous mes collègues qui ont participé à la réalisation de ce travail :

- Toutes l'équipe du réacteur NUR pour les irradiations aux neutrons
- Souami Nassim pour les analyses par microscopie électronique à balayage.
- Kadouma Mourad, Hammacha Abdenour et Sari Ali pour les mesures de diffraction X.
- Kadri Brahim et Salhi Chadli pour les mesures de l'absorption optique UV-Visible
- Guerbous Lakhdar pour les mesures de photoluminescence.

J'adresse mes vifs remerciements aux membres du laboratoire *LRPCSI* de l'Université de Skikda pour l'accueil chaleureux particulièrement Chetah Hicham et Kebir Abdenour pour les mesures de profilométrie de surface.

Je remercie aussi tous les membres du CRND qu'ils soient du corps des chercheurs des techniciens ou de l'administration.

Je ne peux clore cette page de remerciement sans exprimer mon affection à mon épouse Rania et à mes enfants Hichem, Amine, Amazigh et Tarek qui ont été très compréhensifs me permettant ainsi de mener ce travail dans les meilleures conditions. Je leur en suis fortement reconnaissant.

## SOMMAIRE

|  |    |
|--|----|
| <b>INTRODUCTION</b> .....  | 9  |
| <b><u>CHAPITRE I : DOMMAGES INDUITS PAR IRRADIATION</u></b>  |    |
| I.1. Interaction des rayonnements avec la matière.....   | 11 |
| I.1.1. Interaction des rayonnements $\beta$ et $\gamma$ avec la matière .....  | 11 |
| I.1.2. Interaction d'ions lourds avec la matière.....  | 12 |
| I.1.2.a. Collisions élastiques.....  | 12 |
| I.1.2.b. Collisions inélastiques.....  | 13 |
| I.1.3. Parcours de l'ion.....  | 14 |
| I.2. Mécanismes d'endommagement.....   | 14 |
| I.2.1. Production de défauts par déplacement d'atomes (collisions nucléaires).....   | 16 |
| I.2.1.1. Cas particulier des neutrons.....   | 18 |
| I.2.1.1. a. Réaction de capture .....  | 18 |
| I.2.1.1. b. Réaction nucléaire.....  | 18 |
| I.2.1.1. c. Collisions élastiques et inélastiques.....   | 18 |
| I.2.2. Endommagement induit par une excitation électronique.....   | 19 |
| I.2.2.1. Le modèle de la pointe thermique.....   | 20 |
| I.2.2.2. Le modèle de l'explosion ionique.....   | 22 |
| <b><u>CHAPITRE II : ETAT DE CONNAISSANCES SUR LES MODIFICATIONS INDUITES PAR IRRADIATION DANS LE <math>Y_3Al_5O_{12}</math> ET LA ZIRCONE STABILISEE</u></b> |    |
| II.1. Le grenat d'aluminium $Y_3Al_5O_{12}$ .....  | 24 |
| II.1.1. Structure du $Y_3Al_5O_{12}$ .....   | 25 |
| II.1.2. Effet d'irradiation sur les propriétés de $Y_3Al_5O_{12}$ .....  | 28 |
| II.2. La zirconne stabilisée .....   | 30 |
| II.2.1. Effet d'irradiation sur les propriétés de la zirconne stabilisée à l'yttrium...  | 30 |
| II.3. L'irradiation.....   | 30 |
| II.3.1. Irradiation auprès du GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, France).....   | 30 |
| II.3.2. Irradiation auprès du réacteur de recherche NUR.....   | 33 |

|  |    |
|--|----|
| <b><u>CHAPITRE III : TECHNIQUES D'ANALYSE</u></b>  |    |
| III.1. La méthode d'imagerie .....   | 36 |
| III.2. Les techniques d'analyse utilisant les faisceaux d'ions .....                                     | 36 |
| III.3. Les méthode de diffraction .....  | 36 |
| III.4. Les mesures optiques.....   | 39 |
| III.4.1. Centres colorés .....   | 39 |
| III.4.2. Absorption optique et luminescence .....  | 40 |
| III.4.3. Accumulation de centres colorés sur les défauts présents avant irradiation .....                | 44 |
| III.4.4. Accumulation de centres colorés sur les défauts produits par irradiation .....                  | 45 |
| III.5. Profilométrie de surface .....  | 46 |
| III.5.1. Procédure de l'irradiation de l'échantillon pour la mesure du gonflement                        | 46 |
| III.5.2. Principe de la mesure du gonflement .....   | 47 |
| <b><u>CHAPITRE IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX</u></b>  |    |
| IV.1. Dommages induits par irradiation des ions lourds rapides et neutrons dans le $Y_3Al_5O_{12}$ ..... | 50 |
| IV.1.1. Les mesure optiques.....   | 50 |
| IV.1.1.1. Absorption optique du $Y_3Al_5O_{12}$ irradié dans le réacteur.....                            | 50 |
| IV.1.1.2. Influence du traitement thermique (recuit).....  | 54 |
| IV.1.1.3. Absorption optique du $Y_3Al_5O_{12}$ irradié aux ions   | 56 |
| IV.1.1.3.1. Variation de l'absorption en fonction de la fluence.....                                     | 56 |
| IV.1.1.3.2. Variation de l'absorption en fonction de la perte d'énergie.....                             | 63 |
| IV.1.2. Les mesures par diffraction X.....   | 67 |
| IV.1.2.1. Les mesures de DRX du $Y_3Al_5O_{12}$ irradié dans un réacteur.....                            | 67 |
| IV.1.2.2. Les mesures de DRX du $Y_3Al_5O_{12}$ irradié aux ions .....                                   | 68 |
| IV.1.3. Les mesures de profilométrie de surface.....   | 73 |
| IV.2. Dommages induits par irradiation des neutrons dans la zircone stabilisée à l'yttrium .....         | 77 |

|   |     |
|---|-----|
| IV.2.1. Préparation de la zircone stabilisée .....  | 77  |
| IV.2.1.1. Caractérisation de la zircone stabilisée à l'yttrium élaborée.....                        | 78  |
| IV.2.1.1.1. Diffraction X.....  | 78  |
| IV.2.1.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....  | 80  |
| IV.2.2. Caractérisation de la zircone stabilisée à l'yttrium après irradiation<br>aux neutrons..... | 83  |
| IV.2.2.1. Diffraction X   |     |
| <b><u>CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSION</u></b>   |     |
| V.1. Discussion des résultats obtenus dans le $Y_3Al_5O_{12}$ .....                                 | 86  |
| V.1.1. Les mesures optiques .....   | 86  |
| V.1.2 La diffraction de rayons X et la profilométrie de surface .....                               | 88  |
| V.2. Les sections efficaces d'endommagement .....   | 88  |
| V.3. Discussion des résultats obtenus dans la zircone stabilisée .....                              | 94  |
| V.4. Comparaison avec d'autres résultats .....  | 94  |
| CONCLUSION.....   | 95  |
| ANNEXE A.....   | 97  |
| ANNEXE B.....   | 99  |
| Références bibliographiques.....  | 104 |

## INTRODUCTION

Les céramiques sont essentiellement des oxydes. Les éléments qui entrent dans leurs compositions sont liés entre eux par des liaisons fortes, covalentes ou ioniques et forment des composés hétérogènes (réseaux d'anions et de cations). Les cations sont des éléments métalliques qui cèdent leurs électrons périphériques aux anions dans la majorité des cas à l'oxygène.

Les céramiques ont en général une température de fusion élevée (3000°C) et conservent des propriétés mécaniques acceptables à des températures considérables. Elles réagissent peu aux effets de l'environnement et possèdent une inertie chimique importante dans de nombreux milieux.

En raison de ces propriétés particulières et intéressantes, les céramiques sont utilisées dans de nombreux secteurs notamment l'industrie nucléaire. Durant ces dernières années, des projets de recherche et de développement sont entamés dans plusieurs pays dans le but de produire des systèmes de matrices inertes à base de céramiques pour le confinement et le stockage d'éléments radioactifs produits dans les réacteurs nucléaires. Les céramiques sont destinées également à être utilisées dans les réacteurs à fusion où seront notamment exploitées leurs propriétés isolantes. En effet, ces céramiques y subiront des irradiations intenses de particules  $\alpha$ , de neutrons rapides et de particules ionisantes à de très fortes doses et par conséquent seront sujettes à la modification d'un certain nombre de leurs caractéristiques, notamment leurs propriétés isolantes, dimensionnelles, optiques et mécaniques. Il est donc nécessaire de connaître les mécanismes de formation des dommages ainsi que les effets induits par chaque type de particules. Parmi les matériaux les plus étudiés, nous citerons les céramiques stabilisées telles que  $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$ ,  $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ,  $CeO_2$ , et les autres céramiques telles que  $ZrSiO_4$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $MgO$ ,  $MgAl_2O_4$ ,  $CaTiO_3$ ,  $Gd_2Ti_2O_7$  et  $Gd_2Zr_2O_7$ .

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude de l'endommagement induit dans les céramiques isolantes par irradiation aux ions lourds rapides et aux neutrons d'un réacteur. A cet effet, le grenat d'aluminium  $Y_3Al_5O_{12}$  connu sous le nom de YAG et la zircone stabilisée sont les matériaux auxquels nous nous sommes intéressés.

Le premier chapitre de cette thèse présente le processus d'interaction des différents types de radiations  $\gamma$ ,  $\beta$ , particules chargées et neutrons avec la matière et les différents modèles de formation de dommages. Le deuxième chapitre est consacré à la description des caractéristiques du grenat  $Y_3Al_5O_{12}$  monocristallin et de la zircone stabilisée à l'yttrium ainsi que les raisons et intérêts ayant motivé leurs choix pour cette étude. Les différentes techniques

d'analyse utilisées pour la caractérisation des dommages induits dans les solides par irradiation sont exposées dans le troisième chapitre. Les résultats obtenus et la discussion sont donnés dans les chapitres quatre et cinq.

## **CHAPITRE I : DOMMAGES INDUITS PAR IRRADIATION**

---

Lors de l'irradiation d'un matériau par un rayonnement énergétique, des dommages très intenses sont produits dans le matériau. Ceci conduit à la dégradation de ce dernier où des changements de propriétés optiques, mécaniques et physiques peuvent avoir lieu [DAM93, MEF94, WAL98, ASS98, TRA00]. Dans ce qui suit, nous décrirons les dommages induits par différents types de rayonnements.

### **I.1. Interaction des rayonnements avec la matière**

#### **I.1.1. Interaction des rayonnements $\beta$ et $\gamma$**

L'interaction des rayonnements gamma avec la matière se fait essentiellement par effet photo-électrique, effet Compton et production de paires. L'énergie des électrons Compton est donnée par l'expression I.1 :

$$T = h\nu \frac{1 - \cos \theta}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \quad (\text{I.1})$$

$h$  : la constante de Planck

$\nu$  : la fréquence du photon gamma émis

$\theta$  : l'angle de diffusion de l'électron

$$\alpha = \frac{h\nu}{m_0c^2}$$

L'interaction des électrons avec la matière s'effectue par ionisation et excitation. Si l'énergie des électrons est suffisamment élevée, des déplacements d'atomes peuvent se produire. L'énergie maximale transmise à un atome est donnée par :

$$T_{max} = \frac{2E}{Mc^2} (E + 2m_e c^2) \quad (\text{I.2})$$

$E$  : l'énergie de l'électron

$M$  : la masse de l'atome-cible

$m_e$  : la masse de l'électron

$c$  : la vitesse de la lumière

## I.1.2. Interaction d'ions lourds avec la matière

Le passage d'un ion à travers un milieu solide s'accompagne du ralentissement de l'ion et la perte de son énergie se produit essentiellement selon deux processus (collisions élastiques et inélastiques).

### I.1.2.a. Collisions élastiques

Ce processus de perte d'énergie est prépondérant pour des ions incidents de faible énergie ( $< 100$  keV/a). Dans ce cas, l'ion interagit directement avec le noyau de la cible et provoque son déplacement loin de son site, appelé PKA (Primary Knock-on Atome). Si l'énergie transférée au PKA est suffisamment élevée, d'autres déplacements secondaires, tertiaires et même d'ordre supérieur peuvent avoir lieu. On aura ainsi une cascade de déplacements d'atomes dans des zones très étroites de l'ordre du nanomètre.

La perte d'énergie dite nucléaire associée à ces déplacements est donnée par l'expression :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{nucl} = n \int_{T_m}^{T_M} T d\sigma(T, E_1) \quad (I.3)$$

où  $n$ ,  $T_m$  et  $T_M$  sont respectivement le nombre d'atomes du milieu, les énergies minimale et maximale transférées au noyau-cible. Les équations de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement lors de la diffusion élastique nous permettent de déduire l'énergie maximale transférée au noyau-cible :

$$T_M = 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1 \quad (I.4)$$

$d\sigma(T, E_1)$  est la section efficace de diffusion de Rutherford lors d'un transfert d'une énergie  $T$  au noyau-cible par un ion d'énergie  $E_1$ . Elle est donnée par l'expression [BIE80]:

$$d\sigma(T, E_1) = \pi \frac{m_1}{m_2} \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 E_1} \frac{dT}{T^2} \quad (I.5)$$

$m_1, Z_1, E_1$  : la masse, la charge et l'énergie de l'ion incident.

$m_2$  et  $Z_2$  : la masse et la charge du noyau-cible.

$\epsilon_0$  : la permittivité du vide

### I.1.2.b. Collisions inélastiques

Ce processus appelé également ralentissement électronique est le plus important dans le cas des ions rapides ( $> 0.1$  MeV/a). L'interaction s'effectue avec les électrons de la cible conduisant aux excitations et ionisations des atomes de la cible. La perte d'énergie dite électronique associée à ces effets est donnée par la formule de Bethe [BET30] :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec} = 2\pi(z_2 n_2) \frac{z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \ln\left(2 \frac{m_e v_1^2}{I}\right) \quad (I.6)$$

$z_2$ ,  $n_2$ ,  $v_1$ ,  $m_e$  et  $I$  sont respectivement la densité électronique de la cible, la vitesse de l'ion incident, la masse de l'électron et le potentiel d'ionisation. Tenant compte de l'effet relativiste, la formule s'écrit :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{elec} = 2\pi(z_2 n_2) \frac{z_1^2 e^4}{m_e v_1^2} \left[ \ln \frac{2m_e v_1^2}{I} - \ln(1 - \beta) - \beta^2 - \frac{C_k}{Z} \right] \quad (I.7)$$

Avec  $\beta = v_1/c$ .  $c$  est la vitesse de la lumière et  $C_k$  le facteur de correction pour la non participation de la couche K dans le processus de ralentissement.

La variation  $(dE/dx)$  en fonction de l'énergie passe par un maximum appelé pic de Bragg. Au fur et à mesure que l'ion incident de charge initiale  $Z_1 e$  avance dans le solide, sa vitesse diminue. Il échange des charges avec les atomes du milieu et devient de plus en plus neutre. Dans ce cas, la charge  $Z_1$  est remplacée par la charge effective  $Z_{eff}$  dépendant de la vitesse [HEC 56]. Elle est donnée par :

$$Z_{eff} = Z_1 \left[ 1 - \exp(-130 \beta / Z_1^{2/3}) \right] \quad (I.8)$$

A la fin de son parcours, l'ion ayant une énergie très faible interagit directement avec les noyaux de la cible et la perte d'énergie nucléaire devient de nouveau prépondérante. La figure I.1 montre la variation de la perte d'énergie électronique et nucléaire en fonction de l'énergie des ions incidents Pb dans le grenat  $Y_3Al_5O_{12}$ .

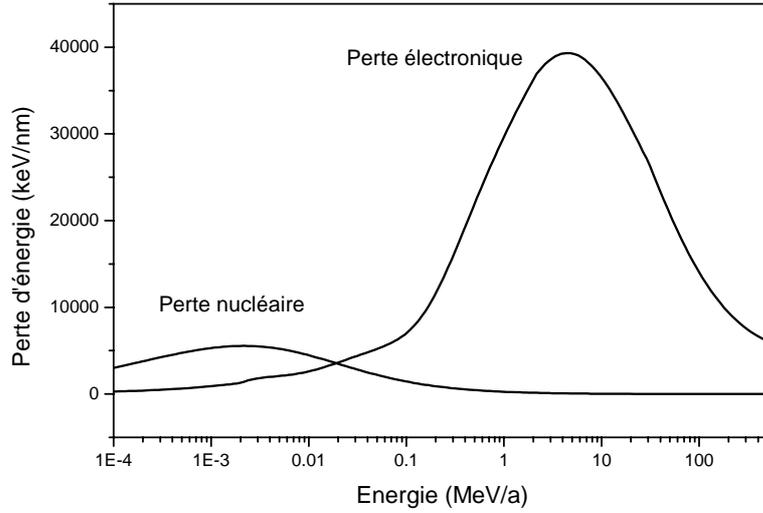


Figure I.1 : Perte d'énergie électronique et nucléaire pour des ions Pb dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  [ZIE85].

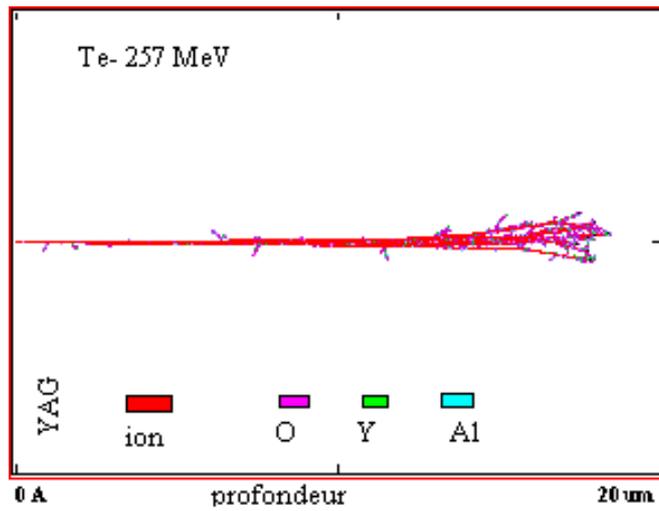
Nous avons également représenté sur la Figure I.2 (a) et (b) les cascades de déplacements induits dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  par les ions tellure (Te) d'énergie 257 MeV et des ions oxygène (O) d'énergie 220 keV obtenus par le code de calcul SRIM2003 [ZIE 85]. Nous constatons que les ions rapides n'effectuent des collisions élastiques avec les atomes de la cible qu'à la fin de leurs parcours où la perte d'énergie nucléaire est prépondérante.

Les électrons issus de l'ionisation (électrons secondaires) appelés aussi rayons  $\delta$  se déplacent dans une direction radiale par rapport à la trajectoire de l'ion incident. Pour les ions lourds, environ la moitié de l'énergie perdue est convertie en énergie cinétique des électrons (PAR 77). Kobetich et Katz ont calculé l'énergie déposée par ces derniers en fonction de la distance à partir du cœur du parcours de l'ion [KOB 68, PAR 77] :

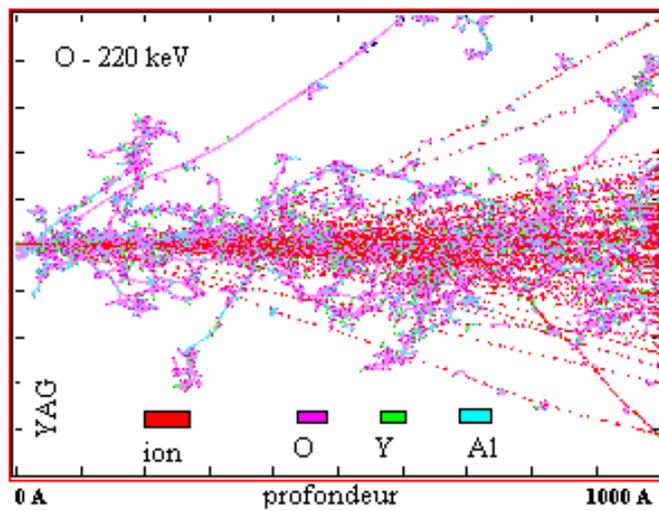
$$D(r) = a \frac{Z_{eff}}{\beta^2} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{R^2} \right) \frac{1}{r} \quad (I.9)$$

où  $R$  est le rayon maximal de la trace et  $a$  un paramètre dépendant du matériau traversé.

Faïn et collaborateurs [FAI74] ont fait également un calcul plus détaillé sur la distribution spatiale du dépôt d'énergie autour du parcours d'ions lourds. Deux particules de même perte d'énergie électronique mais de numéro atomique différent ne produisent pas les mêmes dommages. Ils ont attribué cette différence à la différence dans le dépôt d'énergie radiale des deux particules.



(a)



(b)

Figure I.2 : Cascades de déplacements d'atomes Y, Al et O induits dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  par (a) un ion de Tellure d'énergie 257 MeV et (b) un ion d'oxygène d'énergie 220 keV selon un calcul réalisé en utilisant SRIM2003 [ZIE85].

### I.1.3. Parcours de l'ion

Le parcours de l'ion dépend du matériau traversé et aussi de sa vitesse. Il est lié à la perte d'énergie comme le montre l'expression suivante dans le cas des trajectoires rectilignes:

$$R_p = \int_{E_0}^0 \left( \frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (\text{I.10})$$

Nous avons représenté, dans la figure I. 3, le parcours de divers ions dans le  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  calculé par le code SRIM2003 [ZIE85].

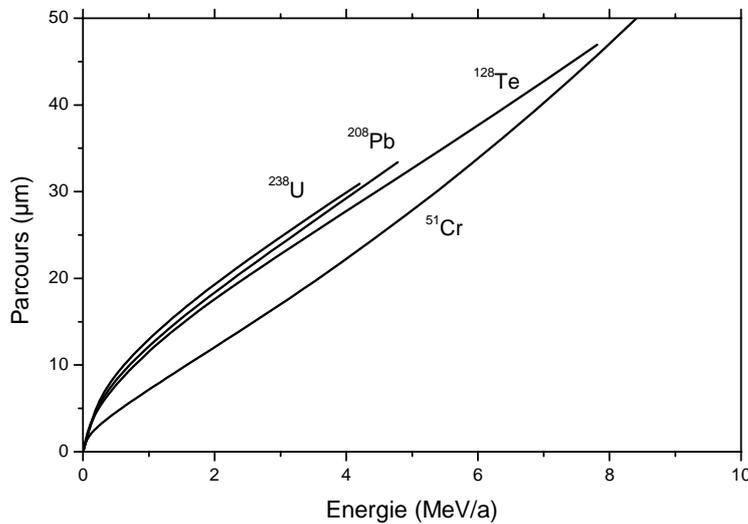


Figure I.3 : Parcours de divers ions dans le  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  [ZIE85].

## I.2. Mécanismes d'endommagement

Le passage d'une particule à travers un milieu engendre des défauts permanents appelés aussi traces latentes. Plusieurs approches et modèles ont été élaborés pour tenter de décrire et comprendre les phénomènes et les mécanismes responsables de la formation de ces traces.

### I.2.1. Production de défauts par déplacement d'atomes (collisions nucléaires)

Lorsque l'énergie transférée par collision au PKA est supérieure ou égale à une énergie  $E_d$  appelée *énergie seuil de déplacement*. L'atome-cible peut être déplacé vers une position interstitielle laissant derrière lui un site vacant (lacune). La paire lacune – interstice est appelée paire de Frenkel. Dans le cas où le PKA est énergétique ( $T \gg E_d$ ), une cascade de

déplacements se produit et engendre des milliers de paires de Frenkel stables. Le processus s'effectue rapidement pendant un temps de l'ordre de  $10^{-15}$ s. Le nombre moyen de défauts de Frenkel  $\nu_d$  produit par un PKA d'énergie  $T$  débutant au hasard dans toutes les directions du matériau a été estimé pour la première fois par Kinchin et Pease en 1955 [KIN55]. Il est donné par :

$$\nu_d = \frac{T}{2E_d} \quad (\text{I.11})$$

En tenant compte de la perte d'énergie électronique et du fait que les atomes en collision ne se comportent pas comme des sphères dures, l'expression (I.11) est remplacée par l'approximation dite de Norgett, Robinson et Torens « Approximation NRT » [NOR75] :

$$\nu_d = \begin{cases} 0.8 \frac{T}{E_d} & \text{Pour } T > 2.5 E_d \\ 1 & \text{Pour } E_d < T < 2.5 E_d \\ 0 & \text{Pour } T < E_d \end{cases} \quad (\text{I.12})$$

Le nombre de déplacements produits est utilisé pour le calcul du nombre de déplacements par atome « dpa » [GAR90].

Le dpa est défini comme [ASTM/E521-89(1989)] :

$$dpa = \int_{E_{min}}^{E_{max}} \int_{T_{min}}^{T_{max}} \int_0^t \nu_d(T) d\sigma(E, T) d\phi(E, t) dt \quad (\text{I.13})$$

où  $d\sigma$  est la section efficace différentielle pour produire un PKA avec une énergie cinétique comprise entre  $T$  et  $T + dT$ .

$d\phi$  : le flux de particules incidentes avec une énergie comprise entre  $E$  et  $E+dE$ .

$t$  : le temps d'irradiation

$E_{min}$  et  $E_{max}$  sont les énergies minimale et maximale du spectre en énergie des particules incidentes.

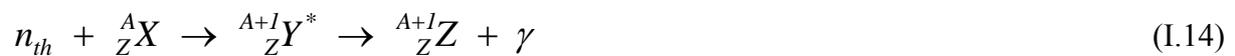
Le calcul de la section efficace de déplacement et de nombre de paires de Frenkel produites par irradiation est effectué par des codes de calcul tels que MARLOWE [ROB74] (pour l'irradiation aux neutrons) et SRIM [ZIE85] (pour l'irradiation aux ions).

### I.2.1.1. Cas particulier des neutrons

Dans un réacteur nucléaire, nous pouvons trouver un large spectre en énergie variant de la région thermique 0.025 eV jusqu'à 10 MeV. Les neutrons thermiques ayant une très faible énergie ne sont pas capables de produire directement des déplacements d'atomes de la cible. En effet, c'est par le biais des particules chargées énergétiques émises suite à une réaction nucléaire ou à une capture de neutrons thermiques que les défauts sont produits.

#### I.2.1.1. a. Réaction de capture radiative

Ce sont des réactions du type :



La conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement permettent de déduire l'énergie de recul  $T_Y$  du noyau après désintégration gamma :

$$T_Y = \frac{E_\gamma^2}{2m_Y c^2} \quad (I.15)$$

où  $E_\gamma$  l'énergie du photon émis.

#### I.2.1.1. b. Réaction nucléaire

Des réactions nucléaires telles que  $(n, p)$ ,  $(n, d)$ ,  $(n, fission)$  et  $(n, \alpha)$  peuvent avoir lieu entre un neutron thermique et un noyau de la cible. Les produits de ces réactions sont des particules chargées énergétiques qui perdent leur énergie selon les processus de ralentissement décrits précédemment.

#### I.2.1.1. c. Collisions élastiques et inélastiques

Les collisions élastiques des neutrons rapides ( $E_n > 0.1$  MeV) peuvent provoquer des déplacements d'atomes. L'énergie maximale de recul du noyau éjecté de son site (PKA) après une collision élastique est donnée par l'expression :

$$T_{max} = \frac{4A}{(A+1)^2} E_n \quad (I.16)$$

où  $A$  et  $E_n$  sont respectivement la masse du noyau de recul et l'énergie du neutron.

Dans le cas d'une collision inélastique, le noyau de recul est dans son état excité. Le noyau se désexcite alors par émission de rayons gamma qui, à leur tour, peuvent produire

d'autres noyaux de reculs. Par exemple l'énergie maximale  $T_{max}$  transférée à un noyau d'oxygène dans une matrice  $Y_3Al_5O_{12}$  par un neutron d'énergie 1 MeV est de l'ordre de 220 keV alors que l'énergie de déplacement  $E_d$  d'un atome d'oxygène est de 40 eV [UBI00]. Par conséquent, plusieurs cascades peuvent se produire par un seul neutron. Dans une irradiation aux neutrons, on parle de fluence, terme rattaché souvent au nombre de neutrons par centimètre carré et ayant une énergie donnée ou une énergie supérieure à une valeur donnée. Le taux de déplacements produits par les neutrons par collisions élastiques est :

$$n(E) = N\sigma_d(E)\phi(E) \quad (I.17)$$

$\sigma_d(E)$  : la section efficace de déplacement

$\phi(E)$  : le flux de neutrons d'énergie E

$N$  : densité atomique de la cible

La section efficace de déplacement, liée à  $\sigma(E,T)$ , la section efficace différentielle par unité d'énergie pour le transfert d'énergie  $T$  au PKA dans une collision élastique avec un neutron d'énergie  $E$ , est exprimée par :

$$\sigma_d(E) = \int_{2E_d}^{T_{max}(E)} \nu(T)\sigma(E,T)dT \quad (I.18)$$

Le nombre de déplacements par atome peut être calculé en utilisant la fraction :

$$dpa = \frac{n(E)}{N} \quad (I.19)$$

Connaissant la section efficace de déplacement des atomes d'oxygène, le nombre de dpa produits dans le grenat  $Y_3Al_5O_{12}$  par une fluence de  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  neutrons d'énergie supérieure à 1.2 MeV dans le sous-réseau d'oxygène est de  $\frac{n(E)}{N} = 0.0086$ .

### **I.2.2. Endommagement induit par une excitation électronique**

Un ion lourd rapide laisse le long de son parcours dans un isolant une zone fortement chargée suite aux multiples ionisations et excitation d'atomes induites par un dépôt d'énergie. Le processus de formation de traces est schématisé dans la figure I.4.

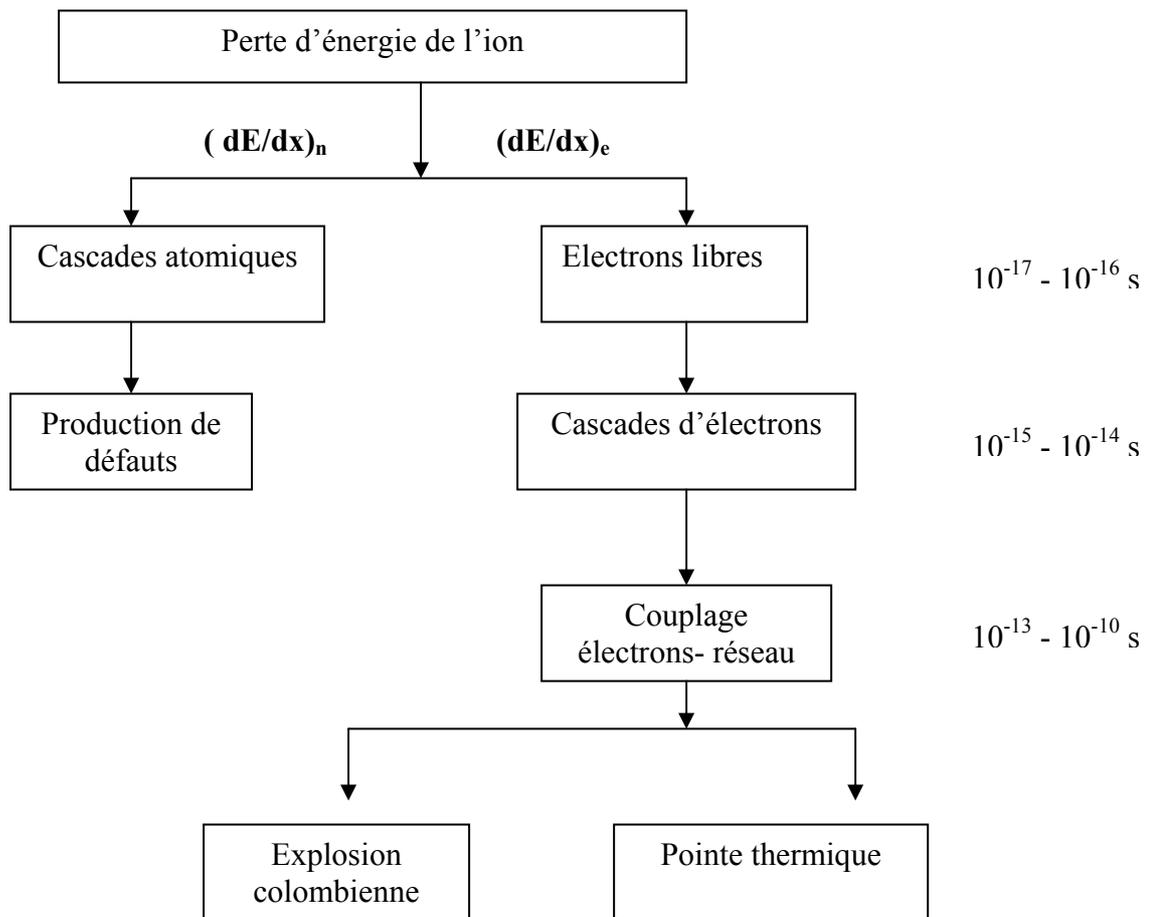


Figure I. 4 : Schéma montrant une série d'évènements se succédant après le dépôt d'énergie par un ion rapide qui mènent à la formation de la trace latente et le temps correspondant à chaque évènement.

Les événements qui se succèdent après interaction c'est à dire entre  $10^{-16} - 10^{-12}$  s sont très compliqués et restent encore mal connus. Deux modèles sont proposés pour expliquer le phénomène de dissipation d'énergie d'une part et le calcul du rayon de la zone endommagée d'autre part : la pointe thermique et l'explosion colombienne.

### I.2.2.1. Modèle de la pointe thermique

Ce modèle proposé par Desauer en 1923 [DES23] consiste à supposer que l'énergie de la particule incidente cédée aux électrons est convertie en grande partie en énergie thermique.

Ce modèle suppose aussi que l'énergie déposée sur les électrons se thermalise en un temps de l'ordre de  $10^{-15}$  s et que les électrons cèdent leur énergies aux atomes via l'interaction électron-phonon en un temps compris entre  $10^{-15}$  et  $10^{-13}$  s. L'élévation de température dépend des coefficients de diffusion de l'énergie sur les électrons et du temps d'interaction électron-phonons. Plus la valeur de ces paramètres est grande et plus l'énergie sera dissipée dans un volume étendu limitant ainsi l'élévation de la température. Le temps de relaxation de l'interaction électron-phonons étant petit, l'énergie des électrons excités est supposée être transmise rapidement au réseau cristallin provoquant un dégagement de chaleur.

L'élévation de la température et le refroidissement des systèmes électroniques et atomiques obéissent aux deux équations suivantes :

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[ k_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] + \frac{k_e(T_e)}{r} \frac{\partial T_e}{\partial r} - G(T_e - T) + A(r, t) \quad (I.20)$$

$$\rho C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[ k(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right] + \frac{k(T)}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + G(T_e - T) \quad (I.21)$$

$T_e$  : la température électronique en K

$T$  : la température du réseau en K

$C_e$  : la chaleur spécifique électronique en  $\text{j.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$

$C$  : la chaleur spécifique électronique du matériau  $\text{j.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$

$\rho$  : la masse volumique du matériau  $\text{g.cm}^{-3}$ .

$K_e$  : la conductivité thermique des électrons en  $\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

$K$  : conductivités thermiques du réseau en  $\text{W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

$G$  : constante de couplage électron-phonon  $\text{W.cm}^{-3}.\text{K}^{-1}$ .

$A(r, t)$  : énergie déposée par le faisceau à l'instant t dans un rayon r en  $\text{j.cm}^{-3}$ .

Dans les isolants, les charges électriques sont immobiles et il n'y a pas d'électrons libres hors de la région excitée. Dans les conditions de la quasi-neutralité, les électrons sont piégés par le champ coulombien et ne peuvent sortir de la région excitée. En revanche, ils peuvent transférer leur énergie aux autres électrons de la matrice par ionisation des atomes de la région excitée. Le processus cesse quand la température des électrons devient inférieure à la largeur de la bande interdite. En supposant que les électrons de la bande de conduction dans les

isolants ont le même comportement que ceux dans les métaux, le calcul simplifié de la pointe thermique en résolvant l'équation (I.19) est donné approximativement par l'expression :

$$G(T_e - T) = \frac{dE}{dx} \frac{1}{\tau} \frac{1}{4\pi\sigma^2} \left( \frac{r^2}{4\sigma^2} \right) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (\text{I.22})$$

où

$$\sigma^2 = \frac{R_d^2}{4} + D_e t \quad (\text{I.23})$$

$\tau$  : le temps de relaxation électron-atome

$D_e$  : la diffusivité thermique des électrons

$R_d$  : le rayon du cylindre dans lequel est déposé 66% de la distribution radiale initiale de l'énergie.

Le paramètre important de ce calcul est le paramètre d'expansion de l'énergie :

$$\lambda = \sqrt{D_e \tau} \quad (\text{I.24})$$

qui définit le rayon du cylindre dans lequel l'énergie déposée sur les électrons sera transmise aux atomes de la matrice. Plus  $D_e$  et  $\tau$  sont grands, plus l'énergie sera déposée sur un large volume et la température atteinte par le réseau sera moins élevée. Meftah et collaborateurs [MEF97] ont appliqué ce modèle pour estimer les rayons des traces formées dans le  $Y_3Al_5O_{12}$ .

### I.2.2.2. Le modèle d'explosion ionique

Ce modèle proposé par Fleisher en 1965 [FLE65] s'appuie sur le fait que le passage d'un ion lourd énergétique à travers la matière laisse dans son sillage une concentration très élevée d'ions positifs. La répulsion coulombienne mutuelle des ions peut amener ces ions dans des positions interstitielles. Des processus successifs conduisant à neutraliser des ions positifs suivis d'une relaxation du réseau laissent une région déformée. Pour que la trace se forme, il faut que la force électrostatique local par unité de surface (*la pression électrostatique*) soit supérieure à la force mécanique du matériau, soit [[FLE75] :

$$\frac{n^2 e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 a_0^4} > \frac{Y}{10} \quad (\text{I.25})$$

où

$n$  : le nombre d'électrons perdus par chaque atome

$\varepsilon$  : la constante diélectrique du milieu

$\varepsilon_0$  : la permittivité du vide

$a_0$  : la distance inter-atomique

$Y$  : le module de Young du matériau

Ou encore le critère suivant :

$$n^2 \succ \frac{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 a_0^4 Y}{10e^2} \quad (\text{I.26})$$

D'autres modèles ont été également proposés afin d'expliquer la formation de défauts notamment le *modèle excitonique*. Ce dernier proposé par Itoh en 1989 [ITO89] et affiné par la suite par l'auteur lui-même en 2001 [ITO01] est basé sur le fait que les seuils de création de traces latentes sont plus faibles dans les matériaux permettant l'apparition d'excitons auto-piégés. La forte concentration d'excitons auto-piégés entraîne des ruptures de liaisons et cause des dommages catastrophiques dans le réseau. Dans le cas des oxydes avec un gap de ( $E_g = 6$  à  $10$  eV), l'énergie de création de défauts excède la valeur du gap. Donc l'éventualité de création d'une paire de Frenkel, due à la recombinaison électron-trou, est exclue [LUS98].

## **CHAPITRE II : ETAT DE CONNAISSANCES SUR LES MODIFICATIONS INDUITES PAR IRRADIATION DANS LE $Y_3Al_5O_{12}$ ET LA ZIRCONNE STABILISEE**

Dans ce travail, le  $Y_3Al_5O_{12}$  et la zircone stabilisée font l'objet de l'étude des dommages induits par irradiation. Les monocristaux de  $Y_3Al_5O_{12}$  ont été irradiés par des neutrons et par différents types d'ions dans une grande gamme d'énergie et de fluences, alors que la zircone stabilisée a été irradiée au réacteur de neutrons avec une faible fluence.

### **II.1. Le grenat d'aluminium $Y_3Al_5O_{12}$**

Outre les différentes applications pour les lasers où il est très sollicité, le  $Y_3Al_5O_{12}$  est aussi un bon candidat pour la fabrication des matrices inertes pour le retraitement des déchets radioactifs et la transmutation d'éléments radioactifs de longue durée de vie [DEG99]. Le choix de ce matériau est motivé principalement par les différentes caractéristiques :

- Très résistant à la température utilisée dans des applications de hautes énergies,
- Propriétés mécaniques et chimique stables,
- Non biréfringent et disponible avec une grande homogénéité optique et une surface de très bonne qualité,
- Excellent matériau dans la fabrication de substrats et fenêtres optiques dans les domaines de fréquences UV-IR,
- Aucune absorption dans la gamme 2-3  $\mu m$ .

Les principaux paramètres de ce matériau sont résumés dans le tableau II.1.

Vue l'importance technologique de ce matériau, plusieurs techniques d'élaboration ont été mises au point pour produire un matériau  $Y_3Al_5O_{12}$  de bonne qualité [YAN98, LU02, FRA03].

Tableau II.1 : Propriétés de base du YAG

|                              |  |
|------------------------------|--|
| Structure du cristal         | Cubique  |
| Densité                      | 4.5 g/cm <sup>3</sup>                          |
| Bande de transmission        | 250-5000 nm                                    |
| Point de fusion              | 1970 °C  |
| Chaleur spécifique           | 0.59 W.s/g/K                                   |
| Conductivité thermique       | 14 W/m/K                                       |
| Résistance au choc thermique | 790 W/m  |
| Expansion thermique          | 6.9x10 <sup>-6</sup> /K                        |
| dn/dT, à 633nm               | 7.3x10 <sup>-6</sup> /K <sup>-1</sup>          |
| Mohs dureté                  | 8.5  |
| Indice de réfraction         | 1.8245 à 0.8μm, 1.8197 à 1.0μm, 1.8121 à 1.4μm |

### II.1.1. Structure du Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>

La structure cristalline du Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> est cubique dans le groupe d'espace  $O_h^{I0}$  ou Ia3d avec 160 atomes dans la cellule primitive cubique.

- L'ion Yttrium Y occupe les sites 24(c) et est lié à 08 atomes oxygène O,
- L'ion oxygène O occupe les sites 96(h),
- L'ion aluminium Al occupe deux sites différents :
  1. Al<sub>oct</sub> occupe 16(a) sites avec une symétrie octaédrique (C<sub>3i</sub>),
  2. Al<sub>tet</sub> occupe les sites 24(d) avec une symétrie tétraédrique (S<sub>A</sub>).

Chaque atome d'oxygène est membre de deux dodécaèdrons, un octaèdron et un tétraèdron. Les figures II.1 et II.2 montrent la structure du cristal selon la direction [001] et la position des différents ions dans le plan (001) respectivement.

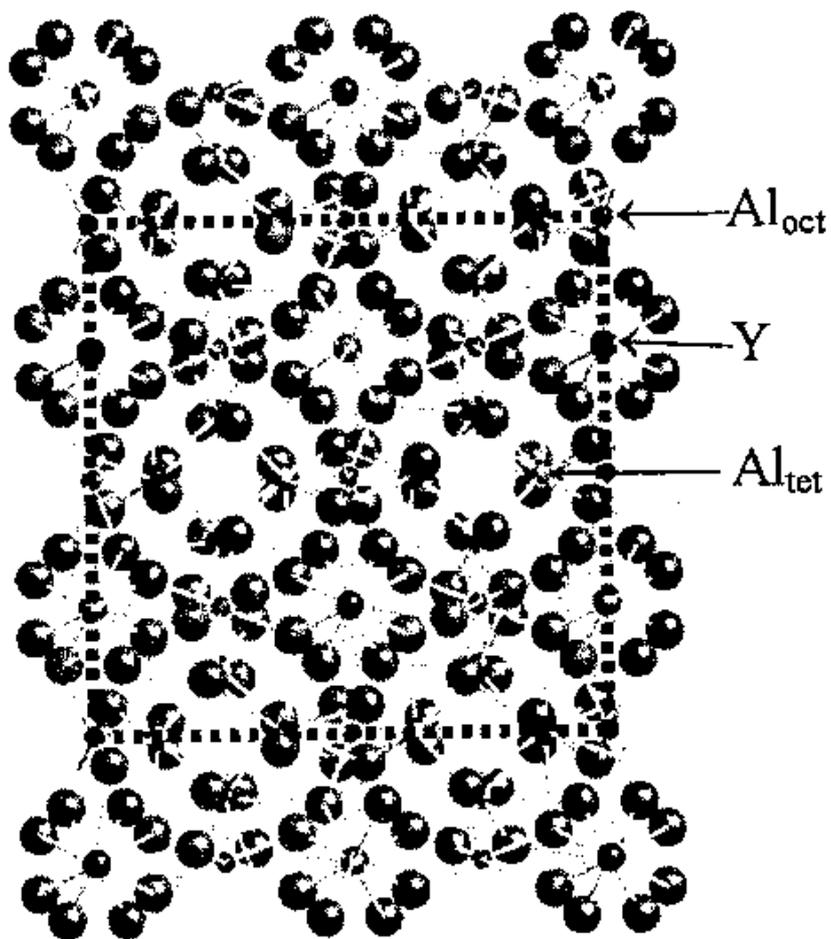


Figure II.1 : Structure cristalline du  $Y_3Al_5O_{12}$  selon la direction  $[001]$ . Les atomes d'oxygènes sont représentés par des ballons larges, l'Yttrium par des ballons intermédiaires et l'Aluminium par des petits ballons [YON99].

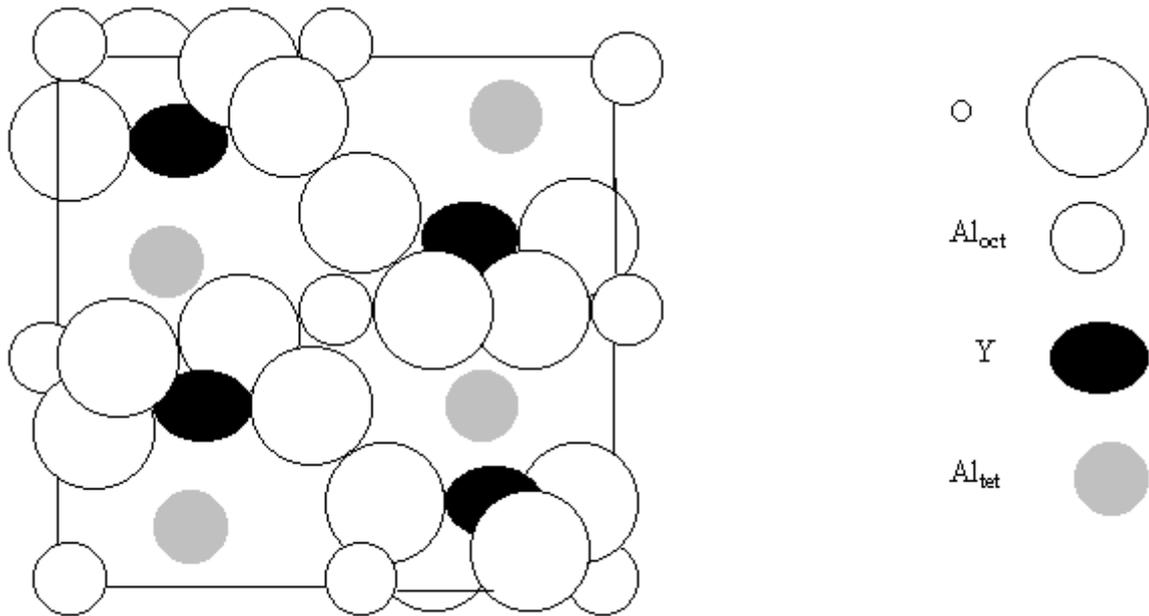


Figure II.2 : Configuration atomique dans le plan (001) contenant tous les cations [YON99].

La structure du  $Y_3Al_5O_{12}$  a été identifiée par plusieurs auteurs. Les résultats obtenus sont presque tous identiques [YOD50, CHE89]. La structure déterminée par Euler et Bruce donne un paramètre du réseau  $a$  de 12.00 Å [EUL65]. La phase de  $Y_3Al_5O_{12}$  est celle des systèmes  $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$ . On trouve toujours des phases comme impuretés notamment :

- YAP ( Orthorombique  $YAlO_3$ ),
- YAH ( Hexagonal  $YAlO_3$ ),
- YAM (Monoclinique  $Y_4Al_2O_9$ ).

La figure II.3 montre, à titre d'exemple, le spectre de diffraction X de  $Y_3Al_5O_{12}$  obtenu après un mélange de poudre manométrique de Y/Al/O.

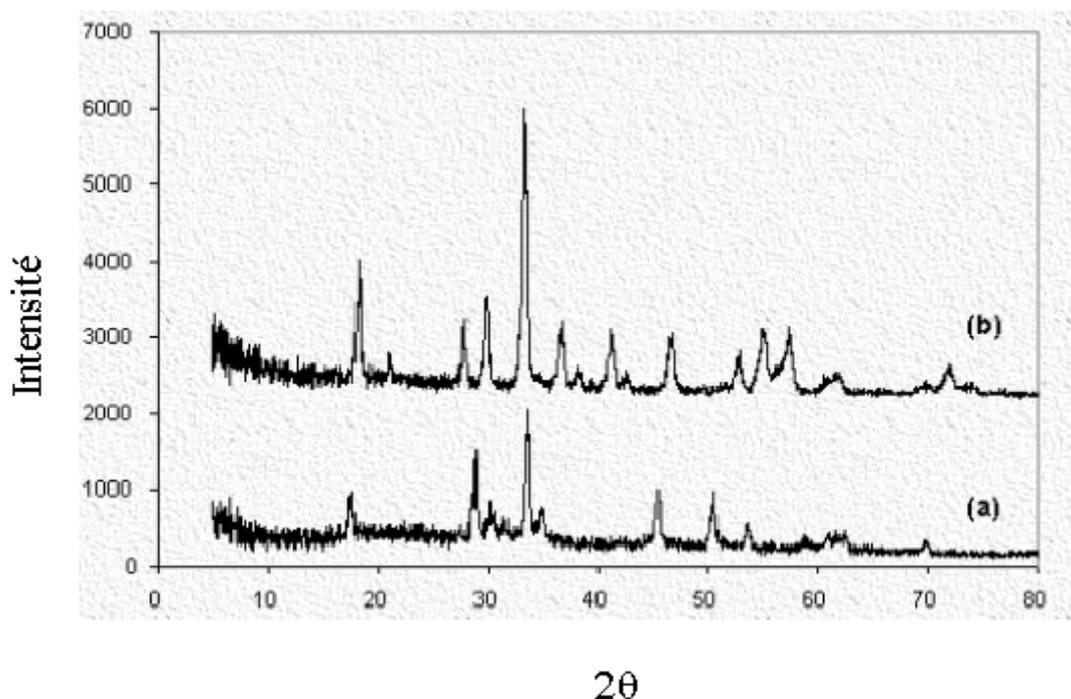


Figure II. 3 : Spectres de diffraction X (a) nanopoudre de Y/Al/O montrant la structure de  $YAlO_3$  (b) nanopoudre de Y/Al/O après annihilation à  $1100^\circ\text{C}$  montrant la structure de  $Y_3Al_5O_{12}$ .

### II.1.2. Effet d'irradiation sur les propriétés de $Y_3Al_5O_{12}$

L'effet d'irradiation aux ions lourds sur les propriétés mécaniques, physiques et optiques du  $Y_3Al_5O_{12}$  pur n'est pas bien connu à ce jour. Meftah et collaborateur ont étudié les défauts produits dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  pur dans une large gamme de perte d'énergie électronique (11 – 39.5 keV/nm) [MEF97].

Par contre, plusieurs travaux concernant l'effet des neutrons sur les propriétés du  $Y_3Al_5O_{12}$  pur et dopé ont été publiés : [BUN77, RAK83, CHA88, NEE99, MAT00, UBI00]. Après irradiation aux neutrons et aux rayons gamma, des bandes d'absorption centrées autour de 250, 312, 380 et 500 nm apparaissent. Néanmoins, les chercheurs ne s'accordent pas tous sur l'attribution de ces bandes d'absorption. Certains attribuent la bande 380 nm au centre- $O^-$  localisé voisin d'une vacance cationique. D'autres attribuent la même bande au centre  $F^+$  et la bande 250 nm au centre F. Certains auteurs attribuent les bandes 250 et 312 nm aux impuretés introduites dans le matériau spécialement le  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  respectivement. Des travaux supplémentaires dans ce domaine sont nécessaires pour mieux comprendre la formation de défauts ponctuels et leurs effets sur les propriétés optiques du  $Y_3Al_5O_{12}$ .

Ce travail concerne l'étude de l'endommagement induit dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  par irradiation aux ions lourds et aux neutrons du réacteur. Dans le cas des ions lourds, l'étude est effectuée pour plusieurs ions avec différentes valeurs de la perte d'énergie électronique «  $(dE/dx)_e$  ». Nous avons représenté sur la figure II.3 la variation de perte d'énergie électronique «  $(dE/dx)_e$  » en fonction de l'énergie dans le  $Y_3Al_5O_{12}$ , pour les ions utilisés dans cette étude, déduite à partir du code de calcul SRIM2003 [ZIE85].

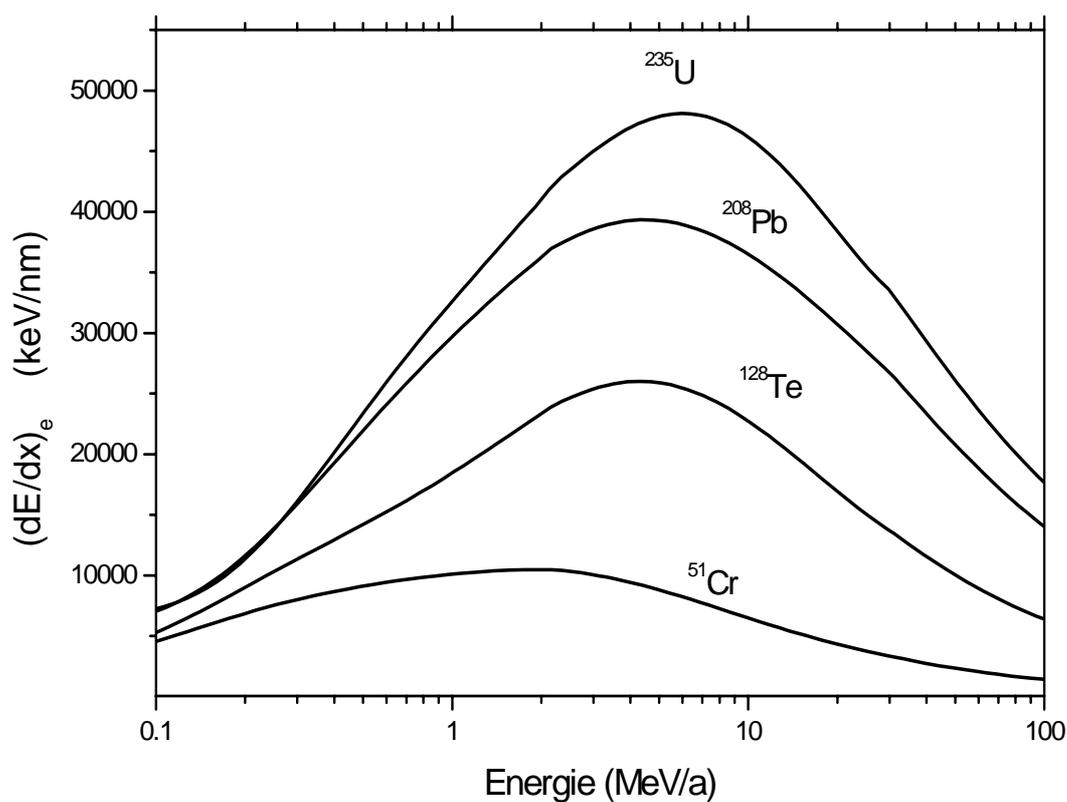


Figure II.4 : Variation de la perte d'énergie électronique dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  en fonction de l'énergie des ions incidents [ZIE85].

## **II.2. La zircone stabilisée**

La zircone ( $ZrO_2$ ) est également connue pour ses propriétés, notamment la température de fusion qui est très élevée 2880 °C et très résistante aux radiations. Les propriétés de ce matériau ont été intensivement étudiées et plusieurs articles ont été publiés dans ce domaine [GOM97, SOR98, BOU98, SOR01, LEE03]. La zircone est également candidate pour la fabrication de matrices inertes [DEG98, SIC99, SAV00, ZHU03, KIN04].

### **II.2.1. Effet d'irradiation sur les propriétés de la zircone stabilisée à l'yttrium**

L'étude du dommage induit par irradiation neutronique de la zircone remonte aux années cinquante. Lors des tests de matrices inertes  $ZrO_2-UO_2$  et  $ZrO_2-PuO_2$  [WIT56, BER66], la zircone stabilisée en particulier a montré une bonne résistance aux radiations neutroniques [SIC98]. De même, l'irradiation aux ions lourds de faibles vitesses et rapides a montré que la zircone stabilisée à l'yttrium ne s'amorphise pas totalement même à des fluences élevées et des pertes d'énergies électroniques importantes [NAG75, FLE91, Yu97, GEN04]. Une étude détaillée sur la zircone stabilisée utilisée comme matrice inerte pour la transmutation de déchets radioactifs a été effectuée par Gentils [GEN03].

Dans notre travail, nous étudierons l'effet de l'irradiation neutronique, avec des faibles fluences, et à une température de l'ordre de 40°C sur la structure de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ).

## **II.3. Irradiation**

### **II.3.1. Irradiation auprès du GANIL (Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, France)**

Des échantillons de  $Y_3Al_5O_{12}$  ont été irradiés avec plusieurs types d'ions lourds à différentes énergies dans la gamme de perte d'énergie électronique variant de 6 keV/nm à 46 keV/nm sur la ligne SME (Sortie Moyenne Energie) de l'accélérateur GANIL. Les ions multichargés de haute énergie, sont produits dans une source *ECR* (Electron Cyclotron Résonance) , à partir d'une vapeur provenant d'une cible gazeuse ou solide, ionisée par un faisceau d'électrons. Une fois les faisceaux extraits de la source, ils sont accélérés par des cyclotrons injecteurs à secteurs plats *C01* et *C02*, de manière à les pré-accelerés afin de pouvoir les injecter sur la première orbitale d'un cyclotron à secteurs séparés *CSS1* (figure II.

4). A la sortie de ce premier *CSSI*, les ions ont acquis une énergie allant de 4 à 13 MeV/a, puis traversent une feuille de carbone « épilucheur » d'épaisseur adéquate qui a pour rôle d'augmenter la charge des ions (d'un facteur 2.5). L'un des états de charges est guidé vers la salle *DI* ( **Sortie Moyenne Energie** ) dans laquelle nous avons effectué nos irradiations. Les autres états de charges sont dirigés vers un deuxième cyclotron *CSS2*, leur énergie à la sortie de ce deuxième *CSS2*, est comprise entre 24 MeV/a pour l'uranium ( $^{238}\text{U}^{58+}$ ) et 96.4 MeV/a pour le carbone ( $^{12}\text{C}^{6+}$ ). Un spectromètre  $\alpha$  de haute résolution sélectionne l'énergie désirée et le faisceau est conduit ensuite vers les salles d'expériences. Les paramètres de l'irradiation sont représentés dans le tableau II.1. Les pertes d'énergies électronique et nucléaire sont calculées par le code SRIM2003 [ZIE85]. La perte d'énergie électronique moyenne est déduite du rapport de l'énergie incidente sur le parcours projeté :

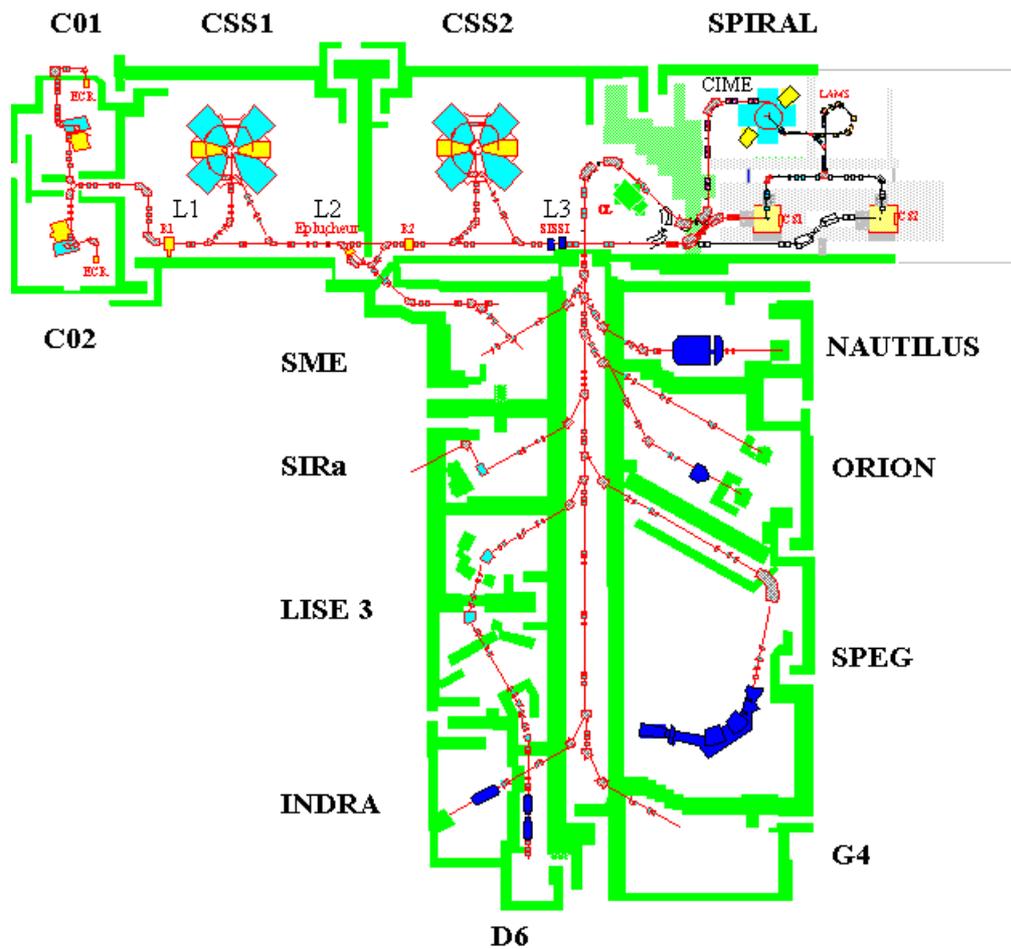
$$\left\langle \frac{dE}{dx} \right\rangle = \frac{E_i}{R_p} \quad (\text{II.2})$$

La dose moyenne  $D$  est déduite de la fluence en utilisant la formule suivante [SCH04] :

$$D = 1.6 \times 10^{-10} \frac{E\phi}{\rho R_p} \quad (\text{II.3})$$

$D$  est exprimé en Gy.  $E$  est l'énergie totale en MeV.  $\phi$  indique la fluence en ion/cm<sup>2</sup>.  $\rho = 4.56$  g/cm<sup>3</sup> est la densité de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  et  $R_p$  le parcours en cm.

# GANIL



## Accélérateurs et Aires Expérimentales

Figure II.4 : Aires expérimentales du GANIL

Tableau II.1 : Données d'irradiations réalisées auprès du GANIL. La perte d'énergie électronique moyenne est déduite du rapport de l'énergie incidente sur le parcours ( $E_i/R_p$ )

| Ion                        | Energie<br>(MeV/a) | $(dE/dx)_e$<br>(keV/nm) | $\langle(dE/dx)_e\rangle$<br>(keV/nm) | $(dE/dx)_n$<br>( $10^{-3}$<br>keV/nm) | $R_p$<br>( $\mu\text{m}$ ) | Gamme de<br>Fluence<br>( $\text{cm}^{-2}$ ) |
|----------------------------|--------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|---|
| $^{52}\text{Cr}$           | 1.7                | 10                      | 8                                     | 17                                    | 10.9                       | $4 \times 10^{11}$ - $7 \times 10^{12}$     |
|                            | 4.6                | 9                       | 9                                     | 8                                     | 25.7                       | $4 \times 10^{11}$ - $7 \times 10^{12}$     |
|                            | 6.6                | 8                       | 8                                     | 6                                     | 37.5                       | $4 \times 10^{11}$ - $7 \times 10^{12}$     |
|                            | 11.0               | 6                       | 8                                     | 4                                     | 69.9                       | $4 \times 10^{11}$ - $7 \times 10^{12}$     |
| $^{128}\text{Te}$          | 1.1                | 19                      | 12                                    | 104                                   | 12.6                       | $3 \times 10^{11}$ - $7 \times 10^{11}$     |
|                            | 2.0                | 23                      | 15                                    | 68                                    | 17.3                       | $3 \times 10^{11}$ - $7 \times 10^{11}$     |
| $^{208}\text{Pb}$          | 0.9                | 29                      | 17                                    | 284                                   | 11.6                       | $2 \times 10^{11}$ - $8 \times 10^{11}$     |
|                            | 4.6                | 39                      | 31                                    | 77                                    | 32.2                       | $2 \times 10^{11}$ - $8 \times 10^{11}$     |
| $^{208}\text{Pb}$<br>(SME) | 4.2                | 39                      | 31                                    | 88                                    | 28.3                       | $3 \times 10^{11}$                          |
| $^{238}\text{U}$           | 3.7                | 46                      | 31                                    | 103                                   | 28.3                       | $4 \times 10^{11}$ - $8 \times 10^{11}$     |

### II.3.2. Irradiation auprès du réacteur de recherche NUR

Les irradiations aux neutrons ont été réalisées auprès du réacteur de recherche NUR, Draria, Algérie. Dans un réacteur de recherche, le spectre en énergie des neutrons varie entre 0.025 et 10 MeV. Il peut être partagé en plusieurs parties (voire figure II.5) [AIEA70].

- Neutrons thermiques : 0.025 eV,
- Neutrons épithermiques : 0.1-10 eV,
- Neutrons intermédiaires: 0.1 eV - 0.1 MeV,
- Neutrons rapides: > 0.1 MeV.

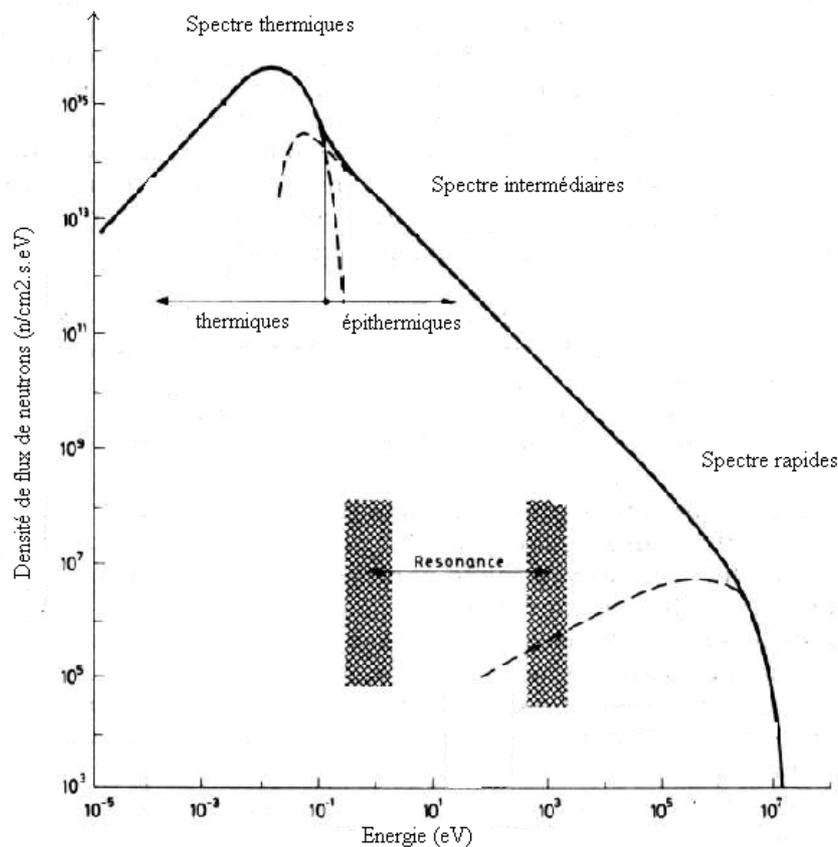


Figure II.5 : Spectre en énergie des neutrons dans un réacteur de recherche

La cage d'irradiation est placée au centre du cœur du réacteur (figure II.5). La température dans cette position à une puissance du réacteur de 1MW ne dépasse pas les 40°C. La mesure du flux de neutrons thermiques et rapides est réalisée en utilisant la méthode d'activation neutronique (voire Annexe A). Les paramètres de l'irradiation relatifs à cette position sont reportés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Paramètres d'irradiation dans la cage centrale

| Flux thermique<br>[n.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ] | Flux rapide (E > 1.2 MeV)<br>[n.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ] | Rapport de cadmium<br>(voir annexe) | Température<br>[°C] |
|--|---|-------------------------------------|---------------------|
| 2.68 x 10 <sup>13</sup>                                  | 1.48 x 10 <sup>13</sup>   | 2.12                                | 40                  |

Quatre échantillons de Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ont été irradiés séparément. Chacun est placé dans une capsule en quartz qui est scellée dans une autre capsule en aluminium avant d'être placée dans la cage d'irradiation. L'étude a été réalisée pour des fluences de neutrons rapides variant de 10<sup>15</sup> à 4 x 10<sup>18</sup> cm<sup>-2</sup>.

Concernant la zircone stabilisée, trois échantillons YSZ-1, YSZ-2 et YSZ-3 sont enveloppés dans des feuilles en aluminium de grade nucléaire et introduites séparément dans des capsules en aluminium bien scellés. L'irradiation est réalisée à différents temps d'exposition 4, 24 et 77 heures.

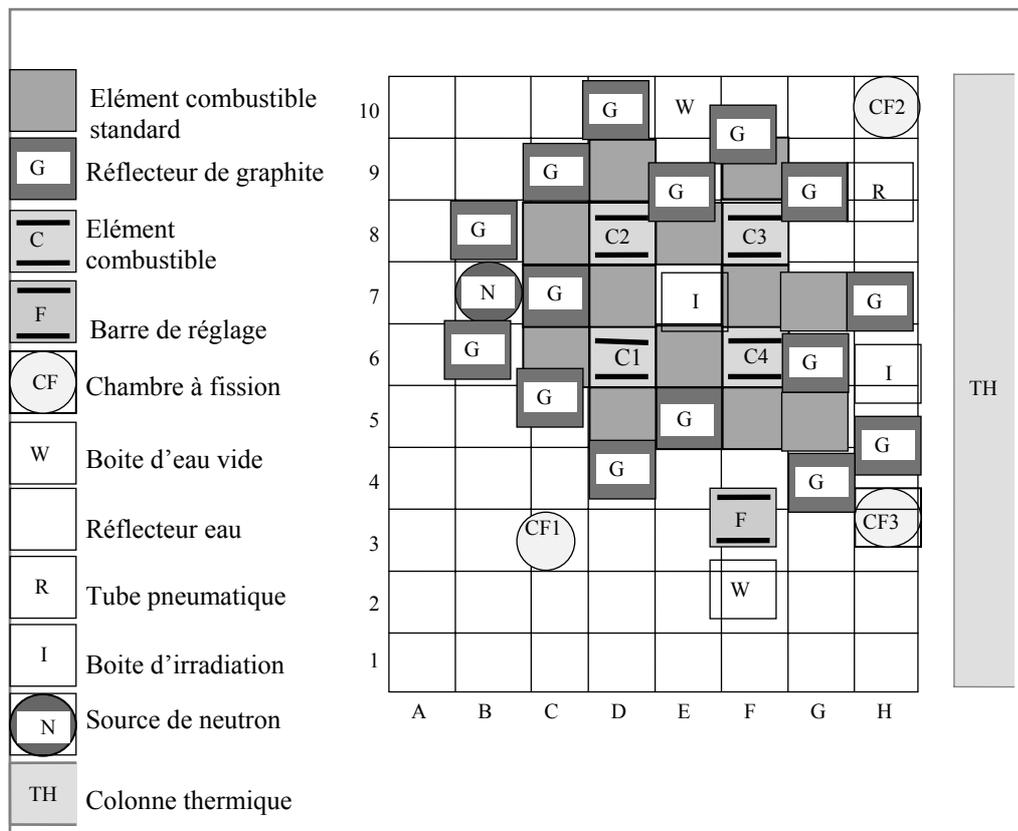


Figure II.5 : Cœur du réacteur NUR avec la cage centrale d'irradiation (I).

## **CHAPITRE III : TECHNIQUES D'ANALYSE**

---

De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier et caractériser la structure des défauts induits par irradiation, chacune selon son pouvoir de résolution et sa sensibilité. Elles permettent d'estimer d'une part l'endommagement ou la résistance du matériau à l'irradiation et de comprendre d'autre part le mécanisme de formation de traces.

### **III.1. Méthode d'imagerie**

Cette méthode permet de déterminer les dimensions, la morphologie et la distribution des défauts dans le matériau irradié. L'analyse des microcavités par exemple peut se faire à l'aide d'un microscope optique avec une résolution variant de 0.2 – 0.3  $\mu\text{m}$ . Pour des défauts de dimensions plus faibles, le microscope électronique à balayage (MEB) avec une résolution de 200 Å est approprié. Actuellement, des microscopes électroniques à transmission (MET) à très haute résolution sont disponibles et permettent l'analyse des agrégats de défauts ponctuels tels que les lacunes et interstitiels.

### **III.2. Techniques d'analyse utilisant les faisceaux d'ions**

Ces méthodes d'analyse sont disponibles auprès des accélérateurs notamment la spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford en canalisation (RBS-C). La comparaison des échantillons irradiés avec un échantillon vierge permet de quantifier les défauts et de déduire la section efficace d'amorphisation et le rayon de la trace.

### **III.3. Méthode de diffraction**

Les méthodes de diffraction des rayons X (DRX) et de neutrons sont des techniques très utilisées dans l'investigation des structures cristallines des matériaux y compris les matériaux amorphes. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) donne par exemple des informations sur les dimensions des petits amas de défauts.

La présence des défauts dans un matériau perturbe le spectre de diffraction d'un matériau parfait. Ainsi à partir des spectres de diffraction, des informations sur l'apparition de nouvelles phases induites par irradiation peuvent être déterminées. La figure III.1 présente un milieu cristallin parfait. La position d'un atome dans le réseau cristallin est repérée par un vecteur :

$$r(x, y, z) = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (\text{III.1})$$

où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont les paramètres du réseau.

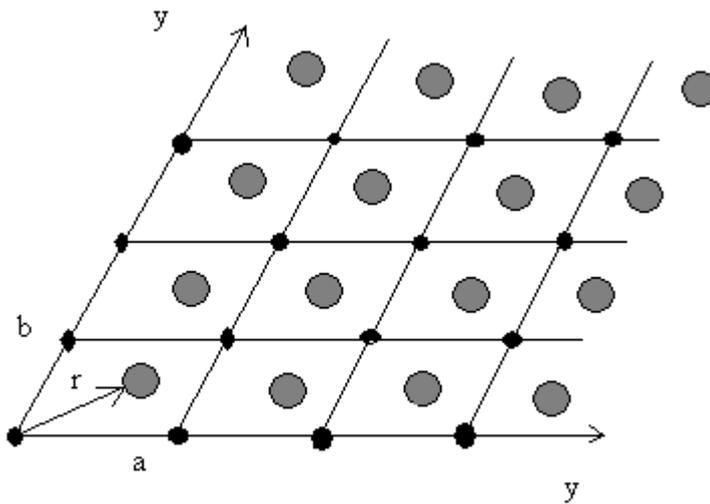


Figure III.1 : Réseau cristallin : repérage d'un point  $r(x,y,z)$ .

Les atomes constituent les centres diffuseurs. Ils sont distribués de façon périodique. En raison de cette périodicité, des phénomènes de diffractions intenses dans des directions discrètes peuvent être observées lorsque la longueur d'onde du rayonnement incident est inférieure ou égale aux périodes ou aux paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$ .

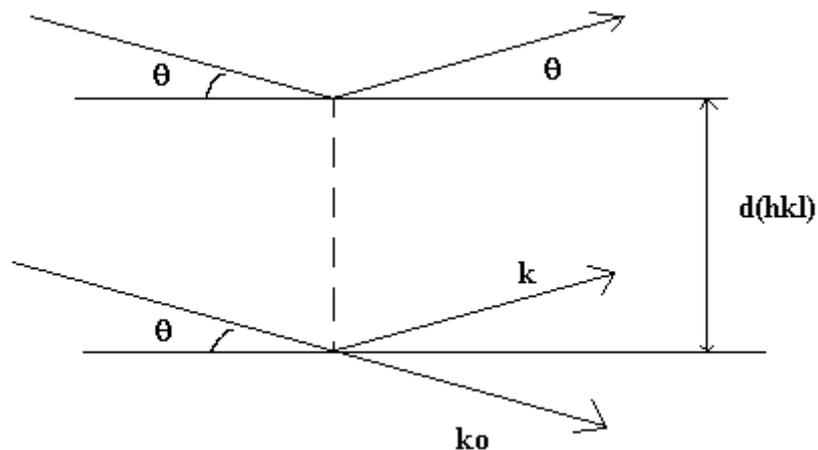


Figure III.2 : Condition de Bragg.

Dans un cristal donné de famille de plan réticulaires  $(hkl)$  d'équidistances  $d_{hkl}$  et pour une onde plane  $\mathbf{k}_0$  sous incidence  $\theta$ , tous les points situés sur le même plan réticulaire diffuse des

ondes en phase dans une direction  $\mathbf{k}$  (figure III.2). Cette condition, d'accord de phase, est dite condition de Bragg. Elle s'écrit :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{III.2})$$

avec  $n$  un nombre entier et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau X incident.

Pour un échantillon donné, plusieurs distances  $d_{hkl}$  entre différents plans parallèles d'atomes peuvent exister. Ainsi dans le cas d'une poudre, le spectre de diffraction comporte plusieurs pics correspondants à des angles de diffraction distincts. Dans le cas d'un échantillon monocristallin, le cristal subit un mouvement de rotation autour d'un axe pour l'amener en position de réflexion pour une certaine orientation qui satisfait la condition de Bragg. A partir des spectres de diffraction obtenus, les paramètres du réseau  $a$ ,  $b$  et  $c$  peuvent être déduits. Dans le cas simple d'un système cubique, le paramètre du réseau  $a$  est donné par l'expression :

$$a = \frac{d_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{III.3})$$

Le spectre de diffraction du  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  monocristallin est représenté dans la figure III.3. Le spectre a été obtenu en utilisant un diffractomètre de type X'PERT PROMPD Philips équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et d'un spinner qui permet d'effectuer des mouvements de rotation. Ce diffractomètre est muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre et d'un détecteur interfacé rempli de gaz xénon.

Le spectre, comparé à celui de la fiche ASTM (voir annexe B); système cubique, donne une distance inter réticulaire  $d_{444}$  située à un angle de diffraction  $2\theta = 52.765^\circ$ . En utilisant l'équation III.3, le paramètre du réseau correspondant est  $a = 12.003 \text{ \AA}$ .

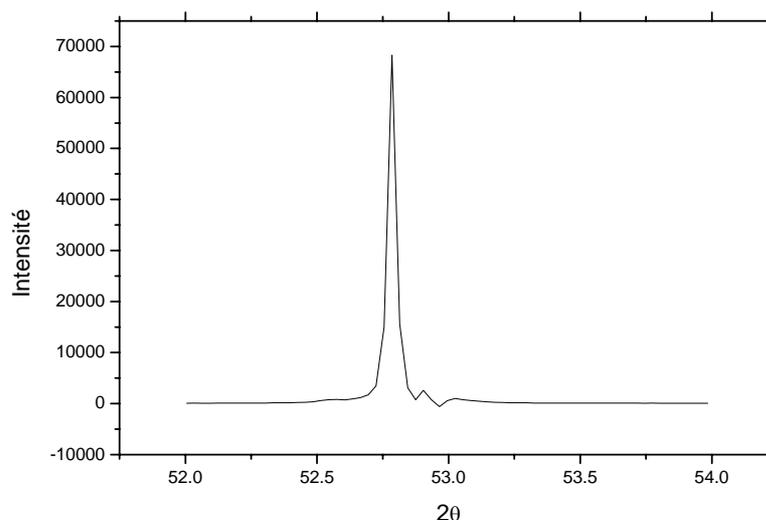


Figure III.2 : Spectre de diffraction X du  $Y_3Al_5O_{12}$  montrant le pic [444] situé à la position  $2\theta = 52.003^\circ$ .

### III.4. Mesures optiques

Ces techniques, notamment l'absorption optique et la photoluminescence, sont spécialement utilisées pour l'étude de la structure et les propriétés des défauts ponctuels. Après irradiation d'un matériau, une cascade de déplacements peut être induite si l'énergie incidente de l'irradiation est supérieure à l'énergie de déplacement d'atomes  $E_d$ . Dans le cas des oxydes, la plupart des défauts sont dus au déplacement des ions oxygène. Les cations, étant instables, rejoignent rapidement leurs sites initiaux.

#### III.4.1. Centres colorés

Un ou deux électrons peuvent être piégés par une lacune d'oxygène et donne ce qu'on appelle un centre  $F^+$  ou  $F$  respectivement. La structure électronique du centres  $F$  est analogue à celle de l'atome  $He$  et celle de  $F^+$  à celle de l'atome  $He^+$  ou  $H$ . En plus des centres électroniques  $F^+$  et  $F$ , des centres trous sont aussi étudiés dans les oxydes binaires. Un trou est piégé par une lacune cationique. Pour équilibrer la charge électrique l'ion  $O$ , le premier proche voisin de la lacune, perd un électron et devient  $O^-$  (figure III.3). Il est appelé centre  $V^-$ . Ces centres introduisent des bandes d'absorption et d'émission de la lumière dans le domaine variant entre l'UV et le visible.

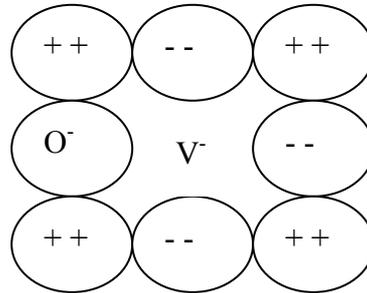


Figure III.3 : Centre  $V^-$  (lacune cationique) dans un oxyde alcalino-terreux [HEN69, AGU88].

### III.4.2. Absorption optique et luminescence

Quand un faisceau de lumière est envoyé sur un oxyde, on observe un phénomène d'absorption caractérisé par une ou plusieurs raies d'absorption centrées sur des fréquences  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , etc. L'excitation du même échantillon avec un photon de fréquence  $\nu_1$  par exemple engendre une luminescence d'un photon centré autour d'une fréquence  $\nu$  (figure III.4). Plusieurs transitions à partir de l'état fondamental vers les différents états excités peuvent avoir lieu après absorption d'un photon. Ceci explique les bandes d'absorption larges observées sur les spectres d'absorption. En raison de la forte interaction électron-phonon, la fréquence du photon émis (transition 3 – 4) est très faible comparée à celle de l'absorption. Cette différence est appelée déplacement de Stokes (*Stokes Shift*).

Les spectres d'absorption et d'émission obtenus du  $Y_3Al_5O_{12}$  irradié aux neutrons du réacteur sont représentés dans les figure III.5 et III.6 respectivement. Sur le premier, on peut voir les bandes d'absorption centrées autour de 250, 312, 380 et 500 nm. Le second montre une bande large centrée autour de la longueur d'onde 600 nm très loin de celle du photon d'excitation 380 nm.

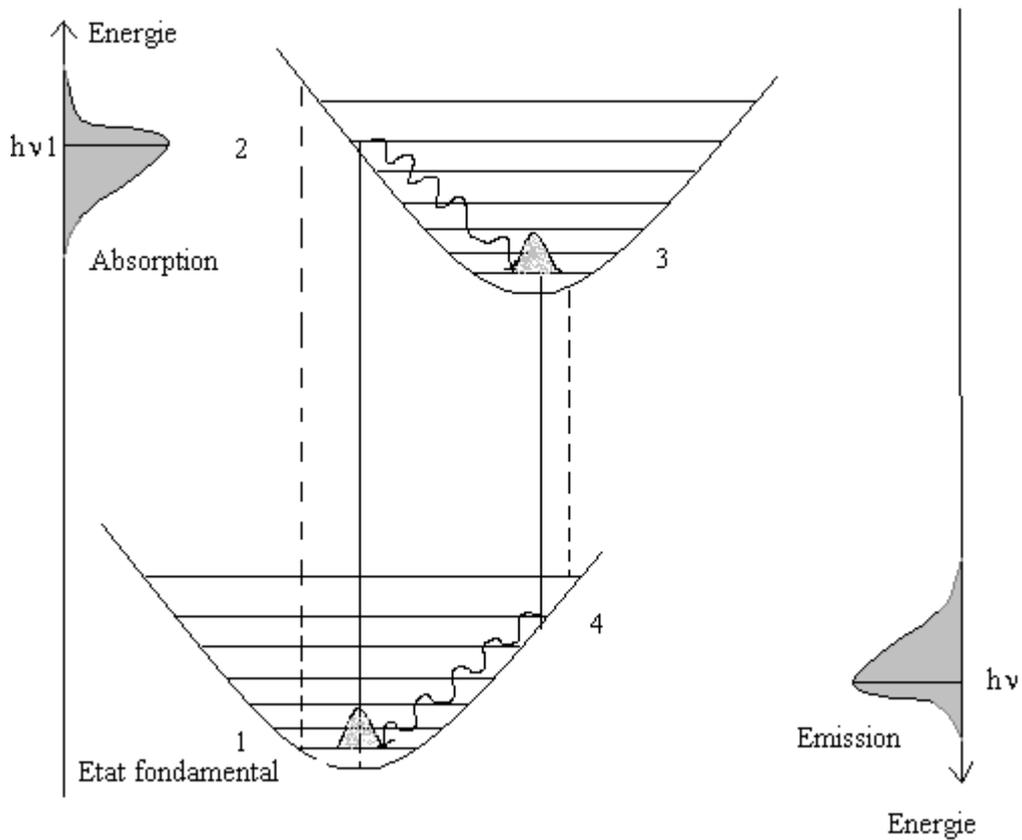


Figure III.4 : Diagramme de configuration d'un centre coloré montrant les fréquences d'absorption et d'émission.

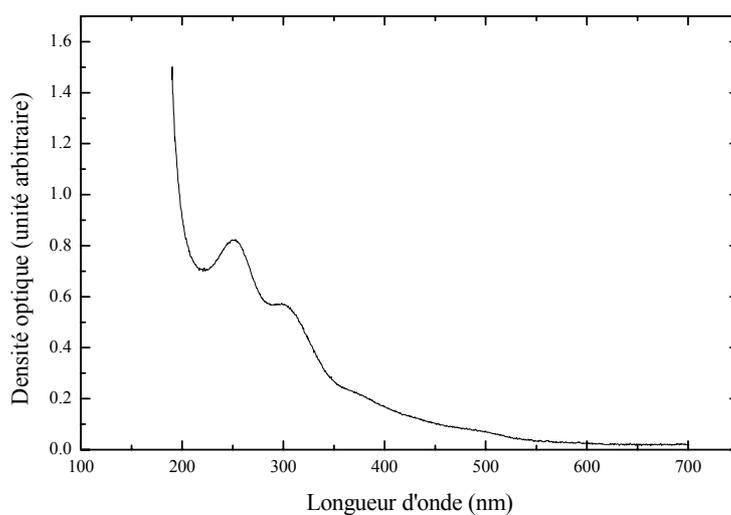


Figure III.5 : Bandes d'absorption dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  obtenues après irradiation aux neutrons du réacteur.

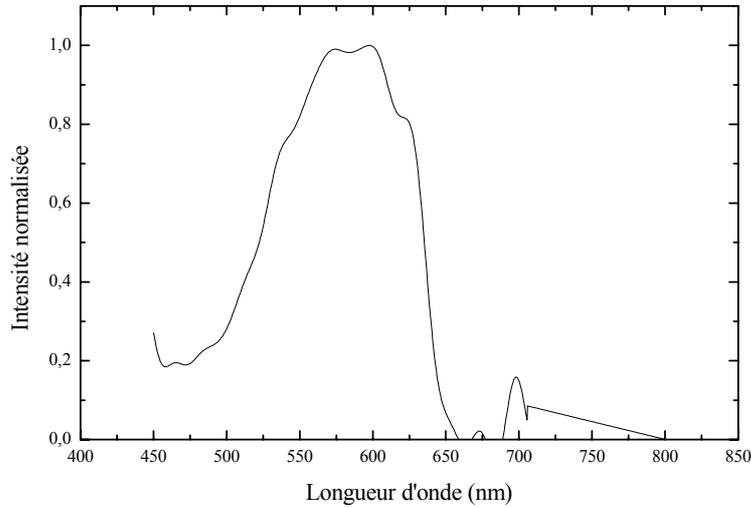


Figure III.6 : Bande d'émission obtenue après excitation avec un photon de 380 nm du même échantillon  $Y_3Al_5O_{12}$  de la figure III.5.

Le coefficient d'absorption est déterminé en utilisant l'équation suivante :

$$\mu = \frac{DO}{d} \quad (\text{III.4})$$

avec

- $d$ , l'épaisseur de l'échantillon dans le cas des irradiations aux neutrons et le parcours dans le cas des irradiations aux ions.
- $DO$ , la densité optique.

La mesure de la densité optique a été effectuée en utilisant le spectromètre Cintra 40 UV-Visible dans la gamme des longueurs d'onde variant de 190 à 900 nm. Elle est déterminée en utilisant la loi de Beer-Lambert donnée par l'expression :

$$DO = \log \frac{I}{I_0} \quad (\text{III.5})$$

où

- $I_0$  est l'intensité du faisceau sous incidence normale sur l'échantillon,
- $I$  est l'intensité de la lumière transmise à travers l'échantillon.

De même le spectre de photoluminescence a été obtenu en utilisant le spectromètre Perkin Elmer LS50B. L'énergie de la bande d'absorption est liée directement à la densité des atomes d'oxygène. Bunch, utilisant la relation de Mollow-Ivey, a déterminé l'énergie de la bande d'absorption pour plusieurs oxydes [BUN77]. Les énergies des bandes d'absorption sont représentées dans la figure III.7 en fonction de l'inverse de la racine cubique de la densité d'oxygène. Les données expérimentales (BaO exclu) sont bien ajustées par l'équation suivante:

$$E = 44.4a^{-2} - 3.5a^{-1} \quad (\text{III.6})$$

avec  $a$  la distance moyenne séparant deux atomes d'oxygène.

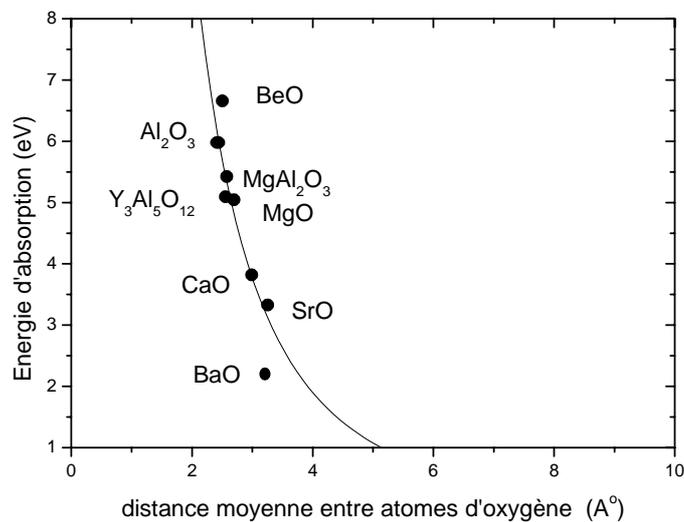


Figure III.7 : Energie des photons correspondant à l'absorption maximale de plusieurs oxydes.

En utilisant l'équation III.6 et sachant que la densité de  $Y_3Al_5O_{12}$  est de  $4.56 \text{ g/cm}^3$  (voir tableau II.1) et la densité d'atome d'oxygène est de  $5.22 \times 10^{22} \text{ atomes/cm}^3$ , l'absorption maximale est obtenue aux environs de 5.1 eV, soit 243 nm.

Chaque bande d'absorption de la figure III.5 caractérise un centre coloré spécifique. Dans le  $Y_3Al_5O_{12}$ , les bandes centrées à 243 et 380 nm sont dues, d'après Banch [BUN77], aux centres F et  $F^+$  respectivement. Les bandes centrées à 250 et 312 nm peuvent être attribuées aux impuretés notamment  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ . La concentration des centres absorbants est liée

directement à l'aire de la bande et à l'absorption maximale comme le montre l'équation III.7. (formule de Smakula [SMA30]).

$$Nf = A \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \mu_m w \quad (\text{III.7})$$

avec

$n$  : l'indice de réfraction correspondant à la longueur d'onde dans la région de la bande,

$0 < f < 1$ : la force d'oscillateur donnant la probabilité de transition produisant l'absorption,

$\mu_m$  : l'absorption maximale en [ $\text{cm}^{-1}$ ],

$w$  : la largeur à mi-hauteur de la bande en [eV],

$A$  : indice de forme de la bande.  $A$  est égale à  $0.87 \times 10^{17}$  (Gaussienne) et  $1.29 \times 10^{17}$  (Lorentzienne).

En outre, en comparant cette formule à la concentration de défauts donnée par l'expression I.17, il est possible d'estimer la section efficace de déplacement  $\sigma_d$  en supposant que toutes les lacunes d'oxygène produites par irradiation piègent un ou deux électrons pour devenir des centres colorés  $F^+$  ou  $F$  respectivement.

Durant l'irradiation d'un oxyde, en plus des défauts (déplacement) produits par irradiation, les impuretés et défauts présents avant irradiation dans le matériau piègent eux aussi les électrons et forment des centres colorés qui absorbent de la lumière. L'accumulation de centres colorés peut être ainsi classée en deux catégories:

### III.4.3. Accumulation de centres colorés sur les défauts présents avant irradiation

Les électrons produits par ionisation et excitation sont piégés par les impuretés et défauts présents dans l'oxyde et forment des centres colorés (CC). Ce processus se sature rapidement pour de faibles doses de l'ordre de 1 krad. Dans ce cas, la variation de la concentration de CC est décrite par l'équation différentielle suivante [UBI00]:

$$\frac{dn}{dt} = (n_0 - n) \phi \sigma_I \quad (\text{III.8})$$

avec

$n_0$  : la concentration de défauts présents dans l'oxyde avant irradiation

$\sigma_I$ : la section efficace d'ionisation

$\phi$  : la fluence

La solution de cette équation avec les conditions initiales  $n_0=0$  à  $t=0$  est :

$$n(\phi) = n_0 \left( 1 - e^{-\sigma_I \phi} \right) \quad (\text{III.9})$$

#### III.4.4. Accumulation de centres colorés sur les défauts produits par irradiation

La variation de la concentration de déplacement d'atomes  $n_d$  en fonction de la fluence est la solution de l'équation différentielle [UBI00]:

$$\frac{dn}{dt} = N\sigma_d d\phi \quad (\text{III.10})$$

$$n_d(\phi) = n_0 + N\sigma_d \phi \quad (\text{III.11})$$

Au fur et à mesure que la dose augmente, le nombre de paires de Frenkel augmente et on atteint une saturation pour des doses supérieures à  $\sim 1\text{Mrad}$ . Dans ce cas, la saturation est expliquée par le phénomène de recombinaison ou annihilation lacune-interstice. La probabilité de trouver une paire de Frenkel dans une zone instable de volume  $v_r$  peut être estimée par le rapport du volume total des défauts et le volume du cristal, soit  $n_d v_r$ .

L'accumulation de déplacements induits par irradiation est limitée par le processus de recombinaison. Ainsi, l'équation III.9 peut être réécrite sous la forme:

$$\frac{dn}{dt} = N\phi\sigma_d (1 - Nv_r) \quad (\text{III.12})$$

ayant pour solution :

$$n_d(\phi) = n_0 e^{-N\sigma_d v_r \phi} + \frac{1}{v_r} \left( 1 - e^{-N\sigma_d v_r \phi} \right) \quad (\text{III.13})$$

L'accumulation de centres colorés sur les lacunes d'atomes déplacées par irradiation est donnée par [UBI00]:

$$\frac{dn}{dt} = (n_d - n)\phi\sigma_I \quad (\text{III.14})$$

ayant pour solution :

$$n(\phi) = \frac{1}{v_r} \left( 1 - e^{-\sigma_I \phi} \right) + \frac{\sigma_I (n_0 v_r - 1)}{v_r (\sigma_I - N\sigma_d v_r)} \left( e^{-N\sigma_d v_r \phi} - e^{-\sigma_I \phi} \right) \quad (\text{III.15})$$

La courbe de la figure III.8 [UBI00] montre la variation de la concentration de centres colorés en fonction de la fluence. Elle montre deux plateaux de saturation :

- Le premier explique la charge de tous les défauts présents dans l'échantillon obtenus pour les faibles fluences,
- Le second explique la recombinaison ou l'annihilation des paires de Frenkel obtenues pour des fluences très élevées.

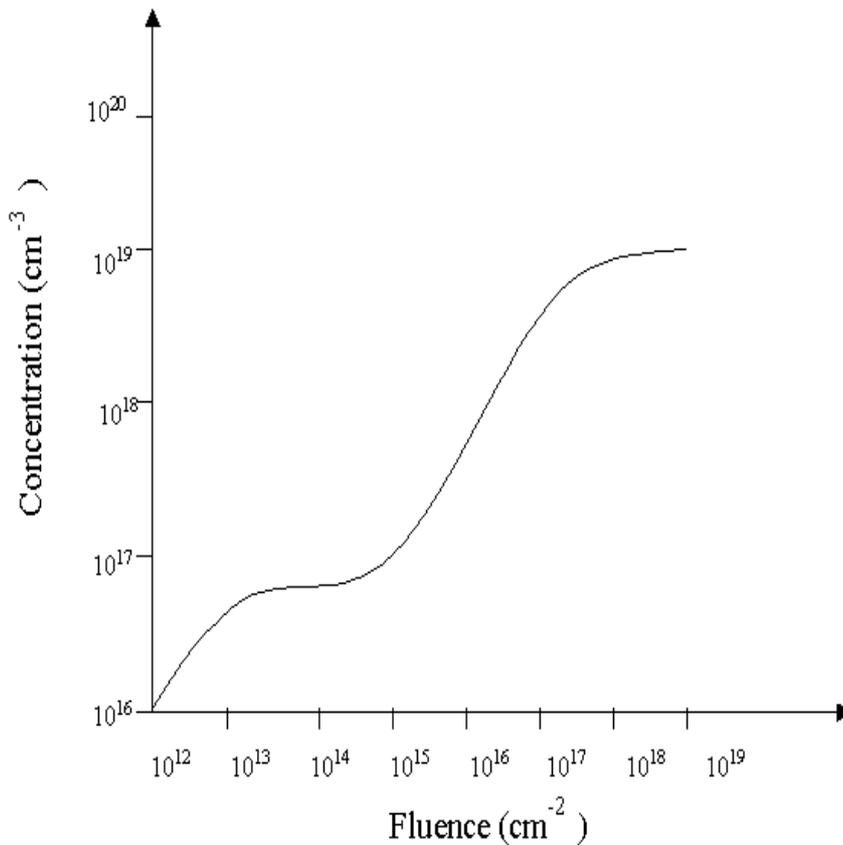


Figure III.8 : Accumulation de centres colorés obtenue en utilisant l'équation (III. 14) [UBI00].

### III.5. Profilométrie de surface

#### III.5.1. Procédure de l'irradiation de l'échantillon pour la mesure du gonflement

Lors de l'irradiation, une partie de chaque échantillon est couverte par une feuille d'aluminium. Cette surface cachée (non irradiée) servira comme zone de référence pour la comparaison avec la zone irradiée (voir figure III.9)

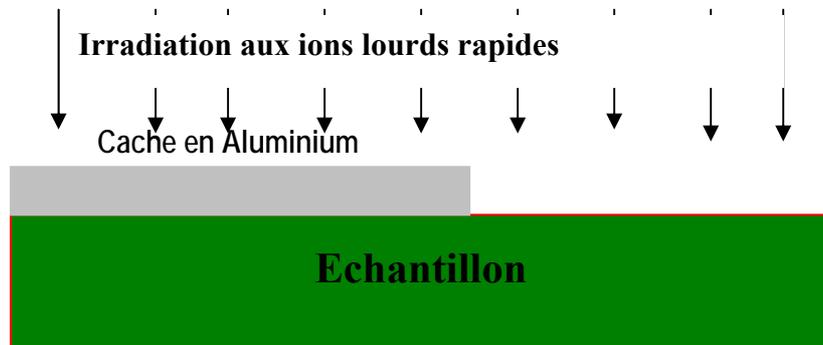


Figure. III.9 : Procédure d'irradiation aux ions lourds montrant la face cachée

### III.5.2. Principe de mesure du gonflement

Les caractéristiques du profilomètre DEKTAK3 (figure III. 10) utilisé dans ce travail pour la mesure du gonflement sont résumées dans le tableau III. 1

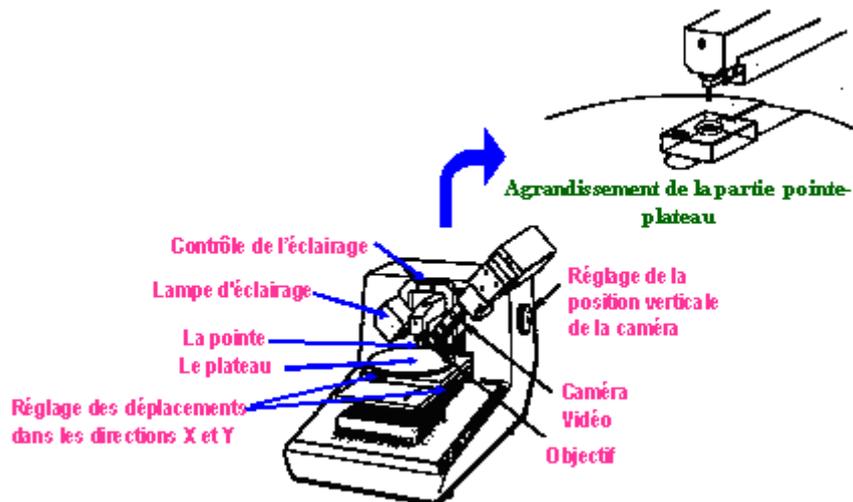


Figure III. 10 : Les principaux éléments du profilomètre DEKTAK3.

Tableau III-1 : Principales caractéristiques du profilomètre DEKTAK3

|  |                                     |
|--|-------------------------------------|
| <b>Résolution verticale</b>                  | <b>moins de 10 Å</b>                |
| <b>Parcours verticale</b>                    | <b>100 Å à 665 kÅ</b>               |
| <b>Pointe (standard)</b>                     | <b>Diamant, de rayon de 12.5 µm</b> |
| <b>L'épaisseur maximale de l'échantillon</b> | <b>20mm</b>                         |
| <b>Gamme de la longueur de scan</b>          | <b>50 µm à 30 mm</b>                |
| <b>Gamme de la vitesse de scan</b>           | <b>Basse, moyenne, haute</b>        |
| <b>Gamme du temps de scan</b>                | <b>3 secondes à 50 secondes</b>     |
| <b>Translation du plateau</b>                | <b>127 mm</b>                       |
| <b>Rotation du plateau</b>                   | <b>360°</b>                         |
| <b>Mise à niveau du plateau</b>              | <b>Manuelle</b>                     |

Les mesures sont faites électromécaniquement en déplaçant l'échantillon au-dessous d'une pointe en diamant (figure III. 11). Le plateau de haute précision déplace l'échantillon au-dessous de la pointe. La pointe parcourt, ainsi en ligne droite, la partie vierge. Arrivant à la partie irradiée où l'échantillon a subi un gonflement, la pointe fait un mouvement vertical et poursuit un mouvement horizontal. Il est également possible de mesurer la rugosité de la surface parcourue à partir des oscillations du mouvement vertical de la pointe. La mesure du gonflement induit dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  irradié aux ions du  $^{128}Te$  avec une perte d'énergie électronique de 24 keV/nm est représentée dans la figure III.12.

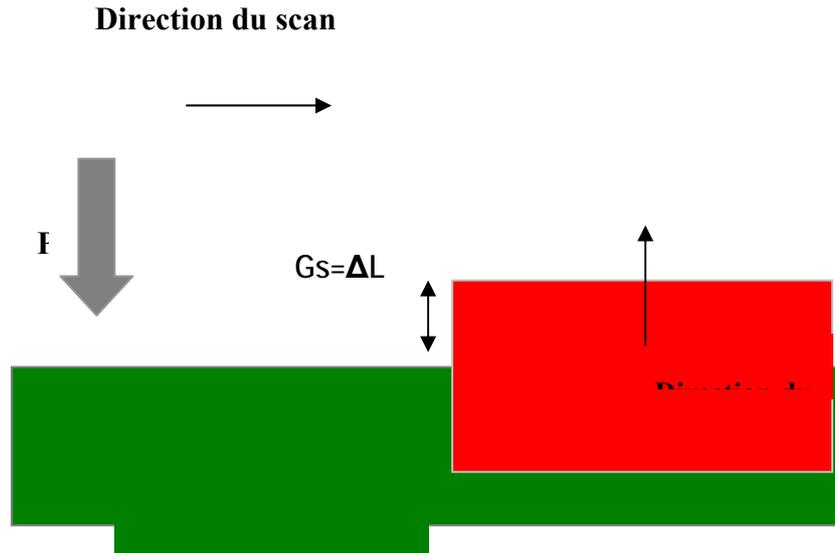


Figure III.11 procédure de mesure du gonflement avec le profilomètre DEKTAK3

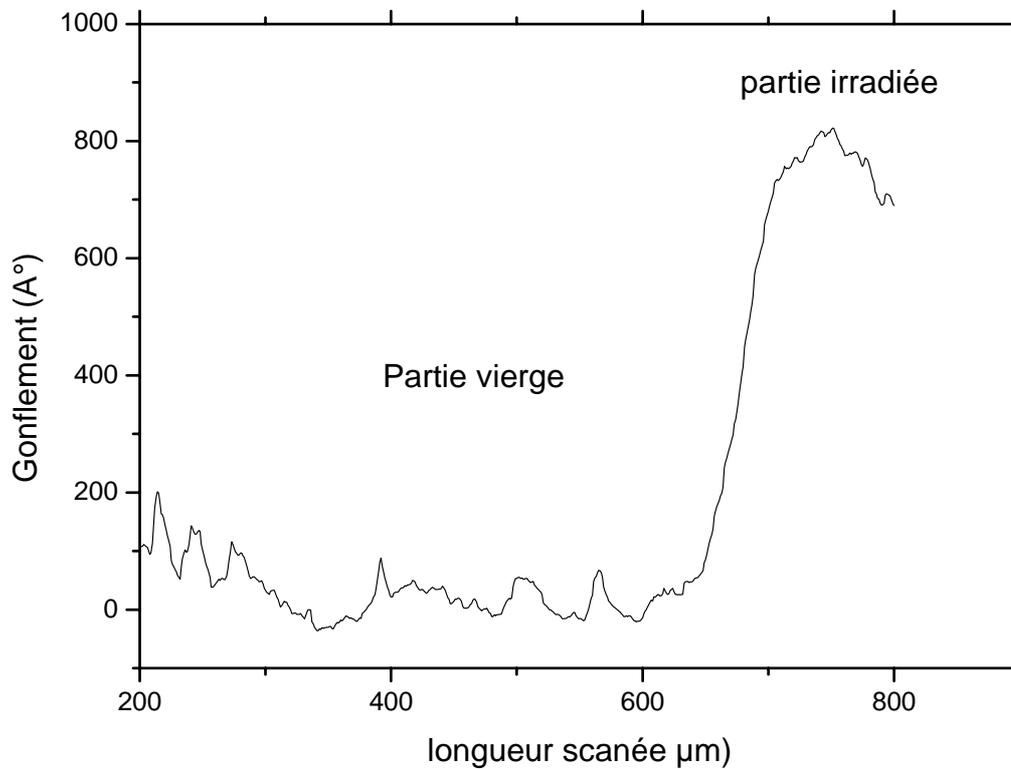


Figure III.12 : Gonflement induit dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  irradié aux ions de  $^{128}Te$  de perte d'énergie électronique  $(dE/dx)_e = 24$  keV/nm et une fluence de  $7 \times 10^{11}$  ion.cm<sup>-2</sup>.

## **CHAPITRE IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX**

---

Le  $Y_3Al_5O_{12}$  monocristallin d'épaisseur 0.5 mm, produit par CRISMATEC France, a été irradié aux ions lourds rapides et aux neutrons du réacteur. Les irradiations aux ions lourds ont été effectuées avec divers ions à différentes énergies dans la gamme de la perte d'énergie électronique variant de 6 à 46 keV/nm. Les échantillons de  $Y_3Al_5O_{12}$  ont été caractérisés avant et après irradiation, par les mesures optiques, la diffraction X et la profilométrie de surface.

La zircone stabilisée à l'yttrium élaborée au laboratoire en utilisant la méthode de calcination réactive (voir § IV.2) a été irradiée aux neutrons du réacteur. Etant donné que les échantillons irradiés demeurent très actifs même après un temps de décroissance raisonnable, seule la diffraction X a été utilisée pour l'étude de l'effet d'irradiation neutronique sur la structure de ce matériau.

### **IV.1. Dommages induit par irradiation des ions lourds rapides et neutrons dans le $Y_3Al_5O_{12}$**

#### **IV.1.1. Mesure optiques**

##### **IV.1.1.1. Absorption optique du $Y_3Al_5O_{12}$ irradié dans le réacteur**

Après irradiation, les échantillons changent de couleur et deviennent marrons pour les fluences élevées. Le spectre UV-visible obtenu est représenté sur la figure IV.1 qui montre l'apparition de quatre bandes d'absorptions centrées à 250, 300, 380, et 490 nm respectivement.

Les spectres de luminescences obtenus après excitation avec 243 et 380 nm sont représentés sur les figures IV.2 et IV.3 respectivement. La bande d'émission de la figure IV.2 montre deux pics l'un à 550 nm et l'autre aux environs de 600 nm. Alors que celle de la figure IV.3 montre un seul pic aux environs de 600 nm. Le résultat suggère que les deux bandes d'absorption 243 et 380 nm soient très liées. Par conséquent, la bande d'émission à 600 nm observée dans le cas des deux excitations 243 et 380 nm, est due respectivement au processus de photoconversion F vers  $F^+$  et au centre  $F^+$ . La bande d'émission à 550 nm observée après excitation à 243 nm est due probablement aux impuretés présentes dans l'échantillon. Le

résultat montre que les bandes d'absorption 243 et 380 nm peuvent être attribuées aux centres F et F<sup>+</sup> respectivement comme suggéré par Bunch [BUN77] et Chakrabarti [CHA88].

Au fur et à mesure que la fluence augmente, le coefficient d'absorption déduit de l'équation III.4 augmente comme le montre la figure IV.4. Pour la fluence supérieure à 10<sup>18</sup> n.cm<sup>-2</sup>, la densité optique est tellement élevée qu'il est impossible de déduire la valeur maximale.

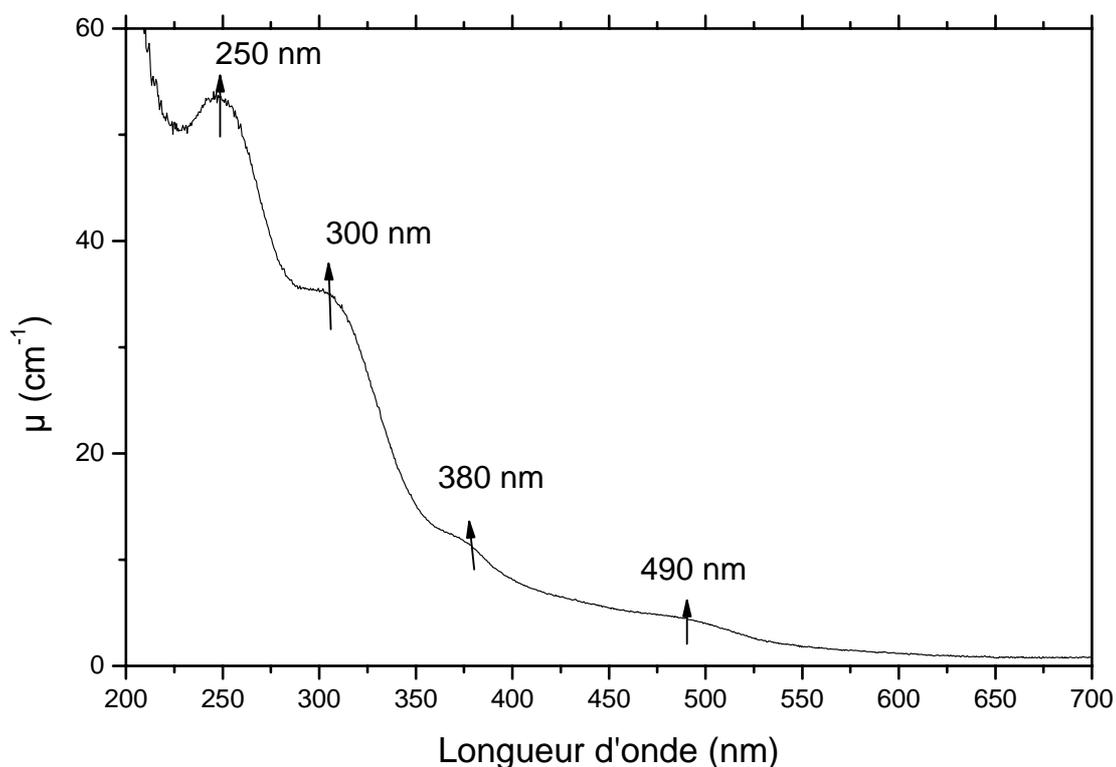


Figure IV.1 : Absorption obtenue pour le  $Y_3Al_5O_{12}$  irradié dans un réacteur.

La figure IV.4 montre une variation linéaire du coefficient d'absorption  $\mu$ , pour chacune des bandes d'absorption, en fonction du logarithme de la fluence, confirmant ainsi la formation de nouveaux défauts ponctuels dus aux déplacements des atomes d'oxygène par les neutrons rapides.

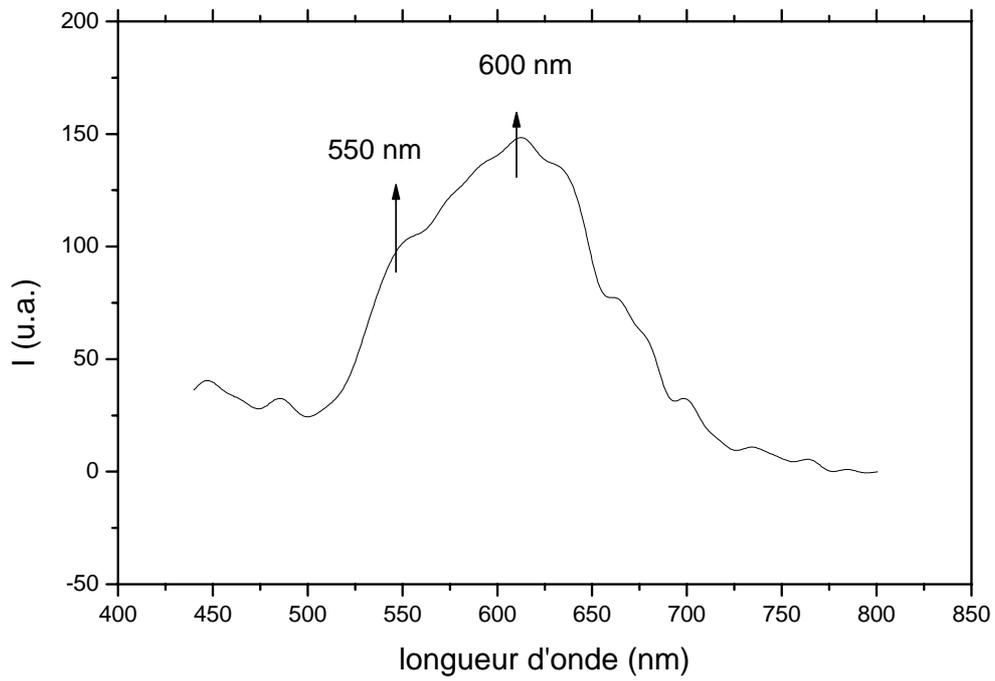


Figure IV.2 : Spectre d'émission après excitation avec un photon de 243 nm.

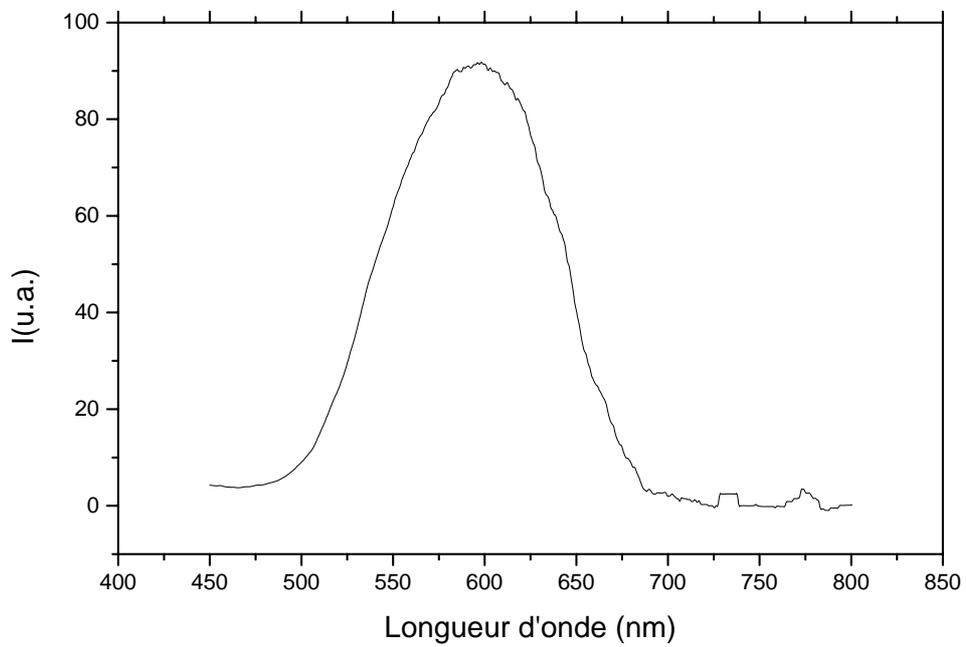


Figure IV.3 : Spectre d'émission après excitation avec un photon de 380 nm.

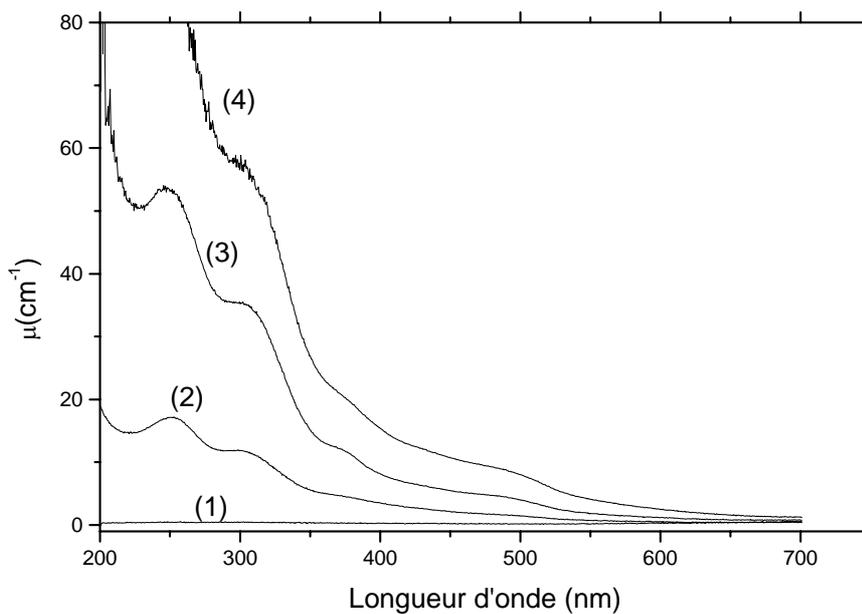


Figure IV.3 : Absorption obtenue pour le  $Y_3Al_5O_{12}$  irradié dans un réacteur à différentes fluences : (1)  $3.39 \times 10^{15}$ , (2)  $2.31 \times 10^{17}$ , (3)  $1.33 \times 10^{18}$  et (4)  $4.18 \times 10^{18}$   $n \cdot cm^{-2}$ .

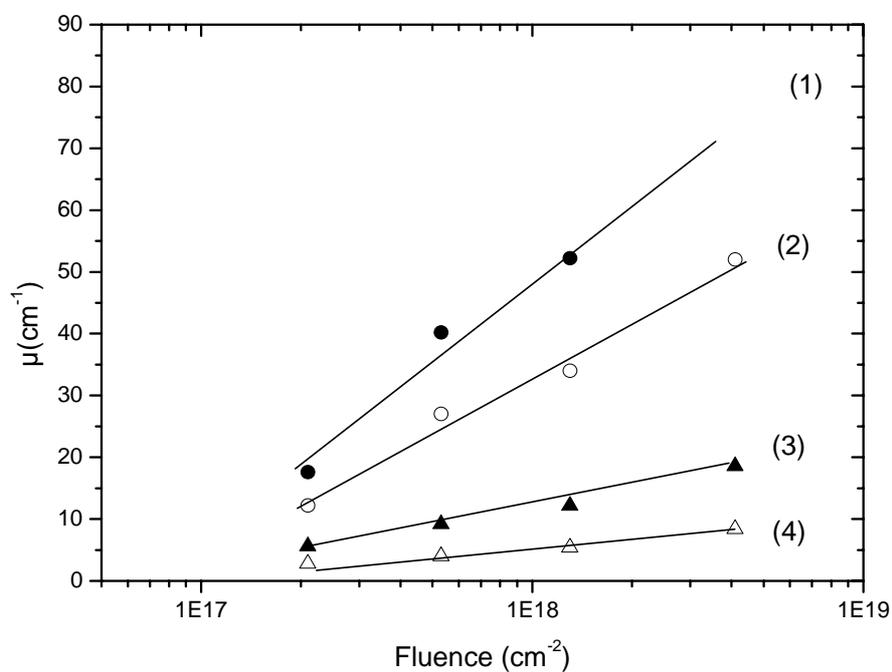


Figure IV.4 : Variation de l'absorption en fonction de la fluence de neutrons obtenue pour les bandes : (1) 243, (2) 300, (3) 380 et (4) 490 nm.

A partir de la formule de Smakula (éq. III.6), avec  $f = 1$ ,  $n = 1.99$  (dédue de l'équation de Sellmeier) et en supposant que les bandes sont des gaussiennes, nous avons calculé la concentration de centres F en fonction de la fluence. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.5. La ligne discontinue donne la variation linéaire au-delà de la fluence de  $4 \times 10^{17} \text{ n.cm}^{-2}$  où le nombre de déplacements peut être donné par l'équation III.10 avec  $n_0 = 0$ . La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant la formule III.14 donnant la cinétique d'accumulation de défauts. La courbe tend vers une saturation pour des fluences supérieures à  $4 \times 10^{18} \text{ n.cm}^{-2}$ .

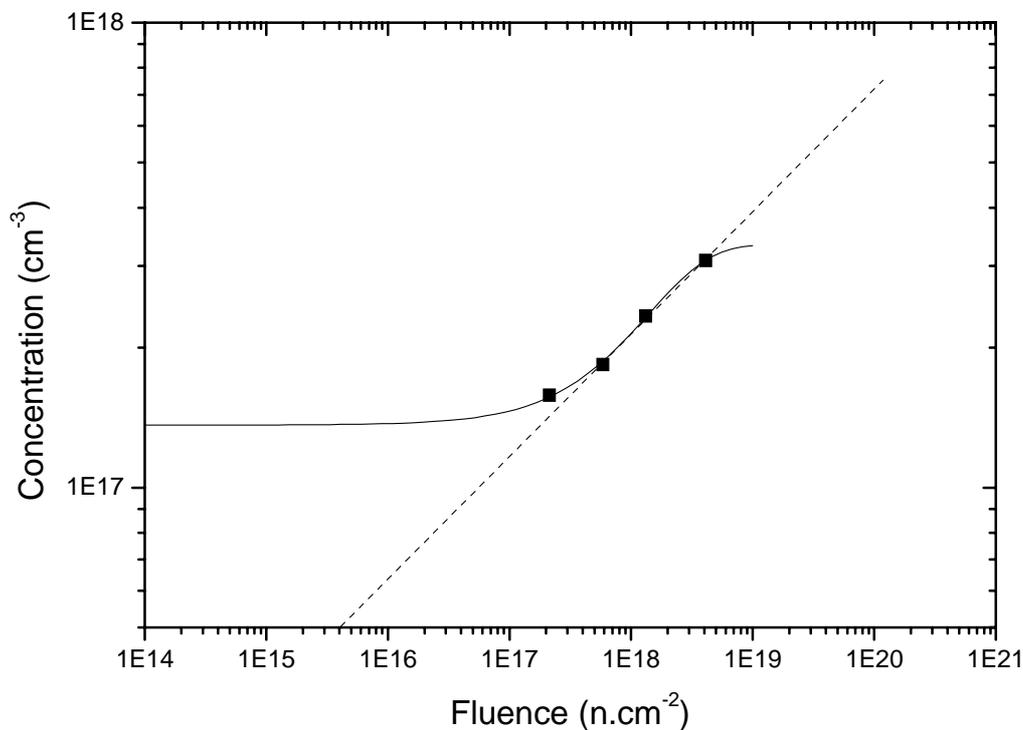


Figure IV.5 : Variation de la concentration de centre F en fonction de la fluence. La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation III.14. La ligne discontinue indique la variation linéaire de défauts dans la gamme de fluence analysée.

#### IV.1.1.2. Influence du traitement thermique (recuit)

Après irradiation aux neutrons, nous avons étudié l'influence du traitement thermique sur les propriétés des défauts ponctuels induits dans le  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . Le recuit est réalisé pendant 15 mn dans l'air à des températures variant de 300 à 1173 K. L'échantillon étudié correspond à

une fluence de  $4.1 \times 10^{18} \text{ n.cm}^{-2}$ . L'évolution de l'intensité des bandes d'absorption 250, 300, 380 et 500 nm en fonction de la température du recuit est représentée dans la figure IV.6.

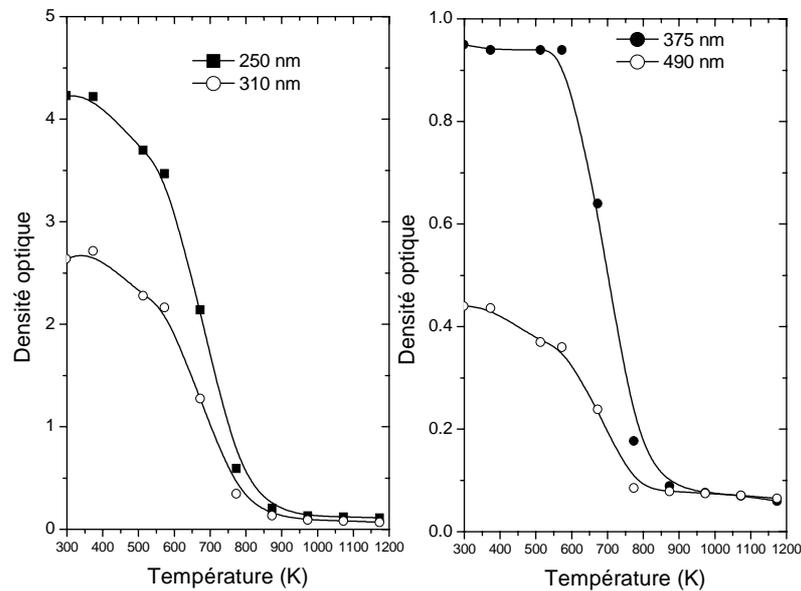


Figure IV.6 : Variation de la densité optique des bandes d'absorption 250, 300, 375 et 500 nm en fonction de la température du recuit.

L'intensité des bandes 250, 310 et 500 nm décroît en fonction de la température du recuit au-delà de 373 K. Par contre, l'intensité de la bande 380 nm associée aux centres  $F^+$  reste constant jusqu'à 573 K. Ensuite, environ 50% de défauts disparaissent après une température de 673 K. A 873 K, les défauts disparaissent complètement et l'échantillon reprend son état initial (transparent). L'évolution de la concentration de défauts  $N$  avec la température est donnée par l'expression [BIN55].

$$\ln \left\{ \left( \frac{n_{00}}{N} \right) - \left( \frac{n_{00}}{n_0} \right) \right\} = \frac{E}{kT} \quad (\text{IV.1})$$

avec

- $n_{00}$  et  $n_0$  : respectivement, la concentration des défauts après irradiation et la concentration des défauts au début de chaque recuit à la température  $T$ ,
- $E$  et  $k$  : l'énergie d'activation et la constante de Boltzman.

Le tracé du membre de gauche de l'équation IV.1 en fonction de  $(1/T)$  est présenté dans la figure IV.7. La concentration de défauts associés à la bande d'absorption 375 nm (centres  $F^+$ )

est calculée après chaque recuit utilisant la formule de Smakula avec  $f = 0.4$  [SPR91],  $n = 1.873$  (équation de Sellmeier) [TOM96] et  $w = 0.3$  eV. L'ajustement linéaire des données expérimentales donne une énergie d'activation de  $1.2 \pm 0.02$  eV.

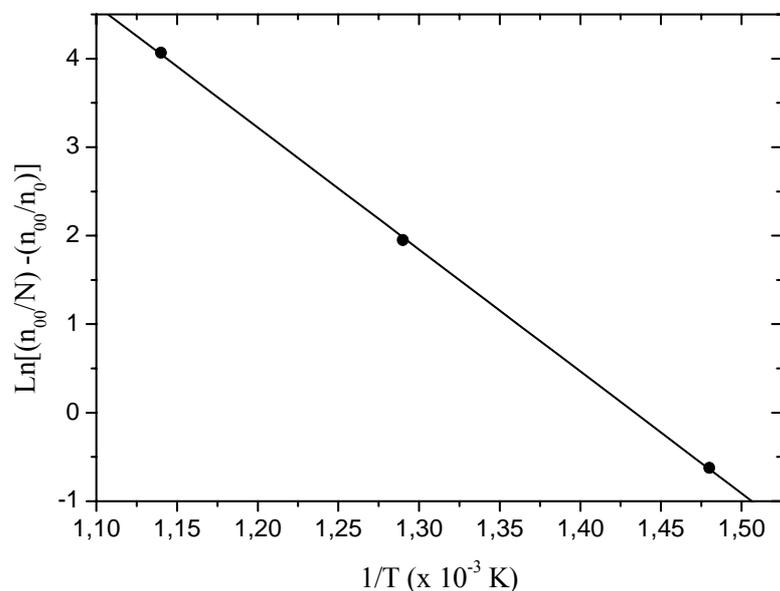


Figure IV.7 : L'allure du recuit des défauts associés aux centres  $F^+$  dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  irradié au réacteur avec une fluence de  $4.1 \times 10^{18}$  n/cm<sup>2</sup>.

#### IV.1.1.3. Absorption optique du $Y_3Al_5O_{12}$ irradié aux ions

Les bandes d'absorption observées sont les mêmes que dans le cas des irradiations aux neutrons c'est à dire 250, 300 380 et 490 nm. Néanmoins, contrairement aux neutrons très pénétrants, les ions lourds ont des parcours très faibles comparés à l'épaisseur de l'échantillon (0.5 mm). Pour cette raison, l'absorbance obtenue est normalisée par rapport au parcours de l'ion incident.

##### IV.1.1.3.1. Variation de l'absorption en fonction de la fluence

Pour tous les échantillons analysés, l'absorption augmente en fonction de la fluence. Par contre, aucun changement n'est observé sur le spectre de luminescence excité à 380 nm en fonction de la fluence. Les figures IV.8 a et b montrent respectivement la variation de l'absorption en fonction de la fluence et la luminescence obtenue pour deux fluences  $4 \times 10^{11}$  et  $7 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>.

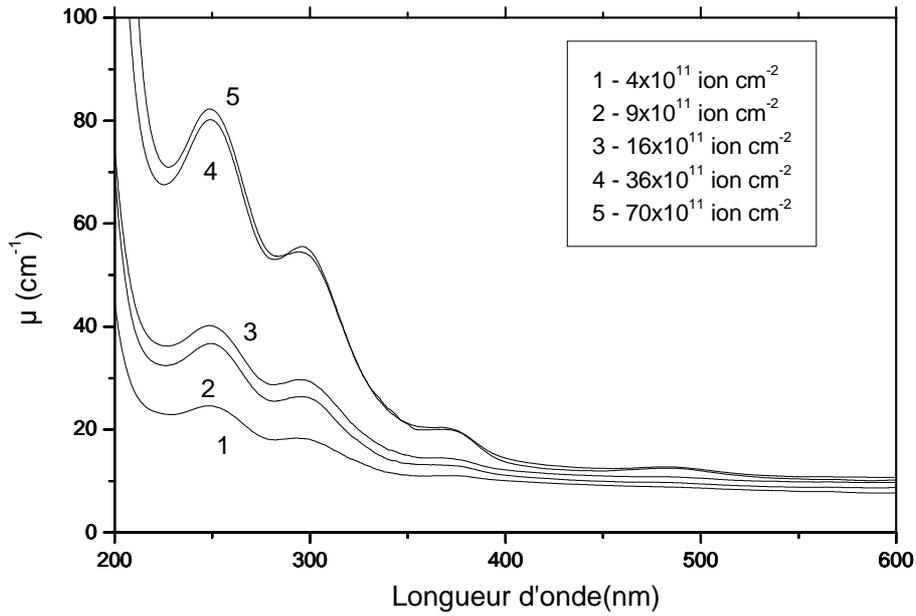


Figure IV.8.a : Absorption en fonction de la fluence obtenue pour l'ion  $^{51}\text{Cr}$  d'énergie 11 MeV/a et de perte d'énergie électronique 6 keV/nm.

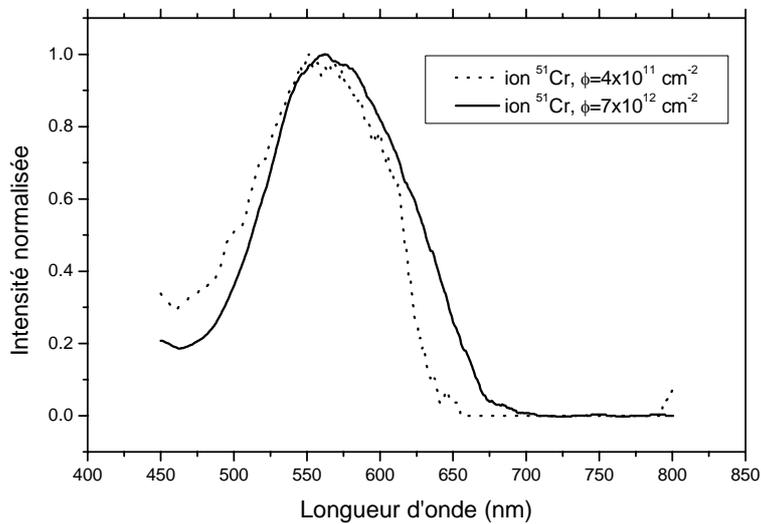


Figure IV.8.b : Luminescence obtenue pour l'ion  $^{51}\text{Cr}$  ( $E = 11$  MeV/a,  $dE/dx_e = 6$  keV/nm) pour deux fluences.

La variation du coefficient d'absorption à 243 nm en fonction de la fluence obtenue pour les pertes d'énergie électronique 6, 8, 9, 10, 19, 23 et 29 keV/nm est représentée sur les figures IV.9 à IV.15 respectivement. Pour les pertes d'énergies électroniques inférieures à 9 keV/nm, nous constatons l'apparition d'un premier plateau (la ligne discontinue sur les figures IV.9 et IV.10) montrant la saturation des défauts dus aux impuretés suivie d'une augmentation du coefficient d'absorption en fonction de la fluence, expliquant ainsi la création de nouveaux défauts induits par irradiation [IZE07-a]. Le même phénomène est observé dans d'autres matériaux [NIK00]. Les impuretés présentes dans l'échantillon piègent les électrons libérés par ionisation et saturent rapidement pour les faibles doses ( $\approx 10^3$  rad). Au fur et à mesure que la dose augmente, de nouveaux défauts sont créés et piègent à leur tour les électrons et deviennent des centres absorbants. Ces derniers saturent pour les doses très élevées ( $10^6$  rad). Au-delà de 9 keV/nm, le coefficient d'absorption demeure constant après une certaine fluence dépendant de l'ion incident. Il atteint une valeur d'environ  $180 \text{ cm}^{-1}$  correspondant à une concentration maximale de centre F de l'ordre de  $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  calculée en utilisant l'équation de Smakula avec  $f=1$ . L'ajustement des données expérimentales peut être effectué en utilisant l'équation de Poisson suivante :

$$y = N_s (1 - e^{-\sigma\phi}) \quad (\text{IV.2})$$

où  $N_s$  et  $\sigma$  représentent respectivement la saturation et la section efficace d'endommagement.

Les valeurs des paramètres  $N_s$  et  $\sigma$  sont reportées dans le tableau IV.1

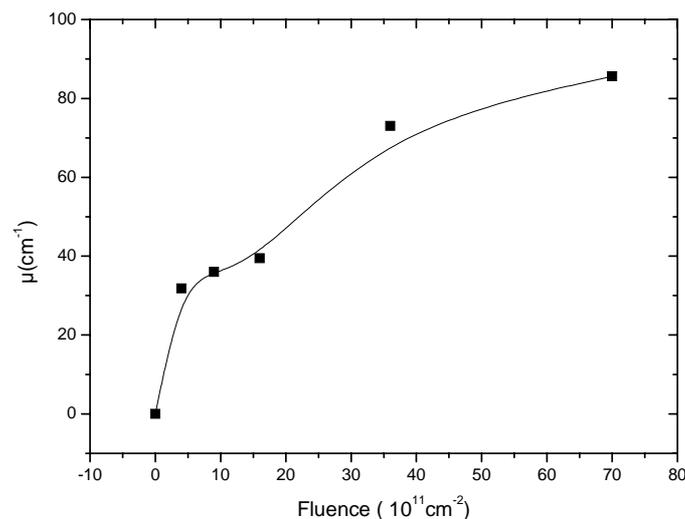


Figure IV.9 : Variation de l'absorption en fonction de la fluence (Ions Cr d'énergie 11 MeV/a et perte d'énergie électronique de 6 keV/nm). La ligne continue pour guider l'œil.

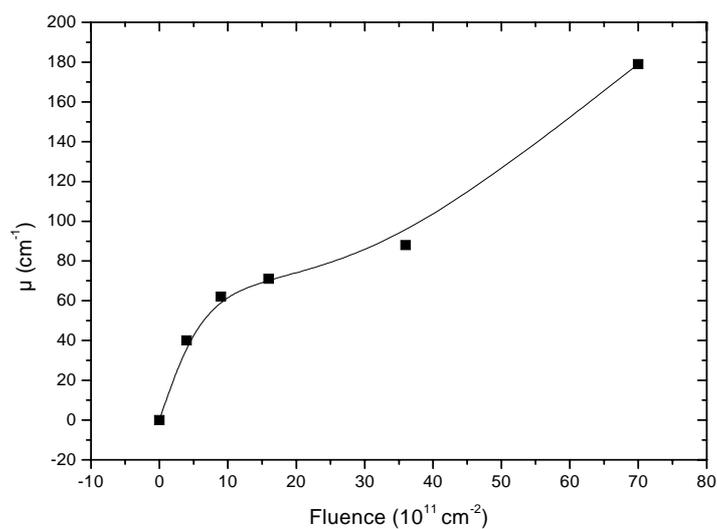


Figure IV.10 : Variation de l'absorption en fonction de la fluence (Ions Cr : 6.6 MeV/a – 8 keV/nm). La ligne continue est pour guider l'œil.

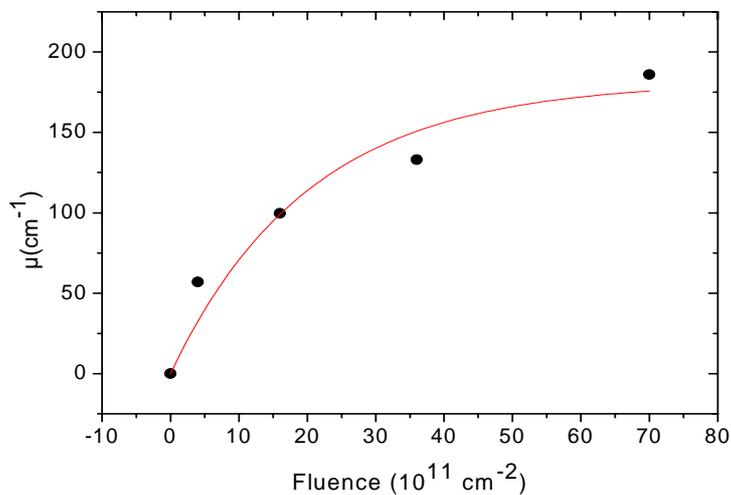


Figure IV.11 : Variation de l'absorption en fonction de la fluence (Ions Cr : 4.6 MeV/a – 9 keV/nm). La ligne continue est obtenue par l'ajustement des données expérimentales en utilisant l'équation IV.2.

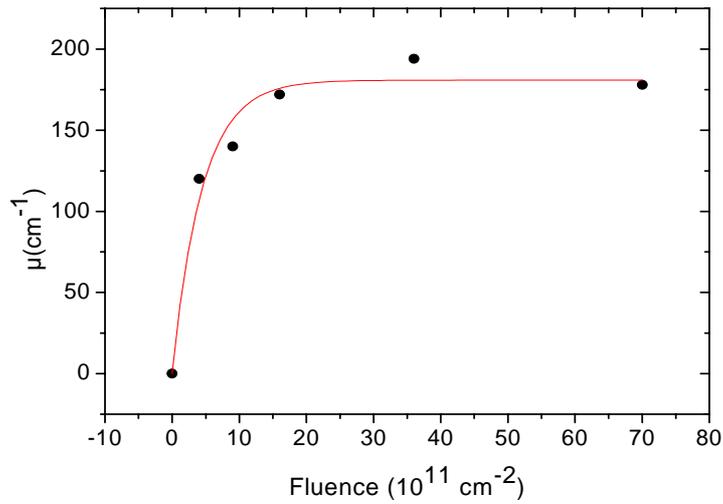


Figure IV.12 : Variation de l'absorption en fonction de la fluence (Ions Cr : 1.6 MeV/a – 10 keV/nm). La ligne continue est obtenue par l'ajustement des données expérimentales en utilisant l'équation IV.2.

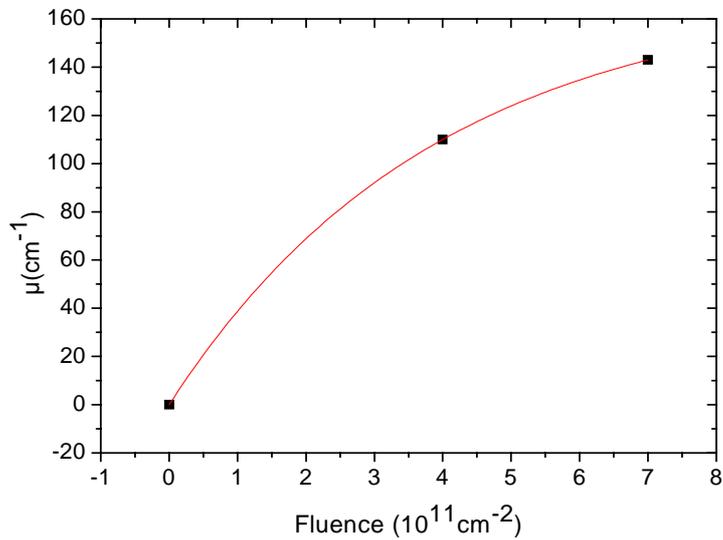


Figure IV.13 : Variation de l'absorption en fonction de la fluence (Ions Te : 2MeV/a – 19 keV/nm). La ligne continue est obtenue par l'ajustement des données expérimentales en utilisant l'équation IV.2.

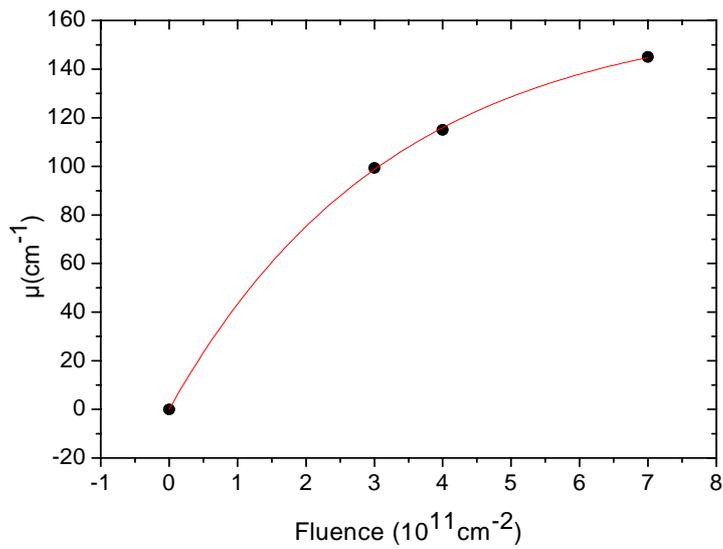


Figure IV.14 : Variation de l'absorption en fonction de la fluence (Ions Te : 1.2 MeV/a – 23 keV/nm). La ligne continue est obtenue par l'ajustement des données expérimentales en utilisant l'équation IV.2.

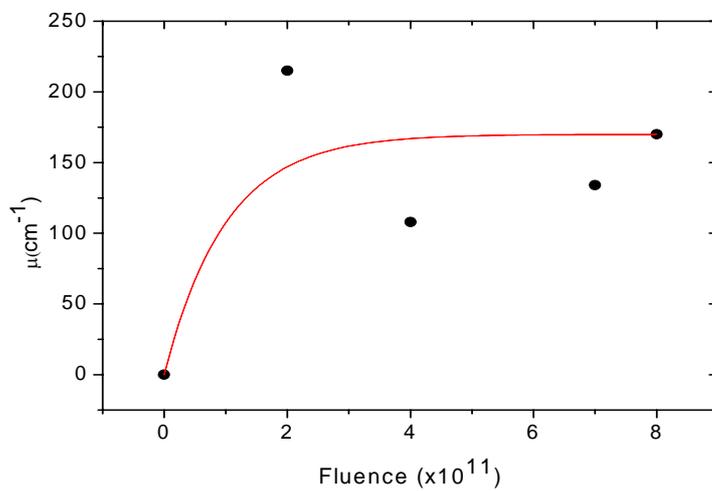


Figure IV.15 : Variation de l'absorption en fonction de la fluence (Ions Pb : 0.9 MeV/a – 29 keV/nm). La ligne continue est obtenue par l'ajustement des données expérimentales en utilisant l'équation IV.2.

Tableau IV.1 : Valeurs des constantes  $N_s$  et  $\sigma$  obtenues après l'ajustement des données expérimentales.

| Ion | Energie<br>(MeV/a) | $(dE/dx)_e$<br>(keV/nm) | $(dE/dx)_n$<br>$10^{-3}$ (keV/nm) | $N_s$ | $\sigma$ ( $\times 10^{-11}$ )<br>( $\text{cm}^2$ ) |
|-----|--------------------|-------------------------|-----------------------------------|-------|---|
| Cr  | 11.0               | 6                       | 4                                 | -     | -   |
| Cr  | 6.6                | 8                       | 6                                 | -     | -   |
| Cr  | 4.6                | 9                       | 8                                 | 181   | $0.05 \pm 0.01$                                     |
| Cr  | 1.7                | 10                      | 17                                | 181   | $0.16 \pm 0.05$                                     |
| Te  | 1.2                | 19                      | 104                               | 171   | 0.256   |
| Te  | 2                  | 23                      | 68                                | 163   | $0.31 \pm 0.008$                                    |
| Pb  | 1.0                | 29.0                    | 284                               | 170   | $0.45 \pm 0.05$                                     |

Le centre F est une lacune d'un atome d'oxygène occupée par deux électrons (chapitre III). Ce déplacement d'atomes est dû principalement aux collisions élastiques avec l'ion incident, processus nucléaire se produisant à la fin du parcours de l'ion. Pour tester la présence de centre F dans la zone de dommages nucléaires, nous avons représenté sur les figures VI.16 et VI.17, pour deux ions  $^{51}\text{Cr}$  et  $^{128}\text{Te}$ , la variation du coefficient d'absorption en fonction du nombre d'atomes déplacés «  $Q_n$  ».

$$Q_n = N_n \phi \quad (\text{IV.3})$$

$N_n$  est le nombre de déplacements par ion calculé par SRIM2003 et  $\phi$  la fluence.

L'évolution de la concentration de centre F est bien linéaire en fonction du nombre d'atomes déplacés. Ce qui explique que les défauts ponctuels sont produits dans la zone de perte d'énergie nucléaire comme observé, par Canut [CAN95], dans l' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

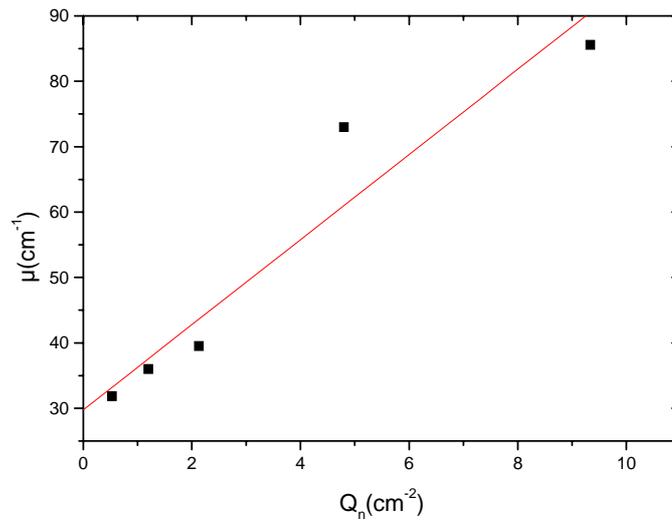


Figure IV.16 : Absorption en fonction de  $Q_n$ . obtenue pour un ion de  $^{51}\text{Cr}$  11 MeV/a;  $(dE/dx)_e = 6 \text{ keV/nm}$ ,  $(dE/dx)_n = 4 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ .

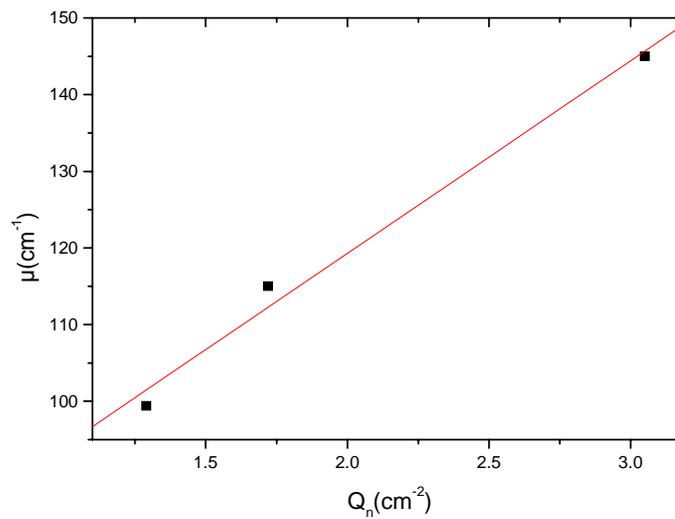


Figure IV.17 : Absorption en fonction de  $Q_n$ . obtenue pour un ion Te de 2 MeV/a;  $(dE/dx)_e = 23 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 68 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ .

#### IV.1.1.3.2. Variation de l'absorption en fonction de la perte d'énergie

Le coefficient d'absorption normalisé par rapport au parcours projeté augmente en fonction de la perte d'énergie. La figure IV. 18 donne les spectres UV-visible obtenus pour l'ion de  $^{51}\text{Cr}$  de fluence  $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  et pour différentes valeurs de  $(dE/dx)_e$  et  $(dE/dx)_n$ .

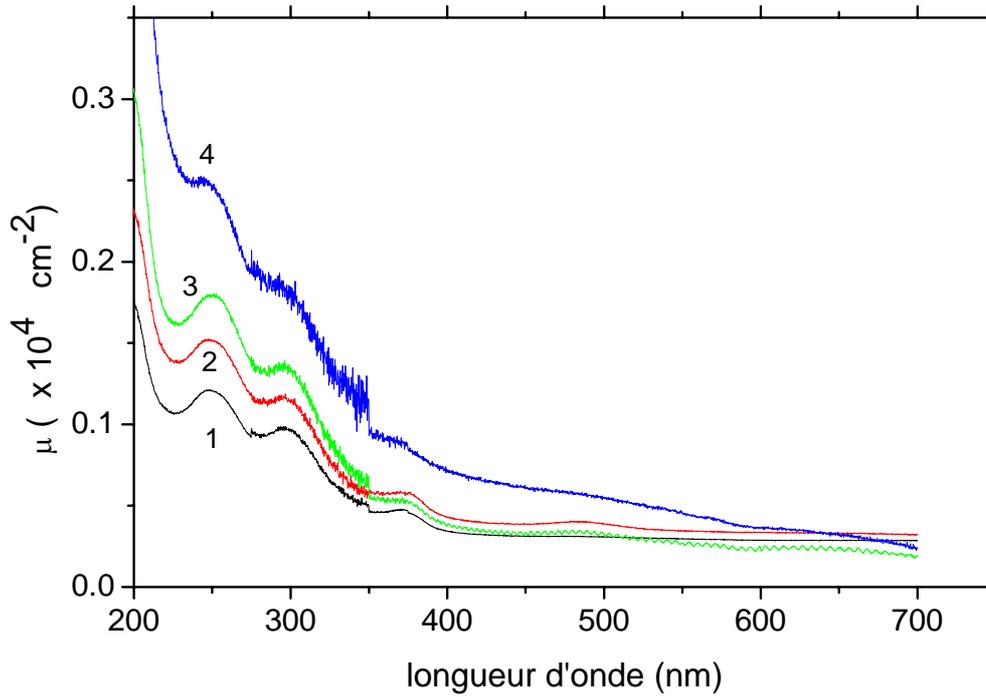


Figure IV.18 : Coefficient d'absorption obtenu pour un ion  $^{51}\text{Cr}$  avec une fluence de  $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . (1)  $(dE/dx)_e = 6 \text{ keV/nm}$ ,  $(dE/dx)_n = 4 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ ; (2)  $(dE/dx)_e = 8 \text{ keV/nm}$ ,  $(dE/dx)_n = 6 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ ; (3)  $(dE/dx)_e = 9 \text{ keV/nm}$ ,  $(dE/dx)_n = 8 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$  et (4)  $(dE/dx)_e = 10 \text{ keV/nm}$ ,  $(dE/dx)_n = 17 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ .

La figure VI.19 montre à titre de comparaison la variation du coefficient d'absorption normalisée par rapport à 243 nm en fonction de la perte d'énergie pour les ions suivants:

$^{51}\text{Cr}$ :  $E = 11 \text{ MeV/a}$ ;  $(dE/dx)_e = 6 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 4 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$

$^{51}\text{Cr}$ :  $E = 1.4 \text{ MeV/a}$ ;  $(dE/dx)_e = 10 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 17 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$

$^{128}\text{Te}$ :  $E = 2 \text{ MeV/a}$ ;  $(dE/dx)_e = 19 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 104 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$

$^{128}\text{Te}$ :  $E = 1.2 \text{ MeV/a}$ ;  $(dE/dx)_e = 23 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 68 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$

$^{208}\text{Pb}$ :  $E = 0.9 \text{ MeV/a}$ ;  $(dE/dx)_e = 29 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 284 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$

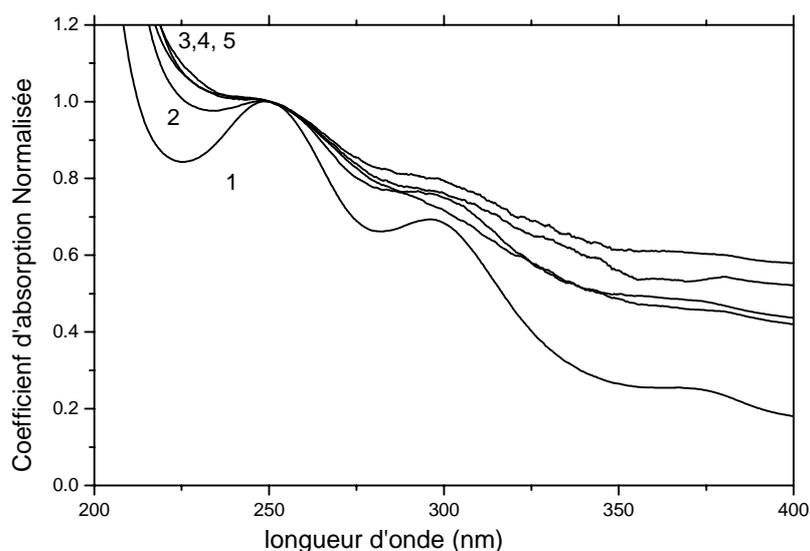


Figure IV.19 : Comparaison des coefficients d'absorption normalisés par rapport à l'absorption à 243 nm pour différents ions : (1)  $^{51}\text{Cr}$  ( $(dE/dx)_e = 6 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 4 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ ); (2)  $^{51}\text{Cr}$  ( $(dE/dx)_e = 10 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 17 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ ) ; (3)  $^{128}\text{Te}$  ( $(dE/dx)_e = 19.5 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 104 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ ); (4)  $^{208}\text{Pb}$  ( $(dE/dx)_e = 29 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 284 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ ).

Nous constatons que pour les pertes d'énergie électronique élevées, les bandes d'absorption s'élargissent. Les mesures de luminescence excitée à 380 nm montrent quant à elles l'influence de la perte d'énergie sur la largeur de la bande d'émission. La figure VI.20 montre le déplacement de la bande de luminescence, après irradiation, vers les longueurs d'onde élevées par rapport à l'échantillon vierge. Pour un ion  $^{51}\text{Cr}$  de  $(dE/dX)_e = 6 \text{ keV/nm}$ ,  $(dE/dX)_n = 4 \text{ keV}/\mu\text{m}$  et une fluence de  $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , la bande obtenue est centrée aux environs de 550 nm. Au fur et à mesure que la perte d'énergies augmente, la bande s'élargit et s'étale de 550 à 630 nm pour la perte d'énergie électronique supérieur à 20 keV/nm (figure IV.20). Elle peut être représentée par la somme de deux bandes (figure IV.20). Par conséquent, il semble exister un seuil  $(dE/dX)_e$  de formation de dommage responsable de l'émission de la bande située aux environs de 600 nm.

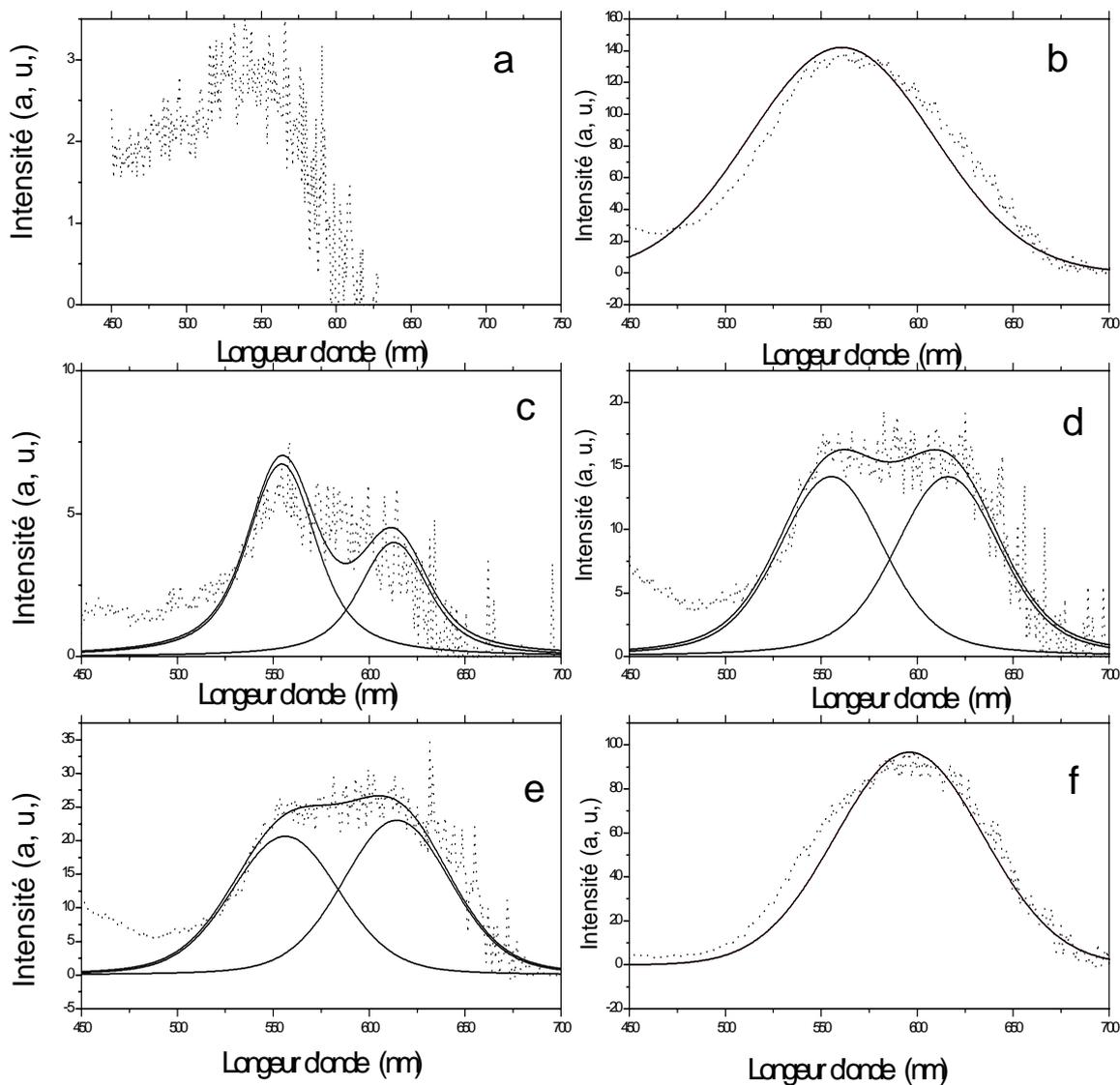


Figure V.20 : Spectres de luminescence obtenus après excitation avec un photon de longueur d'onde 380 nm. échantillon vierge spectre (a) ; échantillons irradié avec différents ions : (b)  $^{51}\text{Cr}$  ( $dE/dx_e = 6 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 4 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ ); (c)  $^{51}\text{Cr}$  ( $(dE/dx)_e = 10 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 17 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ ); (d)  $^{128}\text{Te}$  ( $(dE/dx)_e = 19.5 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 104 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ ); (e)  $^{128}\text{Te}$  ( $(dE/dx)_e = 23.2 \text{ keV/nm}$ ;  $(dE/dx)_n = 68 \times 10^{-3} \text{ keV/nm}$ ); et échantillon irradié aux neutrons spectre (f).

### IV.1.2. Mesure par diffraction X

Toutes les mesures de diffraction X ont été effectuées dans la gamme  $2\theta$  allant de 52 et 53.5° pour observer l'évolution du pic 444 en fonction de l'irradiation. La mesure du paramètre de maille «  $a$  » est réalisée avec une incertitude de l'ordre de 0.02 Å. Il faut signaler également que le parcours des rayons X de 1.54 Å est de l'ordre de 30 µm. Ainsi, le parcours de la plupart des ions utilisés dans ce travail dépasse la profondeur maximale vue par les rayons X à  $2\theta = 52.785^\circ$  ( $\approx 13$  µm). Par conséquent, l'étude de l'évolution de la déformation en fonction de la profondeur ne donne aucune information.

#### IV.1.2.1. Mesure de DRX du $Y_3Al_5O_{12}$ irradié dans un réacteur

La figure IV.21, montre un léger déplacement du pic 444 vers les faibles angles ( $2\theta$ ) obtenu à une fluence de neutrons rapides de  $4 \times 10^{18}$  n.cm<sup>-2</sup> par rapport à un échantillon vierge. Aucun déplacement n'est observé pour des fluences inférieures à celle-ci. Ce déplacement vers les angles  $2\theta$  faibles, explique l'expansion du paramètre de maille. La variation relative par rapport à un échantillon vierge (déformation) est déduite en utilisant l'expression :

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (IV.4)$$

Utilisant la valeur de «  $a$  », déduite à partir du déplacement du pic 444 (utilisant l'équation III.3), la valeur de  $\varepsilon$  obtenue à  $4 \times 10^{18}$  n.cm<sup>-2</sup> est de  $(0.053 \pm 0.026)$  %.

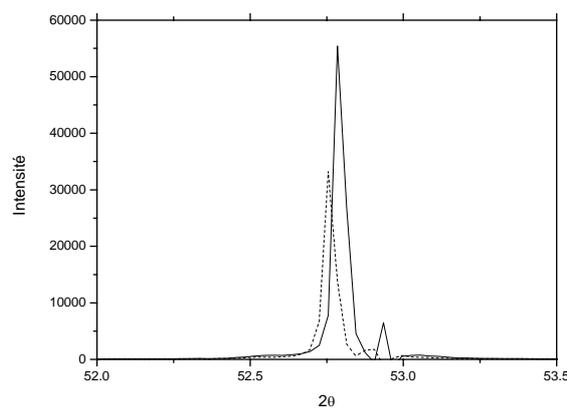


Figure IV.21 : Spectre de diffraction X montrant le pic 444. La ligne continue représente le spectre avant irradiation alors que la ligne discontinue représente le spectre après irradiation à une fluence de neutrons rapides de  $4 \times 10^{18}$  n.cm<sup>-2</sup>.

#### IV.1.2.2. Mesure de DRX du $Y_3Al_5O_{12}$ irradié aux ions

Durant l'irradiation, tous les échantillons ont été masqués partialement dans le but d'étudier le gonflement par comparaison directe avec la partie vierge. Lors d'une analyse par diffraction X, les deux parties de l'échantillon sont observées en même temps. Ainsi, le spectre de diffraction X présente deux pics. Le premier est la diffraction du pic (444) connu du cristal  $Y_3Al_5O_{12}$  situé à  $2\theta = 52.785^\circ$  avec un paramètre du réseau de  $12.003 \text{ \AA}$ . Le second est le pic (444) déplacé vers les faibles angles  $2\theta$  de la partie irradiée. Les échantillons irradiés avec des ions  $^{51}\text{Cr}$  avec une perte d'énergie électronique de  $6 \text{ keV/nm}$  n'ont révélé aucun déplacement du pic 444 même à une fluence de  $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . Au-delà de cette valeur, le pic se déplace progressivement vers les faibles  $2\theta$ . Ceci explique que la partie irradiée de l'échantillon est soumise à une pression causée probablement par la présence de traces amorphes de différentes dimensions induites par l'irradiation. Au fur et à mesure que la fluence augmente, le pic s'élargit et atteint une saturation à  $29 \text{ keV/nm}$  sans indiquer aucune relaxation comme observée dans  $Y_3Fe_5O_{12}$  par Costantini [COS92] (figures IV.22 et IV.23). En outre, il faut noter que même à  $29 \text{ keV/nm}$ , l'échantillon reste toujours monocristallin.

La variation de la déformation en fonction de la fluence est représentée sur les figures IV.24 à IV.29 respectivement pour les pertes d'énergie électronique  $10, 19, 23, 29, 39$  et  $46 \text{ keV/nm}$ . Les lignes continues sont l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation de Poisson :

$$\varepsilon = 1 - e^{-\sigma\phi} \quad (\text{IV.5})$$

où  $\sigma$  est la section efficace d'endommagement. Les valeurs de  $\sigma$  déduites de l'ajustement sont reportées dans le tableau IV.2

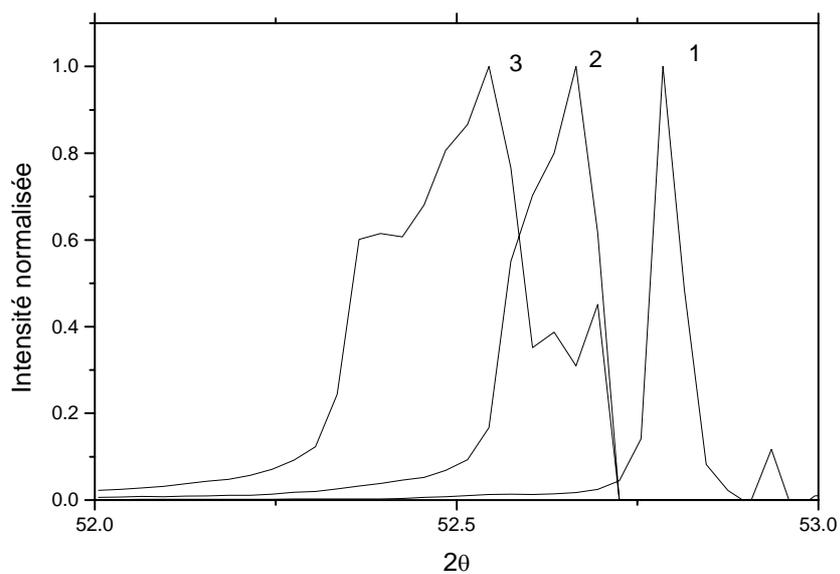


Figure IV.22 : Evolution en fonction de la fluence du pic (444) de la partie irradiée aux ions  $^{51}\text{Cr}$ - (1.7 MeV/a,  $(dE/dX)_e = 10$  keV/nm ;  $(dE/dX)_n = 17 \times 10^{-3}$  keV/nm). (1) vierge; (2)  $3.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  ; (3)  $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  .

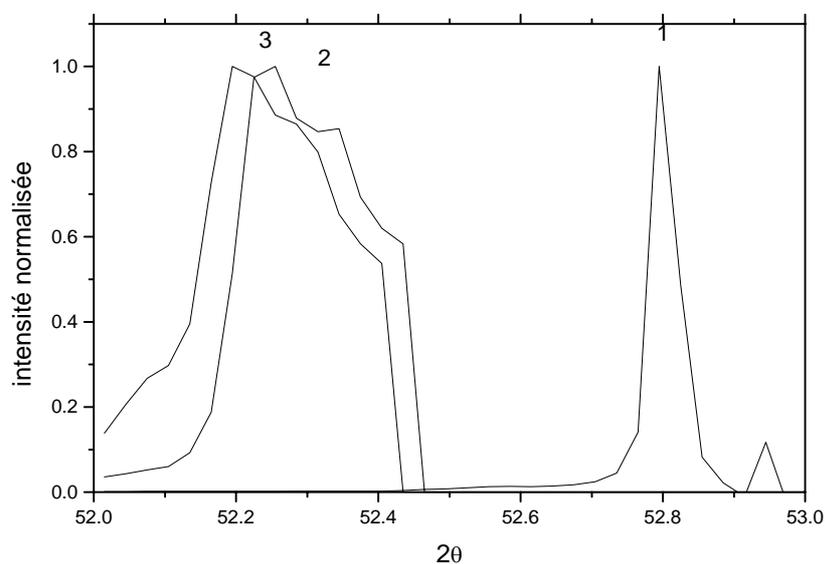


Figure IV.23 : Evolution en fonction de la fluence du pic (444) de la partie irradiée aux ions (Pb- (0.9 MeV/a,  $(dE/dX)_e = 29$  keV/nm ;  $(dE/dX)_n = 284 \times 10^{-3}$  keV/nm). (1) vierge; (2)  $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  ; (3)  $8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  .

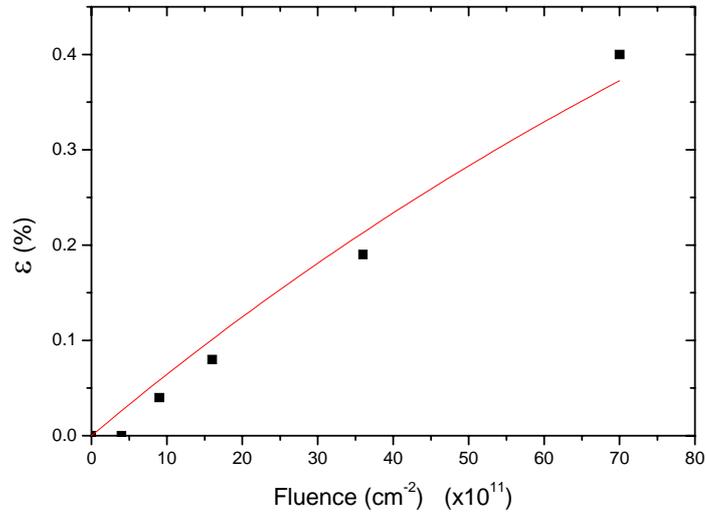


Figure IV.25 : Variation de la déformation en fonction de la fluence pour l'ion Cr : 1.7MeV/a. La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation IV.5.

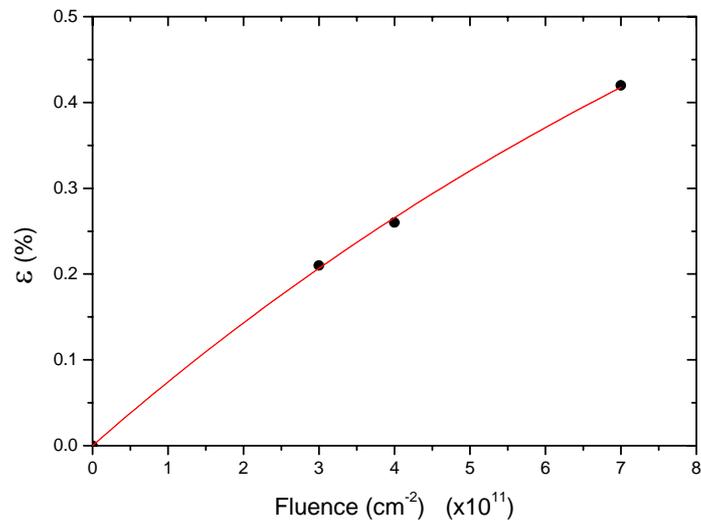


Figure IV.26: Variation de la déformation en fonction de la fluence de Te : 1.2 MeV/a. La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation IV.5.

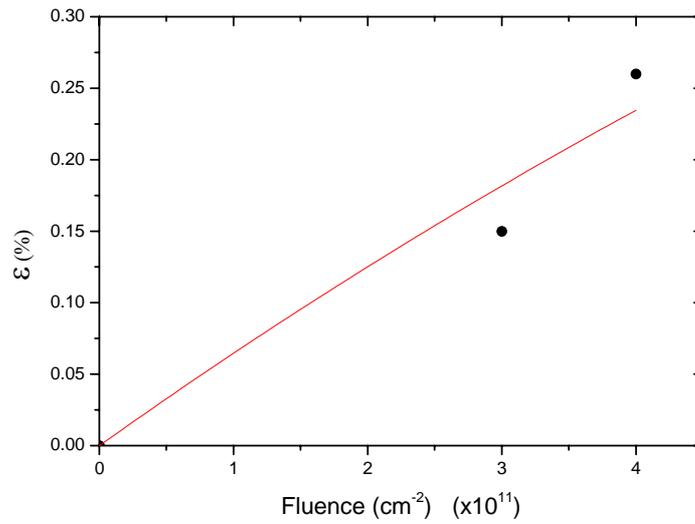


Figure IV.27 : Variation de la déformation en fonction de la fluence de Te : 2 MeV/a. La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation IV.5.

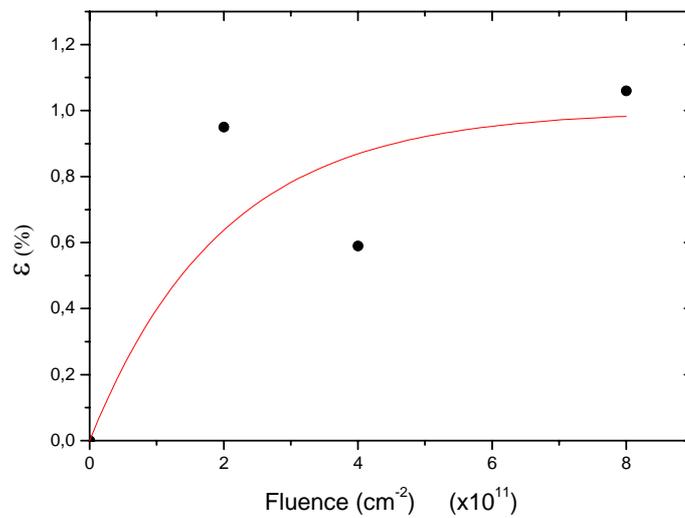


Figure IV.28 : Variation de la déformation en fonction de la fluence de Pb : 0.9 MeV/a. La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation IV.5.

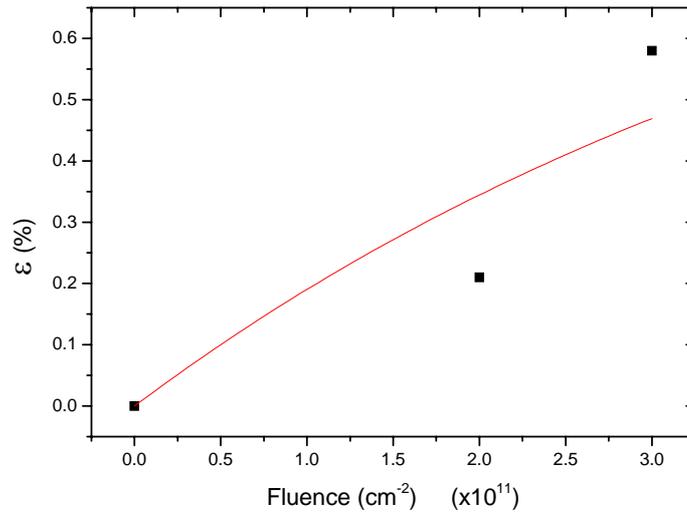


Figure IV.29 : Variation de la déformation en fonction de la fluence Pb : 4.6 MeV/a. La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation IV.5.

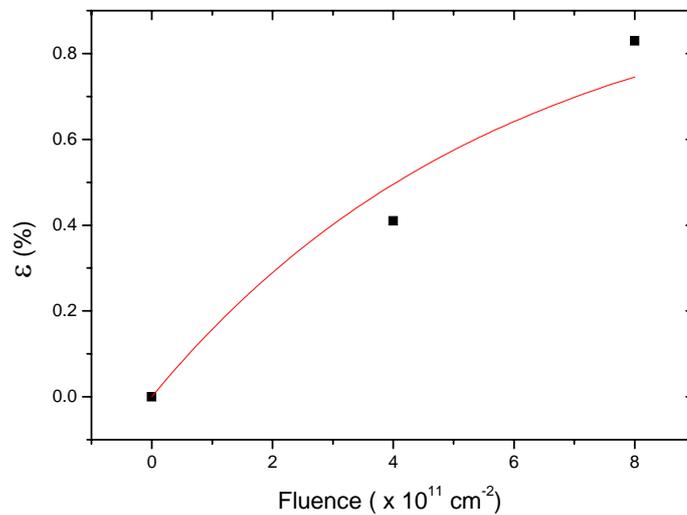


Figure IV.30 : Variation de la déformation en fonction de la fluence de U : 3.7 MeV/a. La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation IV.5.

Tableau IV.2 : Valeurs de  $\sigma$  déduites de l'ajustement des données expérimentales

| Ions | Energie<br>(MeV/a) | $(dE/dX)_e$<br>(keV/nm) | $(dE/dX)_n$<br>$10^{-3}(\text{keV/nm})$ | $\sigma$<br>( $\times 10^{-11}$ ) (cm <sup>2</sup> ) |
|------|--------------------|-------------------------|---|--|
| Cr   | 11                 | 6                       | 4                                       | -  |
| Cr   | 6.6                | 8                       | 6                                       | -  |
| Cr   | 4.6                | 9                       | 8                                       | -  |
| Cr   | 1.7                | 10                      | 17                                      | 0.007±0.0004   |
| Te   | 1.2                | 19                      | 104                                     | 0.077±0.0007   |
| Te   | 2                  | 23                      | 68                                      | 0.067±0.007  |
| Pb   | 0.9                | 29                      | 284                                     | 0.51±0.28  |
| Pb   | 4.6                | 39                      | 77                                      | 0.211±0.06   |
| U    | 3.7                | 46                      | 103                                     | 0.171±0.028  |

#### IV.1.3. Mesure de profilométrie de surface

La mesure du gonflement des échantillons irradiés montre une évolution en fonction de la fluence. La figure IV.30 montre, à titre d'exemple, la hauteur du gonflement obtenue dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  irradié aux ions Cr à différentes fluences. Pour les ions Cr, le gonflement augmente linéairement en fonction de la fluence même à une fluence de  $7 \times 10^{12}$  ions.cm<sup>-2</sup>. Alors que pour les ions plus lourds, notamment le Pb, la saturation est atteinte déjà à  $2 \times 10^{11}$  ions.cm<sup>-2</sup> (figures IV.31 à IV.35). Puisque le gonflement mesuré est dû à la contribution de tout les défauts produits le long du parcours de l'ion, nous avons utilisé la perte d'énergie électronique moyenne  $\langle (dE/dx)_e \rangle$ .

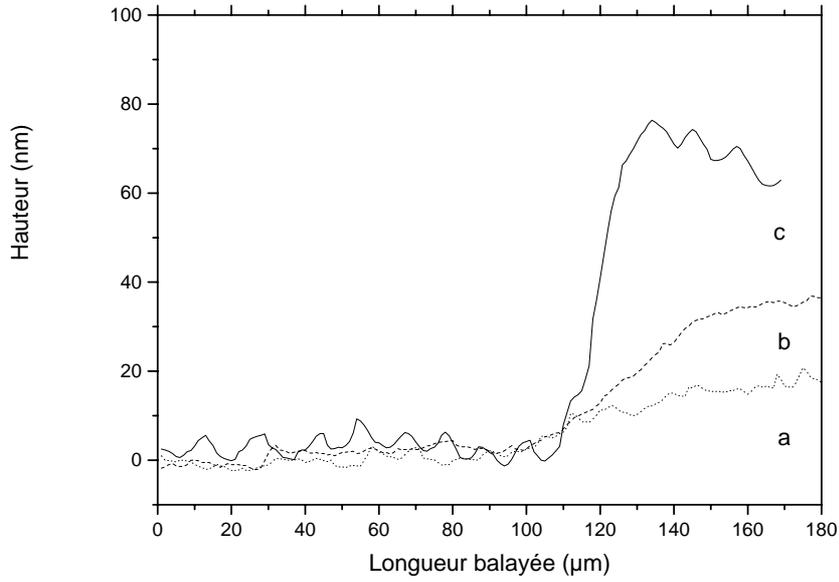


Figure IV.30 : Le balayage du profilomètre à partir de la partie vierge vers la partie irradiée avec des ions Cr d'énergie 11 MeV/a. (a)  $1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , (b)  $3.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  et (c)  $7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

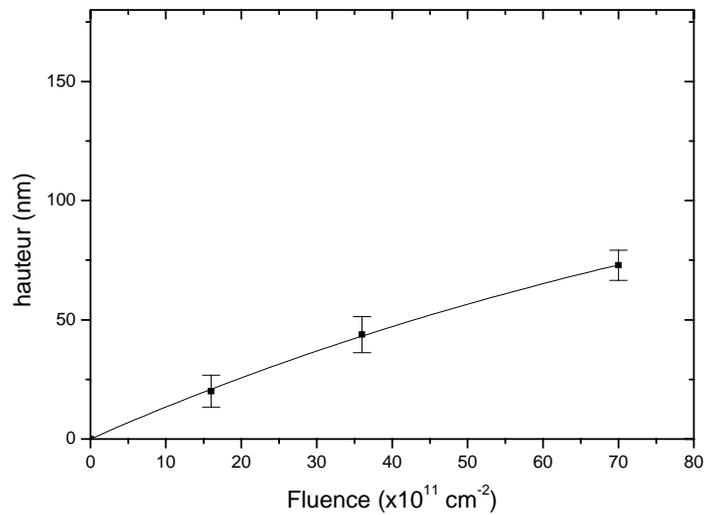


Figure IV.31 : Gonflement en fonction de la fluence obtenu pour l'ion Cr : 11 MeV/a ;  $\langle dE/dx \rangle_e = 8 \text{ keV/nm}$ . La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation IV.4.

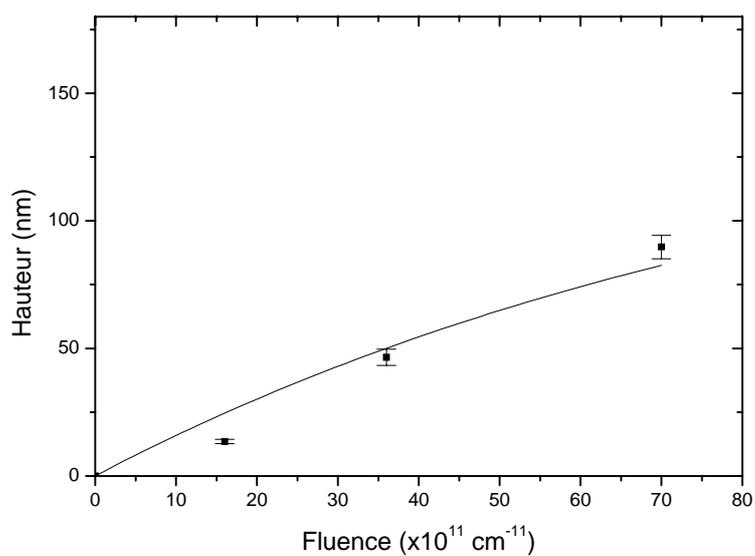


Figure IV.32 : Gonflement en fonction de la fluence obtenu pour l'ion de Cr: MeV/a;  $\langle dE/dx \rangle_e = 9 \text{ keV/nm}$ . La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation IV.4.

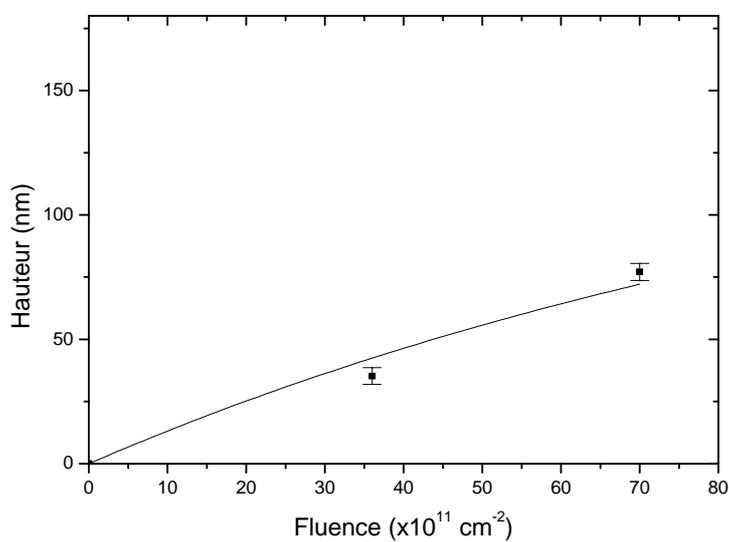


Figure IV.33 : Gonflement en fonction de la fluence obtenu pour l'ion de Cr: 1.7 MeV/a;  $\langle dE/dx \rangle_e = 8 \text{ keV/nm}$ . La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation IV.4.

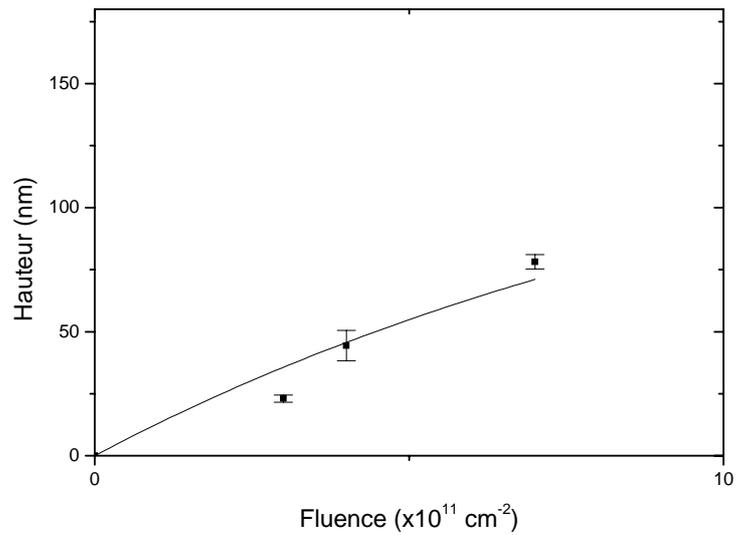


Figure IV.34 : Gonflement en fonction de la fluence obtenu pour l'ion Te : 2 MeV/a;  $\langle dE/dx \rangle_e = 15 \text{ keV/nm}$ . La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation IV.4.

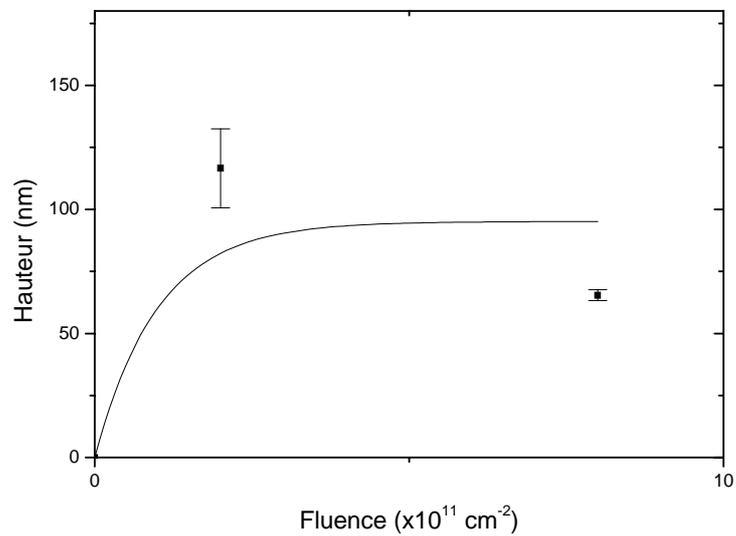


Figure IV.35 : Gonflement en fonction de la fluence obtenu pour l'ion Pb pour une énergie 0.9 MeV/a;  $\langle dE/dx \rangle_e = 17 \text{ keV/nm}$ . La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation IV.4.

La ligne continue est l'ajustement de données expérimentales utilisant l'équation de Poisson, (Expression (IV.4)) où  $\sigma$  a la même signification que dans le cas des méthodes d'analyse précédentes. Les valeurs de  $\sigma$  déduites sont reportées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Valeurs de  $\sigma$  déduites de l'ajustement utilisant l'équation IV.4. La perte d'énergie électronique moyenne est déterminée par le rapport de l'énergie de l'ion incident sur la parcours projeté.

| Ion | Energie<br>(MeV/a) | $\langle dE/dx \rangle_e = E_i/R$<br>(keV/nm) | $\sigma$<br>( $\times 10^{-11}$ ) ( $\text{cm}^{-2}$ ) |
|-----|--------------------|---|--|
| Cr  | 11.0               | 8   | 0.009 $\pm$ 0.001                                      |
| Cr  | 4.6                | 9   | 0.011 $\pm$ 0.001                                      |
| Cr  | 1.7                | 8   | 0.0086 $\pm$ 0.0008                                    |
| Te  | 2.0                | 15  | 0.085 $\pm$ 0.01                                       |
| Pb  | 0.9                | 17  | 0.80 $\pm$ 0.01  |

## IV.2. Dommages induits par irradiation aux neutrons dans la zircone stabilisée à l'yttrium.

### IV.2.1. Préparation de la zircone stabilisée

A température ambiante l'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) est monoclinique. Il se transforme en phase quadratique à 1170°C et en phase cubique à 2300°C. Ce changement de phase monoclinique-quadratique-cubique-monoclinique après refroidissement fragilise la zircone. Pour éviter cela, des oxydes sont ajoutés à la zircone pour stabiliser les phases quadratique ou cubique. Ceci empêche la transformation de la phase quadratique –monoclinique après refroidissement. Les oxydes stabilisants utilisés généralement sont  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{TiO}_2$ . Ils sont rajoutés en solution solide dans la zircone sous forme d'interstitiels pour les petits ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) ou substitutionnels pour les gros ions ( $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ). Un ajout d'une petite quantité d'oxyde (3 – 8% mole) conduit à une stabilité partielle (PSZ) (Partially stabilized zirconia). Un ajout plus de 15% mole permet une stabilité totale (FSZ) (Full stabilized zirconia). La distribution des stabilisants dans la matrice dépend du mode de préparation de la céramique.

Dans ce travail, nous avons utilisé comme technique d'élaboration, la méthode de calcination réactive et l'oxyde d'yttrium comme stabilisant. Les poudres de  $Y_2O_3$  et  $ZrO_2$  utilisées sont produites par l'entreprise Heraeus (Allemagne) avec une pureté de 99%. La dimension moyenne des grains est de l'ordre de 40 nm.

Les poudres sont d'abord desséchées à une température de  $300^\circ C$  pendant 4 heures. Immédiatement après, un gramme des composés ( $ZrO_2 - 8 \text{ wt.}\% Y_2O_3$ ) est bien mélangé et homogénéisé dans un mortier en agate. La poudre obtenue est pressée avec une presse uniaxiale sous une pression de  $2 \text{ tonnes/cm}^2$  à température ambiante. Ainsi des pastilles de 1 mm d'épaisseur et 12 mm de diamètre sont élaborées. Le frittage est effectué à une vitesse de température de ( $5^\circ C/\text{minute}$ ) à  $1600^\circ C$  pendant 4 heures. Trois pastilles notées YSZ-0, YSZ-1, YSZ-2 et YSZ-3 sont préparées. Afin de faire une comparaison avec la stabilité de la zircone élaborée, une pastille de zircone pure est également préparée et frittée à  $1300^\circ C$  pendant 4 heures.

#### **IV.2.1.1 Caractérisation de la zircone stabilisée à l'yttrium élaborée**

##### **IV.2.1.1.1 Diffraction X**

Les figures IV. 36 et IV. 37 montrent respectivement les spectres de diffraction X obtenus pour la zircone pure et la zircone stabilisée. Il est clair que la zircone pure a repris sa phase initiale (phase monoclinique) après refroidissement. Alors que les trois phases (monoclinique, quadratique et cubique) sont maintenues à la température ambiante dans le cas de la zircone stabilisée. Le tableau IV.4 montre l'identification des phases ainsi que les paramètres du réseau de chaque phase. Les paramètres du réseau sont déduits par l'aide du programme AFFMA (Affinement de paramètre de maille).

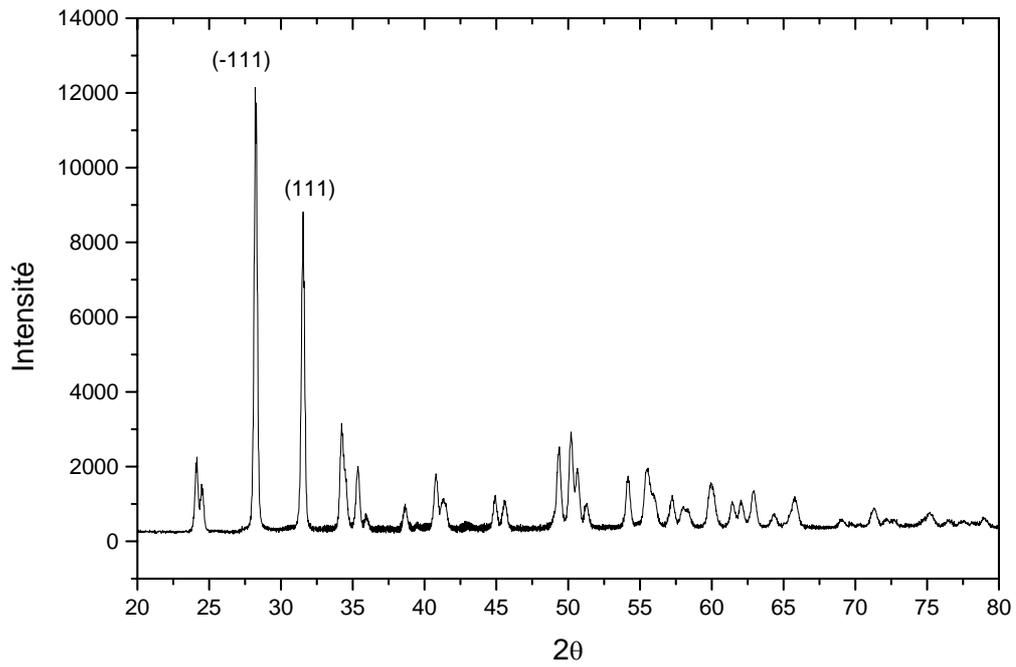


Figure IV.36 : Spectre de diffraction X de la zircone pure.

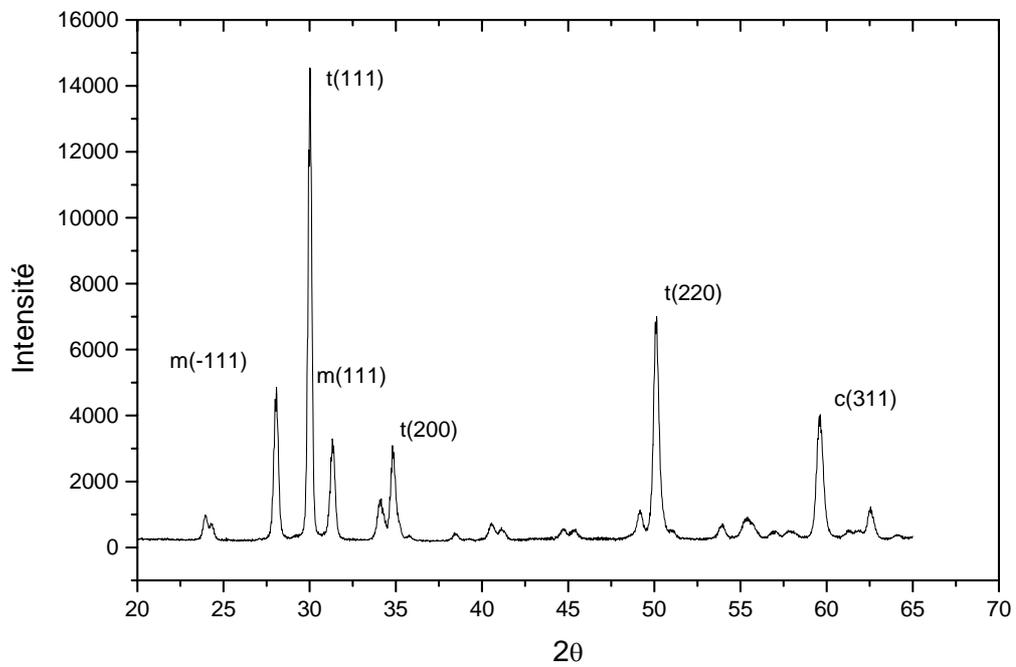


Figure IV.37 : Spectre de diffraction X de la zircone stabilisée

Tableau IV.4 : Paramètres du réseau pour chaque phase présente dans la zircone stabilisée

| Paramètre du réseau | Monoclinique | quadratique | Cubique |
|---------------------|--------------|-------------|---------|
| A                   | 5.1098       | 5.1293      | 5.14    |
| B                   | 5.1814       | 5.1293      | 5.14    |
| C                   | 5.2703       | 5.2488      | 5.14    |

Utilisant la relation de Fillet (équation 1) [FIL87], la fraction en masse de la phase quadratique formée est de l'ordre de 60%.

$$X_t = \frac{I_t(111)}{(1.38[I_m(\bar{1}11) + I_m(111)] + I_t(111))} \quad (\text{IV.6})$$

avec

$I_m$  et  $I_t$  sont les intensités des pics.

#### IV.2.1.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La photographie de la zircone stabilisée obtenue avec un microscope à balayage ESEM, XR 30 est présentée dans la figure IV.38 dans laquelle nous constatons les propriétés suivantes :

- Faible porosité,
- Densité élevée de la pastille,
- La distribution de la taille des grains, mesurée par la méthode des interceptes [ASTM84], est présentée dans la figure IV.39.
- La taille moyenne des grains mesurée est de l'ordre de  $(0.8 \pm 0.4) \mu\text{m}$ .

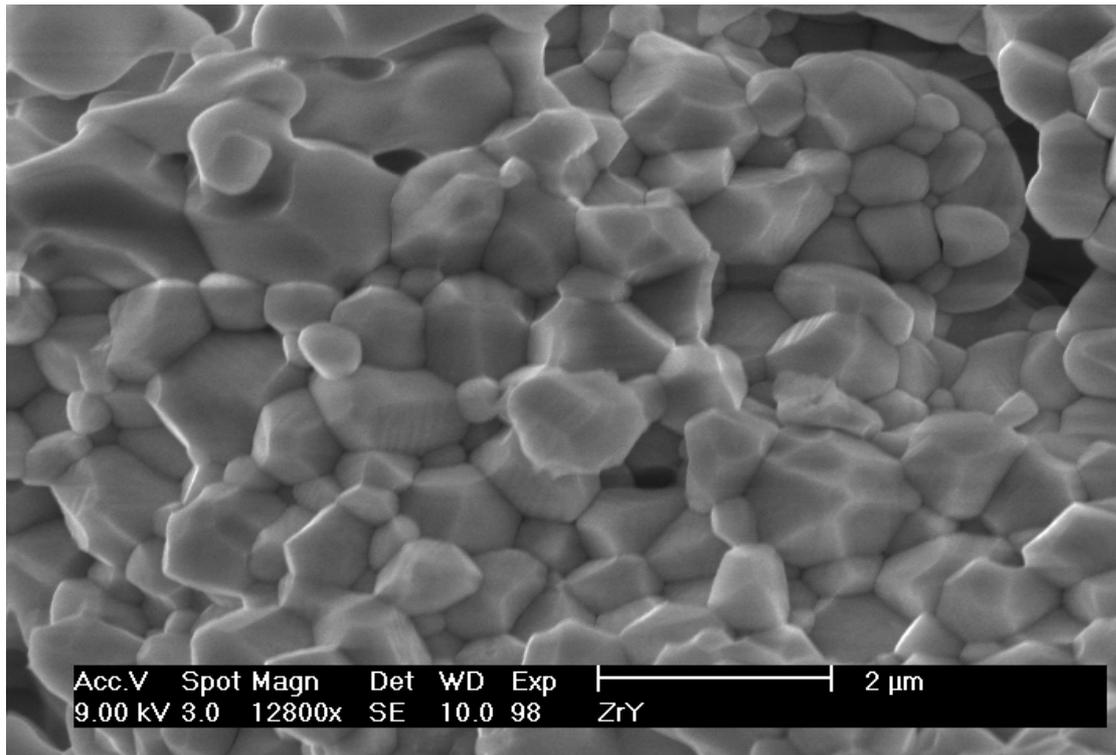


Figure IV.38 : Image de la zircone stabilisée obtenue par le MEB (ESEM, XR 30).

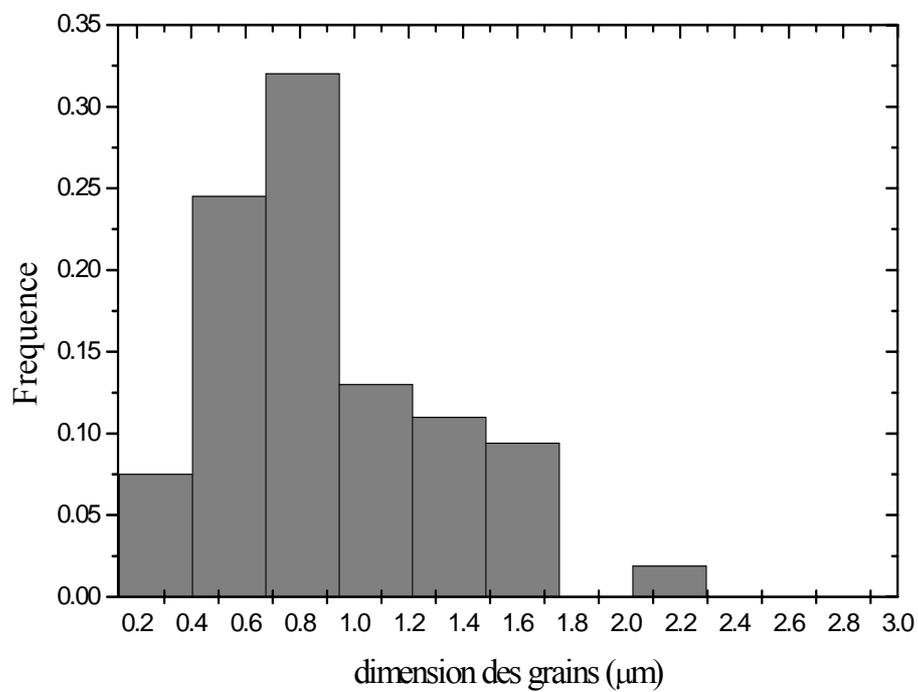


Figure IV.39 : Distribution de la taille des grains des échantillons YSZ mesurée en utilisant la méthode des interceptes.

Les observations au MEB ont été couplées à l'analyse EDX ( Energy Dispersive X-ray spectroscopy), notamment pour observer l'homogénéité de la distribution de l'yttrium dans la pastille de la zircone. La technique consiste à enregistrer le nombre de rayons X émis par le matériau suite à son bombardement par des électrons en fonction de leur énergie. Alors que les raies L de Zr et de Y sont confondues, il faut utiliser pour doser l'Yttrium une tension d'accélération suffisamment élevée (30 keV) pour que la raie K soit suffisamment intense. Pour obtenir une statistique acceptable, l'analyse doit être effectuée sur plusieurs grains. La concentration de l'Yttrium dans chaque grain analysé est déduite du spectre EDX (figure IV.40 par exemple). Les résultats montrent que la concentration varie entre 11.5 à 14.5 wt %. La valeur moyenne est de  $(12.6 \pm 2)$  wt % yttrium.

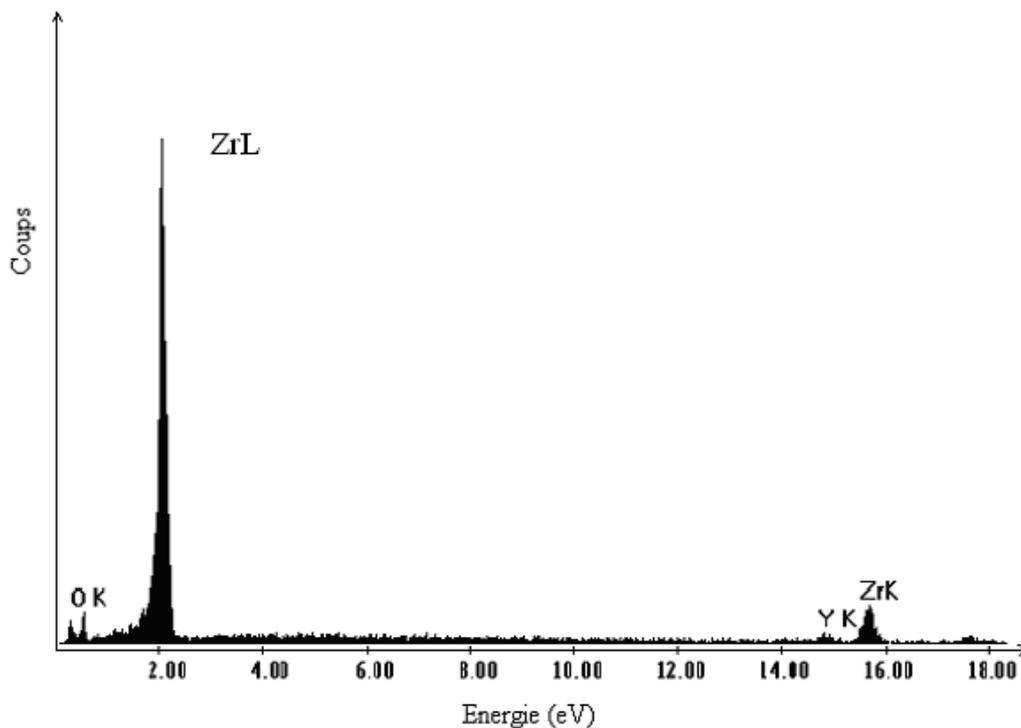


Figure IV.40 : Spectre EDX de la zircone stabilisée montrant la raie  $X_k$  de l'yttrium et du zirconium.

## IV.2.2. Caractérisation de la zircone stabilisée à l'yttrium après irradiation aux neutrons

### IV.2.2.1. Diffraction X

Trois échantillons notés (YSZ-1, YSZ-2, YSZ-3) ont été irradiés dans la cage centrale du réacteur NUR où la température ne dépasse guère les 40°C. Le temps d'irradiation était de 4, 24 et 77 heures. Après irradiation, les échantillons ont été caractérisés par la diffraction X et comparés à l'échantillon de référence YSZ-0 (non irradié). Les paramètres du réseau ( $a$  et  $c$ ), déduits du spectre de diffraction X, sont représentés sur la figure IV. 41. Aucun changement n'est observé après 77 heures d'irradiation [IZE06]. Les petites variations sont probablement dues à la variation de la pression lors de l'élaboration.

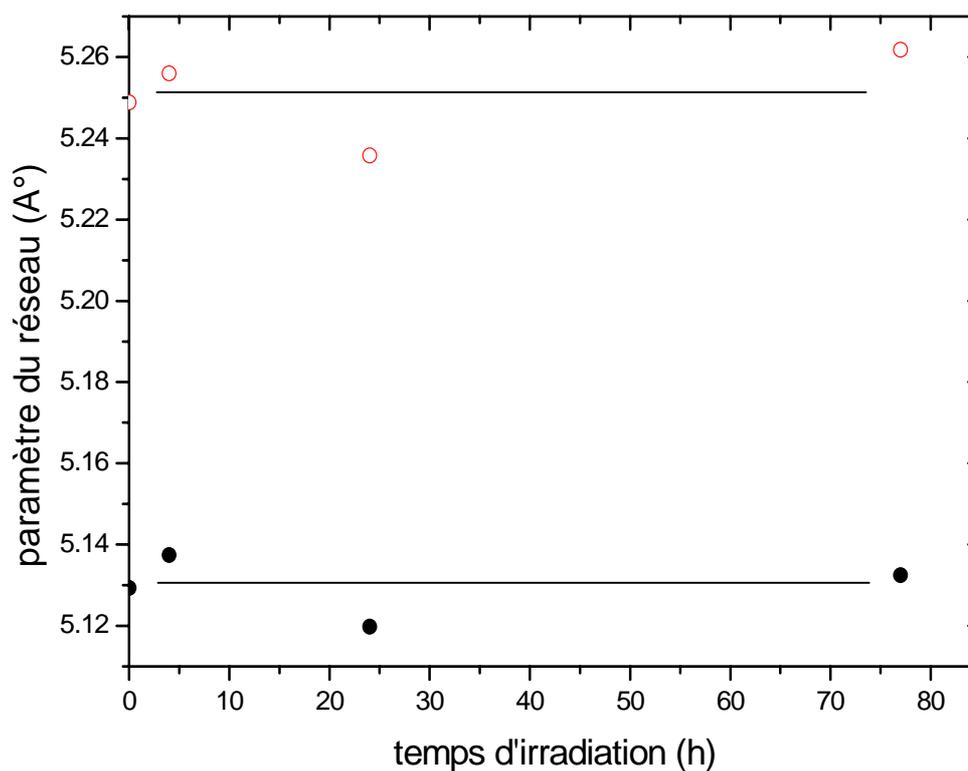


Figure IV.41 : Evolution des paramètres du réseau de la phase quadratique avec le temps. Les paramètres  $a$  et  $c$  sont représentés avec des symboles pleins et vides respectivement.

La figure IV.42 donne les spectres de diffraction X après irradiation montrant les pics monocliniques et quadratiques  $m(-111)$ ,  $t(111)$  et  $m(111)$ . L'analyse est effectuée entre 25 et

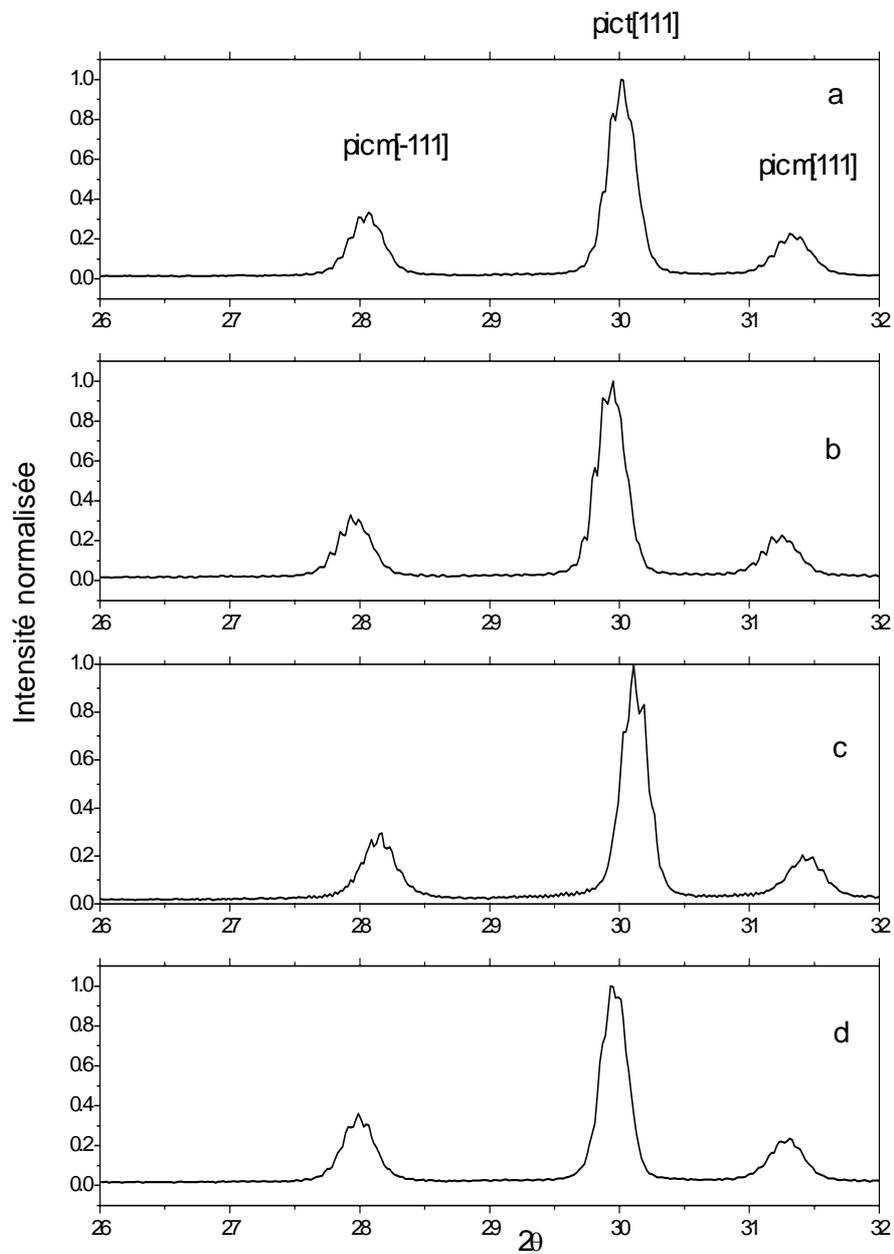


Figure IV.42 : Diffraction X de la zircone stabilisée avec de l'yttrium mesurée après différents temps d'irradiation (a) YSZ-0, (b) YSZ-1, (c) YSZ-2 et (d) YSZ-3

34°. Aucun changement n'est observé ni sur la forme ni sur la largeur des pics. Cela explique que la taille des grains et la structure n'ont pas changé après irradiation aux neutrons. Alors que l'irradiation aux ions lourds de la zirconie ( $ZrO_2$ ) réduit la taille des grains et change la structure de monoclinique vers cubique [SIM01].

Le rapport des intensités des pics  $I_{t(111)}/I_{m(-111)}$  des échantillons YSZ-1, YSZ-2 et YSZ-3 est reporté dans le tableau IV.5 et comparé à l'échantillon vierge YSZ-0. La valeur est pratiquement la même pour tous les échantillons. Cela explique également pourquoi la proportion de la phase quadratique n'a pas changé par irradiation. En outre, la plupart des défauts produits par les neutrons rapides sont dus aux déplacements des atomes d'oxygène. Ces derniers produisent des déplacements isolés incapables de changer la structure de la zirconie stabilisée. Les mêmes résultats sont obtenus dans le cas de la zirconie irradiée aux ions oxygène [SIM02].

Table IV. 5 : Le rapport des intensités  $I_{t(111)}/I_{m(-111)}$  pour les différents temps d'irradiation (0, 4, 24 et 77 heures).

| Echantillon | $I_{t(111)}/I_{m(-111)}$ |
|-------------|--------------------------|
| YSZ-0       | 2.78                     |
| YSZ-1       | 3.03                     |
| YSZ-2       | 3.39                     |
| YSZ-3       | 2.99                     |

## **CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION**

---

Les résultats obtenus sur les défauts induits par irradiation dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  et la zircone stabilisée sont discutés dans ce chapitre.

### **V.1. Discussion des résultats obtenus dans le $Y_3Al_5O_{12}$**

La section efficace d'endommagement et le rayon de traces associés ainsi que le seuil de formation de défauts et l'identification des bandes d'absorption dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  ont été déterminés par les techniques appropriées (Mesures optiques, diffraction X et profilométrie de surface). Les résultats et leur analyse sont discutés dans ce chapitre.

#### **V.1.1. Les mesures optiques**

La spectrométrie UV-visible et la photoluminescence ont permis d'attribuer les bandes d'absorption centrées autour de 243 et 380 nm respectivement aux centres F et  $F^+$ , confirmant ainsi les résultats de Matokovski et al. [MAT88]. L'analyse des résultats des mesures a montré que dans le cas de l'irradiation aux neutrons, une augmentation linéaire de l'absorption en fonction de la fluence est observée dans la gamme de fluence de neutrons rapides variant  $10^{17} - 4 \times 10^{18}$  n.cm<sup>-2</sup>. Ces mesures montrent également que l'absorption ne dépend ni du type de la radiation ni de son énergie. Les mêmes bandes d'absorptions sont observées dans le  $Y_3Al_5O_{12}$  irradié aux neutrons et aux différents ions. Par ailleurs, nous avons montré dans la figure V.1, l'évolution du coefficient d'absorption à 250 nm en fonction de la température de recuit, des échantillons irradiés aux ions (Cr, 6.6 MeV/a, D = 22.04 MGy,  $\phi = 7 \times 10^{12}$  cm<sup>-2</sup>) et aux neutrons ( $\phi = 4.1 \times 10^{18}$  cm<sup>-2</sup>, D = 144 MGy). La figure montre clairement que les deux courbes ont la même allure. Ceci suggère que les centres colorés induits par ions et neutrons ont des propriétés de recuit identiques [IZE07-b]. Par conséquent, la création de défauts ponctuels par les neutrons rapides et les centres colorés par ions lourds peut être décrit par le même processus.

La bande de luminescence, obtenue par excitation autour de la bande d'absorption 380 nm, s'élargit en fonction de la perte d'énergie électronique. La figure V.2 montre une comparaison entre les bandes de luminescence obtenues pour les irradiations aux neutrons et aux ions de perte d'énergie électronique 6 et 19 keV/nm. Pour les irradiations aux ions de <sup>51</sup>Cr avec  $(dE/dx)_e = 6$  keV/nm, une seule bande centrée autour de 560 nm est observée. Par contre une deuxième bande centrée aux environs de 600 nm est apparue à 19 keV/nm et coïncide

pratiquement avec la bande obtenue dans le cas de l'irradiation aux neutrons. Ceci indique l'existence d'un seuil de formation de défauts responsable de l'émission à 600 nm situé entre 10 et 20 keV/nm.

Par ailleurs, l'évolution linéaire de l'absorption en fonction du nombre d'atomes déplacés indique que les défauts ponctuels sont produits dans la zone de perte d'énergie nucléaire.

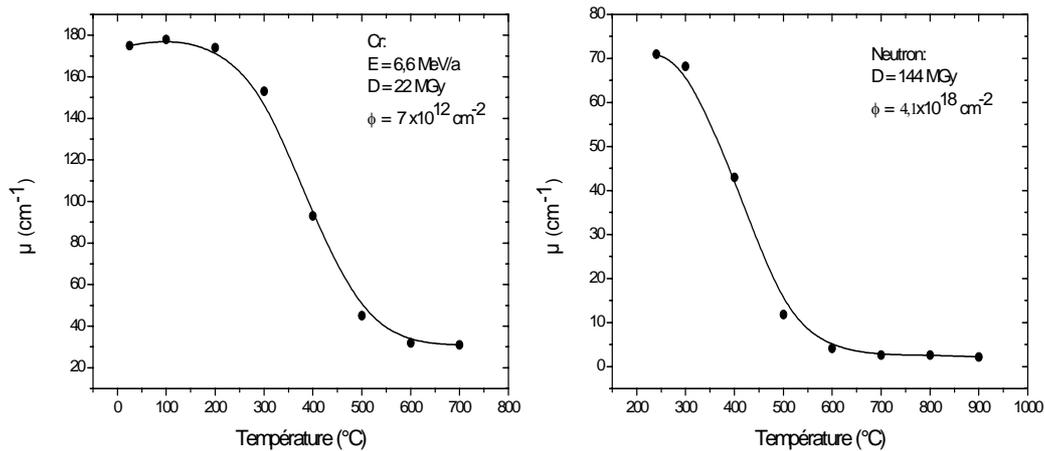


Figure V.1 : Evolution du coefficient d'absorption à 250 nm en fonction de la température de recuit.

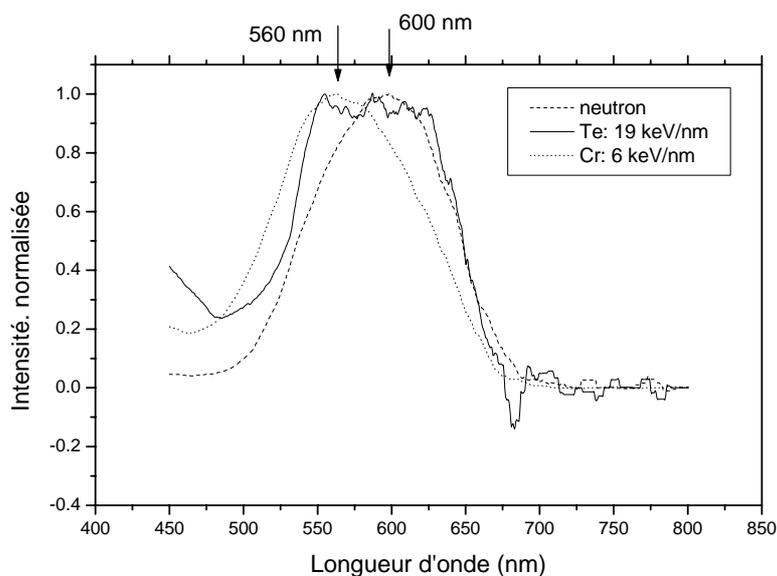


Figure V.2 : Comparaison des luminescences obtenues pour deux types d'irradiation aux neutrons et aux ions de 6.17 et 19 keV/nm.

### V.1.2 Diffraction de rayons X et profilométrie de surface

L'analyse par diffraction X révèle un seuil d'endommagement. L'expansion du paramètre du réseau est observée à partir de 10 keV/nm et devient très importante à 20 keV/nm. Une saturation est obtenue à 29 keV/nm. De même, les mesures de profilométrie de surface montrent une augmentation de volume en fonction de la perte d'énergie électronique et atteignent des valeurs très élevées à 29 keV/nm. Le gonflement ou bien l'expansion du réseau observé par ces deux techniques est dû principalement à l'existence de traces latentes produites par irradiation. Les dimensions de ces traces sont déduites de la section efficace d'endommagement discutée dans le paragraphe suivant [IZE07-b].

### V.2. Section efficace d'endommagement

Les sections efficaces d'endommagement obtenues par la diffraction de rayons X, par la profilométrie et par la spectrométrie UV-visible sont représentées sur la figure V.3. Une saturation de la section efficace est observée pour  $(dE/dx)_e > 20$  keV/nm. Les mêmes résultats sont observés dans le cas du YIG irradié dans le même régime des faibles vitesses [MEF93].

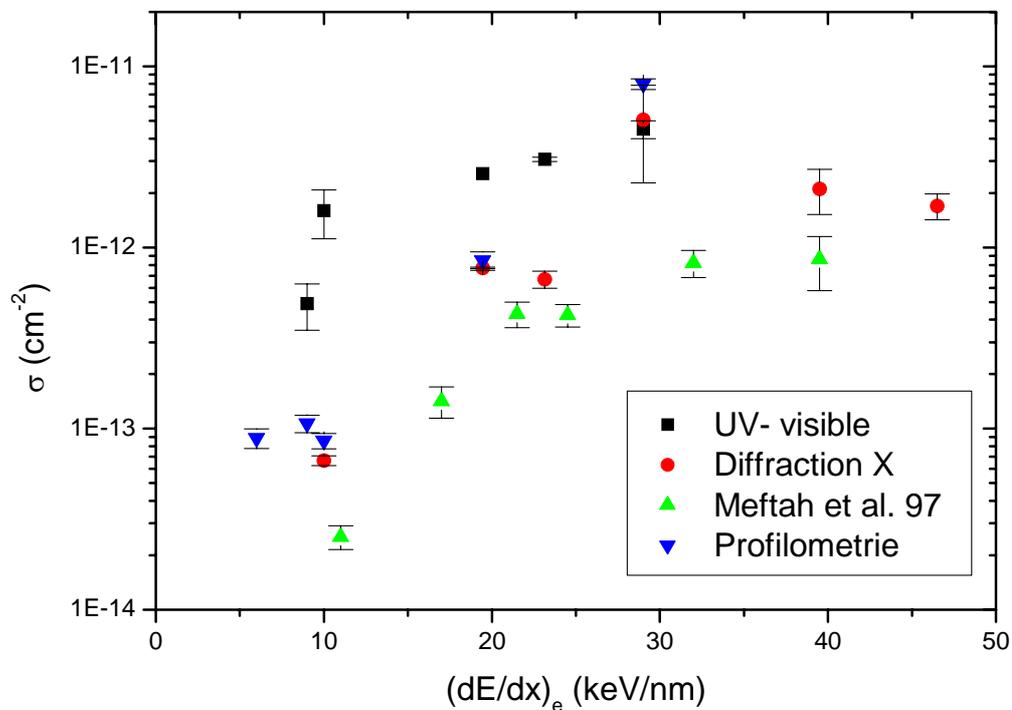


Figure V.3 : Section efficace d'endommagement déduite des trois techniques de caractérisation UV-Visible, diffraction X et profilométrie.

Par contre, dans le régime de grandes vitesses et pour la même perte d'énergie électronique, on observe la formation d'un plateau pour les  $(dE/dx)_e$  élevés (voir les points en triangle sur la figure V.3). Ces points obtenus antérieurement par Meftah et al. [MEF97] utilisant la technique RBS-C ont permis de confirmer l'effet de la vitesse mis en évidence dans divers matériaux [MEF93; CAN94], s'appuyant sur le fait que dans le cas du régime des grandes vitesses, les ions lourds incidents très énergétiques cèdent leur énergie aux électrons secondaires. Ces derniers seront animés d'une grande vitesse et vont ainsi perdre leur énergie loin de la trajectoire de l'ion et par conséquent, ils ne pourront pas contribuer à la formation des traces latentes.

Meftah et al. [MEF93], s'appuyant sur les observations faites par microscopie de Toulemonde et al. [TOU87], ont montré que dans le régime de faibles vitesses, la morphologie des défauts produits dans le  $Y_3Fe_5O_{12}$  dépend de la section efficace d'amorphisation  $\sigma$  (figure V.3).

- La zone I où le dommage est induit uniquement par chocs nucléaires ( $\sigma = 10^{-19} - 10^{-16} \text{ cm}^2$ ),
- Zone II, pour  $10^{-16} \text{ cm}^2 < \sigma < 10^{-14} \text{ cm}^2$ , le dommage par chocs élastiques devient supérieur à celui induit par des chocs nucléaires. Des défauts sphériques (diamètre 3 nm) sont observés,
- Zone III, pour  $10^{-14} \text{ cm}^2 < \sigma < 10^{-13} \text{ cm}^2$ , c'est la région de transition dans laquelle les défauts sphériques deviennent des défauts cylindriques discontinus (diamètre 3 nm),
- Zone IV, pour  $10^{-13} \text{ cm}^2 < \sigma < 3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ : les traces latentes sont des cylindriques inhomogènes,
- Zone V, pour  $\sigma > 3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ : le dommage est cylindrique et continu.

Dans notre cas, les sections efficaces sont supérieures à  $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ . La morphologie des traces est cylindrique et le rayon  $r$  de la trace peut donc être déduit de la section efficace d'endommagement  $\sigma$  à partir de la relation  $\sigma = \pi r^2$ .

Les valeurs du rayon obtenues sont reportées dans le tableau V.1. Il apparaît que les rayons des traces mesurés par DRX et profilométrie varient entre 1.7 et 5 nm pour  $(dE/dx)_e$  compris entre 9 et 23 keV/nm. Alors que le rayon, mesuré par la spectrométrie UV-visible,

varie entre 4 et 10 nm dans la même gamme de perte d'énergie électronique. Il représente le diamètre du halo de centre F entourant le cœur de la trace.

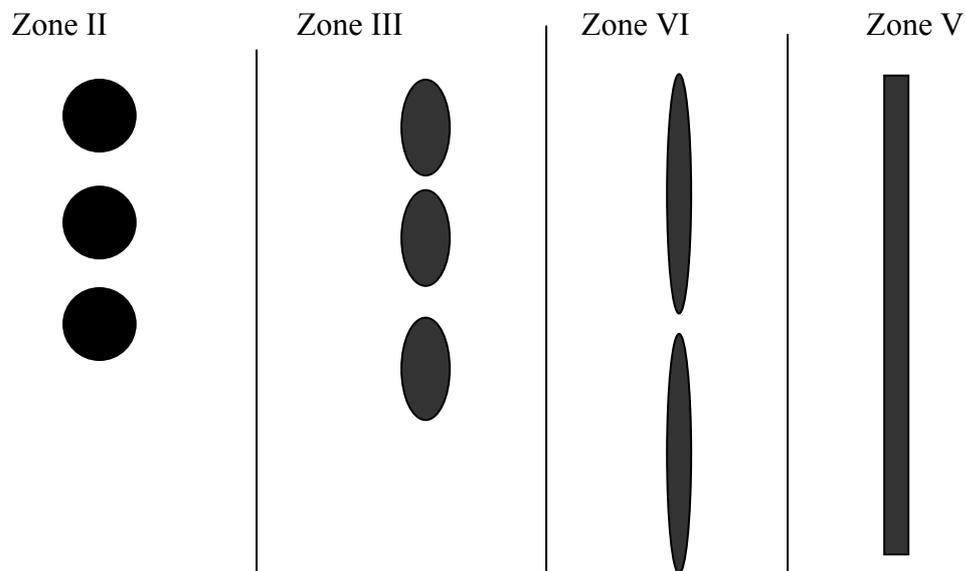


Figure V.4 : Morphologie des traces induites dans le  $Y_3Fe_5O_{12}$  en fonction des sections efficaces dans le  $Y_3Fe_5O_{12}$  [MEF93].

Tableau V.1 : Rayon de la trace latente déterminé par les techniques UV-Visible, DRX et la profilométrie comparé aux résultats de [MEF97].

| Ion        | Energie<br>(MeV/a) | $(dE/dx)_e$<br>(keV/nm) | $\langle(dE/dx)_e\rangle$<br>(keV/nm) | $r$<br>(absorption)<br>(nm) | $r$ (XRD)<br>(nm) | $r$<br>(gonflement)<br>(nm) | $r$<br>(C-RBS)<br>(nm) |
|------------|--------------------|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------|
| $^{52}Cr$  | 11                 | 6                       | 8                                     | -                           | -                 | $1.7\pm 0.1$                | -                      |
|            | 6.6                | 8                       | 9                                     | -                           | -                 | $1.6\pm 0.1$                | -                      |
|            | 4.6                | 9                       | 8                                     | $4\pm 1$                    | -                 | $1.8\pm 0.1$                | -                      |
|            | 1.7                | 10                      | 8                                     | $8\pm 1$                    | $1.5\pm 0.1$      | -                           | $0.9\pm 0.1$           |
| $^{128}Te$ | 1.2                | 19                      | 12                                    | 9                           | $4.9\pm 0.1$      | -                           | -                      |
|            | 2                  | 23                      | 15                                    | $10\pm 0.1$                 | $4.6\pm 0.2$      | $5.2\pm 0.3$                | $3.7\pm 0.3$           |
| $^{208}Pb$ | 0.9                | 29                      | 17                                    | $12\pm 4$                   | $12.7\pm 3.5$     | $16\pm 0.2$                 | -                      |
|            | 4.6                | 39                      | 31                                    | -                           | $8.2\pm 1.2$      | -                           | $5.2\pm 0.9$           |
| $^{238}U$  | 4.2                | 45                      | 31                                    | -                           | $7.4\pm 0.6$      | -                           |                        |

Nous avons représenté dans la figure V.5 la variation du rayons des traces déduites des techniques précédentes en fonction de la perte d'énergie électronique moyenne ( $\langle dE/dx \rangle_e$ ). Il est clair que le diamètre des traces déduit de ces techniques augmente en fonction de ( $\langle dE/dx \rangle_e$ ), de 8 à 17 keV/nm. Les résultats de l'absorption optique sont deux fois plus élevés que ceux de DRX et de la profilométrie de surface, dans le cas  $\langle dE/dx \rangle_e$  inférieur à 15 keV/nm. Par contre, pour le cas des ions lourds avec une perte d'énergie électronique élevée (ion de Pb d'énergie 0.9 MeV/a,  $\langle dE/dx \rangle_e = 17$  keV/nm), les rayons des traces déduits des mesures du gonflement et la DRX sont plus élevés que ceux obtenus par l'absorption optique. Par conséquent, il est possible que la contribution des centres colorés au gonflement est insignifiant dans le cas des pertes d'énergies électroniques élevées.

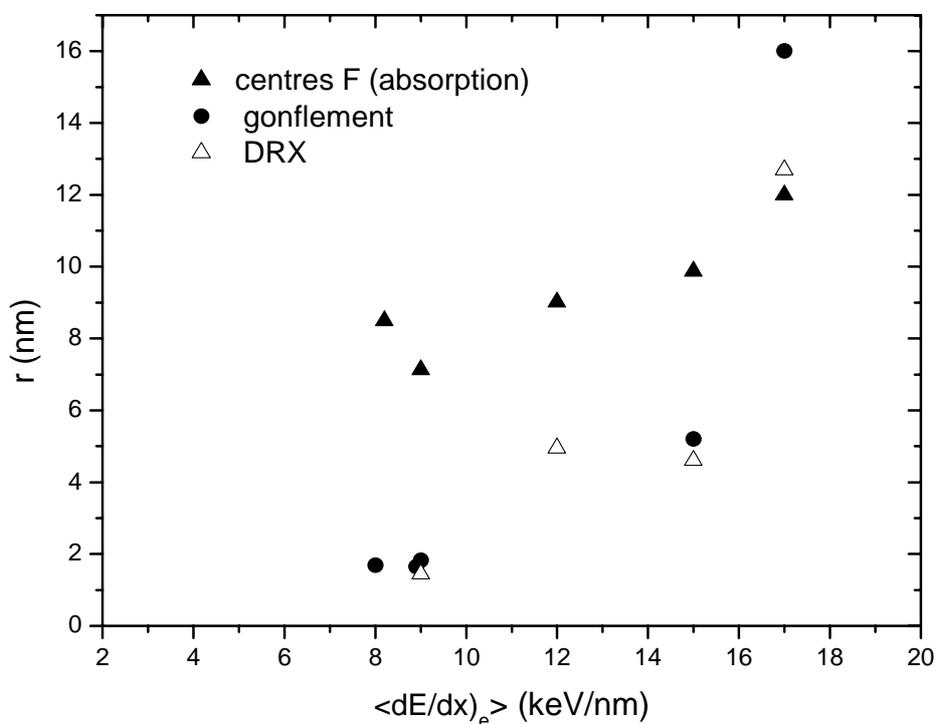


Figure V.5 : rayon des traces déduit des mesures par absorption optique, DRX et profilométrie en fonction de la perte d'énergie moyenne

Dans le but de comparer l'effet des différents ions sur le changement de volume, nous avons représenté en fonction de la perte d'énergie moyenne le nombre de centres F, le gonflement normalisé par rapport au parcours et la déformation, obtenu pour les différentes irradiations à la dose de 4 MGy (figure V. 6). Il est clair que l'expansion du volume augmente avec la perte d'énergie électronique jusqu'à 12 keV/nm pour les mesures optiques et jusqu'à 17 keV/nm pour les mesures de DRX et de profilométrie. Toutes les mesures décroissent ensuite sensiblement à 31 keV/nm.

Les résultats montrent une bonne concordance entre les résultats de DRX et de profilométrie. Ceci indique que le gonflement dans  $Y_3Al_5O_{12}$  est dû à l'expansion du volume induit par la transition de phase (cristalline- amorphe). Les mêmes résultats ont été observés dans d'autres oxydes [DOU92]. Il est aussi important de remarquer que pour la même perte d'énergie électronique (31 keV/nm), l'expansion du volume est plus prononcée pour le cas des ions Uranium avec une énergie de 3.7 MeV/a que pour les ions de Plomb avec une énergie de 4.7 MeV/a. Ce qui confirme les résultats de la figure V.3, où la section efficace de dommage est plus importante pour les faibles vitesses comparativement aux vitesses élevées.

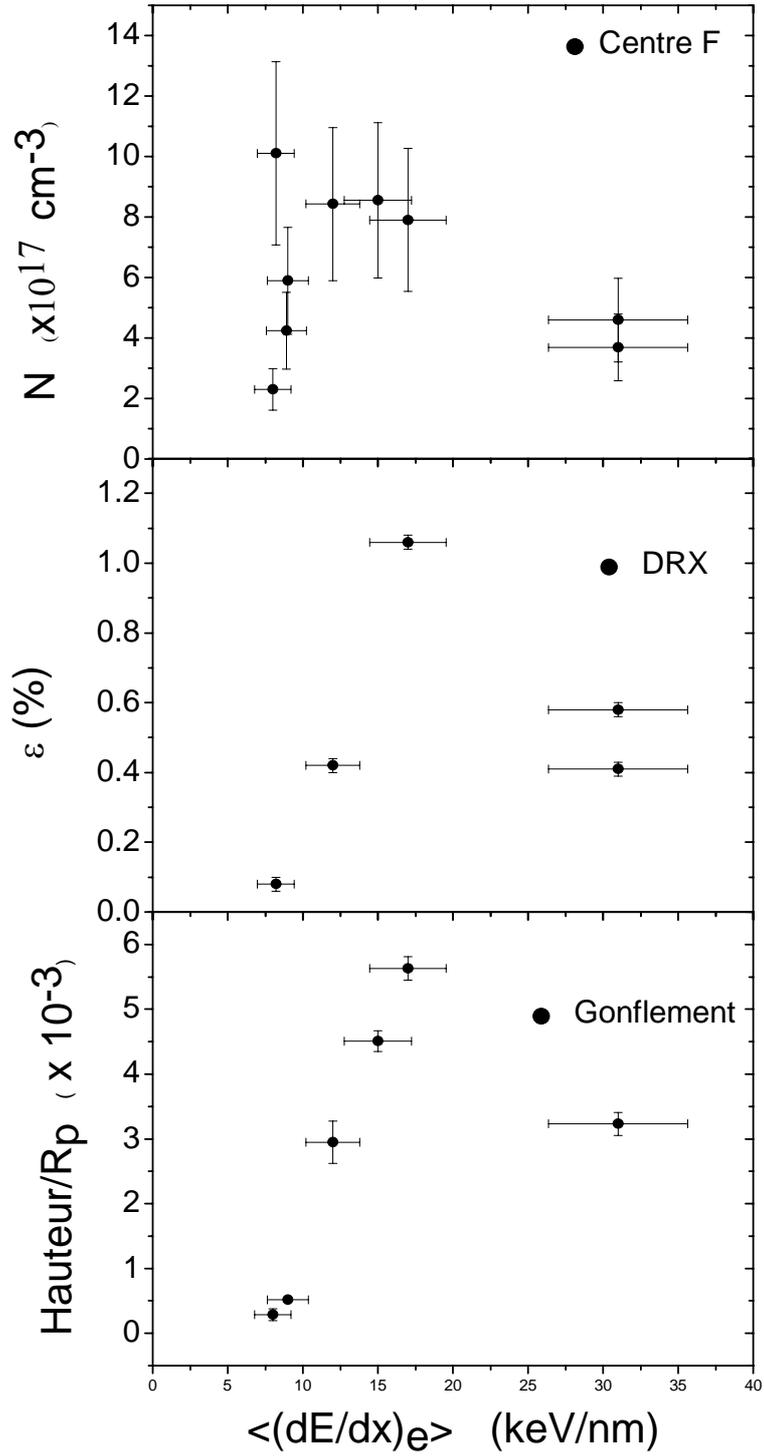


Figure V.6 : la variation du nombre de centres F, gonflement normalisé par rapport au parcours et la déformation en fonction de la perte d'énergie moyenne.

### V.3. Discussion des résultats obtenus dans la zircone stabilisée

Les mesures par diffraction X, des échantillons de la zircone stabilisée irradiée aux neutrons de réacteurs avec des fluences atteignant  $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ , n'ont révélé aucun changement de la structure, des paramètres du réseau ou de la taille des grains. Ce résultat confirme bien la résistance de la zircone stabilisée à l'irradiation aux neutrons du réacteur. Des observations identiques ont été également faites dans la zircone stabilisée à l'yttrium monocristallin irradiée avec des neutrons rapides ( $E > 0.1 \text{ MeV}$ ) et une fluence variant entre  $1.2 \times 10^{17}$  et  $10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . La dureté et le module d'élasticité de ce matériau sont restés inchangés [SAV00].

### V.4. Comparaison avec d'autres résultats

Peu de résultats sont disponibles dans la littérature sur le comportement physique et chimique du  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  pur par irradiation aux ions lourds. Neeft [NEE04], récemment dans le cadre du projet Européen EFTTRA (Experimental Feasibility of Targets for Transmutation) concernant les matrices inertes pour la transmutation des déchets nucléaires, a irradié deux pastilles de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  polycristallin, l'une pure et l'autre contenant de l' $\text{UO}_2$  dans un réacteur rapide à une température variant entre 700 et 1000 K et un flux de neutrons rapides de  $58.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ . Les analyses ont révélé un faible changement de volume ( $< 1 \%$ ) dans le  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  pur. Par contre, un gonflement important attribué aux fragments de fission avec des énergies de l'ordre de 100 MeV, est observé dans la pastille de  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  contenant de l' $\text{UO}_2$ . Nos résultats sont en accord avec ceux de Neeft et conforte l'idée que le  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ne peut être envisagé comme matrice inerte.

Par contre, plusieurs travaux ont été publiés sur les dommages induits par irradiation de la zircone stabilisée à l'yttrium [YU97, YAS98, SIC98, POU99, SAS00, POU01, WAN01] et récemment Gentils et al. [GEN04] ont montré que la zircone stabilisée à l'yttrium ne s'amorphise pas totalement, même à des fluences élevées et des pertes d'énergies électroniques importantes allant jusqu'à 50 keV/nm. L'analyse, par microscopie électronique à transmission de la zircone stabilisée irradiée aux ions de Xe de faibles énergies 320 et 450 keV, a montré de même la dislocation du réseau mais pas d'amorphisation [JER05]. Des tests utilisant des matrices inertes pour la transmutation des actinides se basant sur la zircone stabilisée sont actuellement en cours [SCH04] auprès du réacteur à haut flux (PHENIX, France). Les résultats permettront de choisir les concepts optimaux pour la transmutation des actinides dans les réacteurs rapides utilisant ces matrices.

## CONCLUSION

L'objet de ce mémoire est l'étude de l'endommagement induit dans le grenat  $Y_3Al_5O_{12}$  et la zircone stabilisée (candidats pour la fabrication de matrices inertes) par des ions lourds rapides et des neutrons. Les mesures optiques, la diffraction X et la profilométrie de surface ont été effectuées pour quantifier les modifications induites.

Les résultats des mesures optiques sur le  $Y_3Al_5O_{12}$  ont montré que le spectre d'absorption UV-visible est indépendant du type de radiation et de leur énergie. Les mêmes bandes d'absorption sont observées dans le cas des irradiations aux neutrons et aux ions expliquant la même nature de défauts ponctuels produits. Les irradiations aux neutrons ont permis l'attribution des bandes d'absorption centrées à 243 et 380 nm aux centres F et  $F^+$  respectivement, confirmant ainsi les résultats publiés dans la littérature. La variation linéaire du coefficient d'absorption en fonction du nombre d'atomes déplacés explique également la présence de défauts ponctuels dans la zone de perte d'énergie nucléaire et donc la contribution des ions lourds à la création des défauts ponctuels..

La confrontation des spectres de luminescence, obtenus pour  $Y_3Al_5O_{12}$  irradiés aux neutrons et aux ions à différentes perte d'énergies électroniques, montre l'existence d'un seuil en  $(dE/dx)_e$  de formation de défauts responsables de l'absorption à 380 nm situé entre 10 et 15 keV/nm. Les mesures par diffraction X montrent aussi un début de désordre à  $(dE/dx)_e = 10$  keV/nm dans le  $Y_3Al_5O_{12}$ . Il atteint un maximum aux environs de 29 keV/nm et demeure monocristallin même à des fluences élevées. Les mêmes résultats sont obtenus par la profilométrie de surface où le gonflement par ion normalisé par rapport au parcours projeté augmente linéairement en fonction de la perte d'énergie électronique et atteint une valeur maximale à 29 keV/nm. L'expansion du réseau et le gonflement sont causés probablement par l'existence de traces amorphes induites par l'irradiation. Les dimensions de ces traces déduites des mesures par DRX et par profilométrie sont comparables aux mesures par C-RBS. Il est de l'ordre de 5 nm à  $\langle dE/dx \rangle_e = 31$  keV/nm. Par ailleurs, seul un déplacement d'environ 0.6 % est observé dans le spectre de DRX de l'échantillon irradié aux neutrons de fluence de  $4.1 \times 10^{18}$  n.cm<sup>-2</sup> (correspondant à une dose d'environ 144 MGy). Ceci indique que les défauts de Frenkel ne contribuent pas d'une manière appréciable au gonflement.

Au fur et à mesure que la fluence augmente, on atteint une saturation expliquée par le recouvrement de traces. La même allure est observée dans les trois techniques. L'ajustement des résultats expérimentaux par une relation de Poisson a permis de déduire la section efficace d'endommagement. Les résultats obtenus dans ce travail montrent une valeur maximale de la

section efficace d'endommagement aux environs de 29 keV/nm en accord avec un travail antérieur [MEF94] ou un plateau a été obtenu au-delà de 20 keV/nm dans la même gamme de perte d'énergie électronique mais dans le régime de grande énergie, montrant ainsi l'effet de la vitesse. Par conséquent, la perte d'énergie électronique  $(dE/dx)_e$  n'est pas le seul paramètre sur lequel on peut se baser pour expliquer la formation de défauts dans un matériau.

Une partie de cette thèse a été consacrée à l'étude de l'effet d'irradiation neutronique à faibles fluences et à une température de 40°C sur la zircone stabilisée. Des pastilles, de 1 mm d'épaisseur et 12 mm de diamètre, ont été élaborées au laboratoire par la méthode de calcination réactive. La caractérisation de ces pastilles par la diffraction X et la microscopie électronique couplée à l'analyse EDX a montré :

- (i)- une densité élevée
- (ii)- faible porosité
- (iii)- distribution homogène de l'yttrium et
- (iv)- la stabilisation de la zircone à 60% en phase quadratique.

Après irradiation, l'analyse par diffraction X n'a révélé aucun effet sur la structure et la taille des grains, montrant ainsi la résistance de la zircone stabilisée aux neutrons du réacteur.

## ANNEXE A

### Mesure du flux

#### *Mesure du flux thermiques*

Les flux thermiques ( $\phi_{th}$ ) et épithermiques ( $\phi_e$ ) sont mesurés par activation de deux feuilles d'Or, l'une nue et l'autre sous cadmium en se basant sur la réaction  $^{197}\text{Au} (n,\gamma) ^{198}\text{Au}$ . La section efficace d'activation  $\sigma_0$  et la demi vie du noyau radioactif produit ( $^{198}\text{Au}$ )\* sont respectivement 98.8 barns et 2.69 jours. L'énergie du rayon gamma le plus intense émis est de 411 keV.

Pour éviter le self-shielding (auto-absorption), une faible quantité d'or ( $\sim 0.1\%$ ) est diluée dans de l'aluminium. Il faut tenir compte également des neutrons de résonance à cause du pic de résonance présent dans la courbe de section efficace. Ainsi, le taux de réaction par atome dans la convention de Hogdahl est donné par l'équation :

$$R = R_{th} + R_e = \Phi_{th}\sigma_0 + \Phi_e I \quad (\text{A. 1})$$

Où  $R_{th}$ ,  $R_e$  et  $I$  sont respectivement le taux de réaction thermique, le taux de réaction épithermique et l'intégrale de résonance.

Le taux de désintégration  $D$  pour un échantillon irradié dans un réacteur pendant un temps  $t_i$  et un temps de décroissance  $t_d$  est :

$$D = N.R[1 - \exp(-\lambda t_i)]\exp(-\lambda t_d) \quad (\text{A. 2})$$

Où

$$D = N.\Phi_{th}\sigma_{reacteur}[1 - \exp(-\lambda t_i)]\exp(-\lambda t_d) \quad (\text{A. 3})$$

avec

-  $N$ , nombre de noyaux cible.

$$- \sigma_{reacteur} = \sigma_0 + \frac{\Phi_e}{\Phi_{th}} I$$

si l'échantillon est couvert d'une feuille de cadmium, seule la partie épithermique intervient:

$$R_e = \Phi_e I \quad (\text{A. 4})$$

Ainsi

$$D_e = N\Phi_e I [1 - \exp(-\lambda t_i)] \exp(-\lambda t_d) \quad (\text{A. 5})$$

La contribution nette des neutrons thermiques à l'activation est donc :

$$D_{th} = D - D_e = N\Phi_{th}\sigma_0 [1 - \exp(-\lambda t_i)] \exp(-\lambda t_d) \quad (\text{A.6})$$

Une mesure absolue du taux de désintégration D (feuille d'or sans le cadmium) et  $D_e$  (feuille d'or sous cadmium) permet de déduire le flux thermique. Dans ces conditions, la mesure de flux est effectuée avec une incertitude de  $\pm 5\%$ .

### *Mesure de flux rapides*

Dans la région des neutrons rapides d'énergie de l'ordre de 1 MeV, le flux est mesuré en utilisant les réactions à seuil. Dans notre cas, le flux de neutrons rapides est mesuré par activation d'une feuille d'indium sous cadmium via la réaction  $^{115}\text{In}(n,n')^{115m}\text{In}$  ayant un seuil en énergie des neutrons de 1.2 MeV. La demi vie du noyau radioactif produit ( $^{115m}\text{In}$ )\* est de 4.5 heures. L'énergie du rayon gamma, le plus intense émis, est de 336.3 keV. Le couvert en cadmium est utilisé dans ces cas pour éviter l'activation par les neutrons thermiques d'une part et aussi l'activation des différentes impuretés présentes dans l'échantillon.

Le taux de réaction est donné par :

$$R = \overline{\Phi} \cdot \overline{\sigma} \quad (\text{A. 7})$$

Où

$\overline{\Phi}$  et  $\overline{\sigma}$  sont respectivement les flux de fission équivalent, et la section efficace moyenne dans le spectre de fission.

Le taux de désintégration  $D_f$  pour un échantillon irradié dans un réacteur pendant un temps  $t_i$  et un temps de décroissance  $t_d$  est :

$$D_f = N\overline{\Phi}\overline{\sigma} [1 - \exp(-\lambda t_i)] \exp(-\lambda t_d) \quad (\text{A. 8})$$

Une mesure absolue du taux de désintégration  $D_f$  permet de déduire le flux rapide sachant la section efficace  $\overline{\sigma}$ .

Après activation, l'activité de chaque feuille est mesurée grâce à une chaîne de spectrométrie gamma munie d'un détecteur Germanium hyper pur.

## ANNEXE B

Fiche ASTM-JCPDS n°037-1484 de la zircone monoclinique ZrO<sub>2</sub>

Référence :

McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C., *Powder Diffraction*, 1, 275, (1986)

Liste des pics

| No. | h  | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|----|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 0  | 0 | 1 | 5.08701 | 17.419      | 3.0   |
| 2   | 1  | 1 | 0 | 3.69765 | 24.048      | 14.0  |
| 3   | 0  | 1 | 1 | 3.63907 | 24.441      | 10.0  |
| 4   | -1 | 1 | 1 | 3.16470 | 28.175      | 100.0 |
| 5   | 1  | 1 | 1 | 2.84063 | 31.468      | 68.0  |
| 6   | 2  | 0 | 0 | 2.62268 | 34.160      | 21.0  |
| 7   | 0  | 2 | 0 | 2.60618 | 34.383      | 11.0  |
| 8   | 0  | 0 | 2 | 2.53992 | 35.309      | 13.0  |
| 9   | -2 | 0 | 1 | 2.49945 | 35.900      | 2.0   |
| 10  | -2 | 1 | 0 | 2.34250 | 38.396      | 1.0   |
| 11  | 1  | 2 | 0 | 2.33404 | 38.541      | 4.0   |
| 12  | 0  | 1 | 2 | 2.28450 | 39.411      | 1.0   |
| 13  | -2 | 1 | 1 | 2.25274 | 39.990      | 1.0   |
| 14  | -1 | 1 | 2 | 2.21377 | 40.725      | 12.0  |
| 15  | 2  | 0 | 1 | 2.19188 | 41.150      | 5.0   |
| 16  | -1 | 2 | 1 | 2.18053 | 41.374      | 5.0   |
| 17  | 2  | 1 | 1 | 2.02030 | 44.826      | 7.0   |
| 18  | -2 | 0 | 2 | 1.99101 | 45.522      | 6.0   |
| 19  | -2 | 1 | 2 | 1.85933 | 48.949      | 2.0   |
| 20  | 2  | 2 | 0 | 1.84810 | 49.266      | 18.0  |
| 21  | 0  | 2 | 2 | 1.81874 | 50.116      | 22.0  |
| 22  | -2 | 2 | 1 | 1.80383 | 50.559      | 13.0  |
| 23  | -1 | 2 | 2 | 1.78297 | 51.193      | 5.0   |
| 24  | 0  | 0 | 3 | 1.69371 | 54.104      | 11.0  |
| 25  | 2  | 2 | 1 | 1.67723 | 54.680      | 1.0   |
| 26  | 1  | 2 | 2 | 1.66070 | 55.270      | 11.0  |
| 27  | 3  | 1 | 0 | 1.65712 | 55.400      | 11.0  |
| 28  | -3 | 1 | 1 | 1.65245 | 55.570      | 9.0   |
| 29  | 0  | 3 | 1 | 1.64394 | 55.883      | 6.0   |
| 30  | -1 | 1 | 3 | 1.61000 | 57.168      | 7.0   |
| 31  | -1 | 3 | 1 | 1.59235 | 57.861      | 4.0   |
| 32  | -2 | 2 | 2 | 1.58220 | 58.268      | 3.0   |
| 33  | 1  | 3 | 1 | 1.54586 | 59.775      | 8.0   |
| 34  | -2 | 0 | 3 | 1.53932 | 60.055      | 7.0   |
| 35  | 3  | 1 | 1 | 1.50952 | 61.367      | 5.0   |
| 36  | -3 | 1 | 2 | 1.49596 | 61.984      | 5.0   |
| 37  | 1  | 1 | 3 | 1.47767 | 62.838      | 8.0   |
| 38  | 3  | 2 | 0 | 1.45201 | 64.079      | 1.0   |
| 39  | 2  | 3 | 0 | 1.44856 | 64.250      | 2.0   |
| 40  | 0  | 3 | 2 | 1.43432 | 64.966      | 1.0   |
| 41  | -2 | 3 | 1 | 1.42616 | 65.384      | 2.0   |
| 42  | 0  | 2 | 3 | 1.42006 | 65.700      | 6.0   |
| 43  | -1 | 3 | 2 | 1.41654 | 65.884      | 4.0   |

|    |    |   |   |         |        |     |
|----|----|---|---|---------|--------|-----|
| 44 | 2  | 3 | 1 | 1.36150 | 68.912 | 1.0 |
| 45 | 3  | 2 | 1 | 1.34937 | 69.620 | 1.0 |
| 46 | -3 | 2 | 2 | 1.33980 | 70.190 | 1.0 |
| 47 | -2 | 2 | 3 | 1.32534 | 71.071 | 2.0 |
| 48 | -4 | 0 | 1 | 1.32165 | 71.300 | 4.0 |
| 49 | 4  | 0 | 0 | 1.31130 | 71.950 | 1.0 |
| 50 | -2 | 3 | 2 | 1.30888 | 72.104 | 1.0 |
| 51 | 0  | 4 | 0 | 1.30348 | 72.450 | 1.0 |
| 52 | 3  | 1 | 2 | 1.30050 | 72.642 | 1.0 |
| 53 | -3 | 1 | 3 | 1.28622 | 73.580 | 1.0 |
| 54 | 0  | 0 | 4 | 1.26995 | 74.682 | 2.0 |
| 55 | 1  | 4 | 0 | 1.26469 | 75.046 | 4.0 |
| 56 | -1 | 1 | 4 | 1.24548 | 76.410 | 1.0 |
| 57 | 3  | 3 | 0 | 1.23211 | 77.392 | 1.0 |
| 58 | 4  | 0 | 1 | 1.22298 | 78.079 | 1.0 |
| 59 | 0  | 3 | 3 | 1.21273 | 78.866 | 1.0 |

### Paramètres cristallographiques

Système du cristal : monoclinique  
 Groupe d'espace : P21/a

a (Å): 5.3129  
 b (Å): 5.2125  
 c (Å): 5.1471  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 99.2180  
 Gamma (°): 90.0000

Fiche ASTM-JCPDS n°050-1089 de la zircone quadratique ZrO<sub>2</sub>

Référence :

Malek, J., Benes, L., Mitsuhashi, T., *Powder Diffraction*, **12**, 96, (1997)

Liste des pics

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta [deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|--------------|-------|
| 1   | 0 | 1 | 1 | 2.95020 | 30.271       | 100.0 |
| 2   | 0 | 0 | 2 | 2.57504 | 34.812       | 8.0   |
| 3   | 1 | 1 | 0 | 2.54361 | 35.256       | 12.0  |
| 4   | 0 | 1 | 2 | 2.09529 | 43.140       | 1.0   |
| 5   | 1 | 1 | 2 | 1.80989 | 50.378       | 43.0  |
| 6   | 0 | 2 | 0 | 1.79875 | 50.712       | 22.0  |
| 7   | 0 | 1 | 3 | 1.54970 | 59.612       | 14.0  |
| 8   | 1 | 2 | 1 | 1.53580 | 60.207       | 24.0  |
| 9   | 2 | 0 | 2 | 1.47491 | 62.969       | 7.0   |
| 10  | 0 | 0 | 4 | 1.28793 | 73.467       | 3.0   |
| 11  | 2 | 2 | 0 | 1.27202 | 74.540       | 5.0   |
| 12  | 1 | 2 | 3 | 1.17444 | 81.974       | 11.0  |
| 13  | 0 | 3 | 1 | 1.16854 | 82.478       | 6.0   |
| 14  | 1 | 1 | 4 | 1.14899 | 84.198       | 4.0   |
| 15  | 2 | 2 | 2 | 1.14106 | 84.920       | 3.0   |
| 16  | 1 | 3 | 0 | 1.13774 | 85.226       | 3.0   |
| 17  | 0 | 2 | 4 | 1.04715 | 94.719       | 3.0   |
| 18  | 1 | 3 | 2 | 1.04080 | 95.481       | 9.0   |

Paramètres cristallographiques

Système du cristal : quadratique  
Groupe d'espace : P42/nmc

a (Å): 3.5984  
b (Å): 3.5984  
c (Å): 5.1520  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000

Fiche ASTM-JCPDS n°049-1642 de la zircone cubique ZrO<sub>2</sub>

Référence :

Tomaszewski, H., Godwod, K., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15**, 17, (1995)

Liste des pics

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 1 | 1 | 1 | 2.96463 | 30.120      | 100.0 |
| 2   | 2 | 0 | 0 | 2.56448 | 34.960      | 17.0  |
| 3   | 2 | 2 | 0 | 1.81521 | 50.220      | 32.0  |
| 4   | 3 | 1 | 1 | 1.54668 | 59.740      | 16.0  |
| 5   | 2 | 2 | 2 | 1.48102 | 62.680      | 2.0   |
| 6   | 4 | 0 | 0 | 1.28085 | 73.940      | 1.0   |
| 7   | 3 | 3 | 1 | 1.17697 | 81.760      | 2.0   |
| 8   | 4 | 2 | 0 | 1.14676 | 84.400      | 3.0   |
| 9   | 4 | 2 | 2 | 1.04697 | 94.740      | 1.0   |
| 10  | 3 | 3 | 3 | 0.98647 | 102.680     | 1.0   |
| 11  | 5 | 3 | 1 | 0.86685 | 125.400     | 1.0   |
| 12  | 6 | 0 | 0 | 0.85472 | 128.640     | 1.0   |

Paramètres cristallographiques

Système du cristal : cubique

Groupe d'espace : Fm-3m

a (Å): 5.1280

b (Å): 5.1280

c (Å): 5.1280

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 90.0000

Fiche ASTM ; cubique  $Y_3Al_5O_{12}$

Référence :

Kcith, Roy., *Am. Mineral.*, **39**, 1, (1954)

Liste des pics

| No. | h | k | l | d [Å]   | 2Theta[deg] | I [%] |
|-----|---|---|---|---------|-------------|-------|
| 1   | 2 | 1 | 1 | 4.89000 | 18.127      | 35.0  |
| 2   | 2 | 2 | 0 | 4.24000 | 20.935      | 10.0  |
| 3   | 3 | 2 | 1 | 3.21000 | 27.769      | 20.0  |
| 4   | 4 | 0 | 0 | 3.00000 | 29.757      | 30.0  |
| 5   | 4 | 2 | 0 | 2.69000 | 33.280      | 100.0 |
| 6   | 4 | 2 | 2 | 2.45000 | 36.650      | 25.0  |
| 7   | 5 | 1 | 0 | 2.36000 | 38.101      | 6.0   |
| 8   | 5 | 2 | 1 | 2.19000 | 41.187      | 30.0  |
| 9   | 4 | 4 | 0 | 2.13000 | 42.402      | 6.0   |
| 10  | 6 | 1 | 1 | 1.95200 | 46.485      | 30.0  |
| 11  | 6 | 3 | 1 | 1.77200 | 51.533      | 2.0   |
| 12  | 4 | 4 | 4 | 1.73400 | 52.749      | 25.0  |
| 13  | 6 | 4 | 0 | 1.66600 | 55.080      | 40.0  |
| 14  | 7 | 2 | 1 | 1.63500 | 56.216      | 10.0  |
| 15  | 6 | 4 | 2 | 1.60800 | 57.246      | 35.0  |
| 16  | 7 | 3 | 2 | 1.52800 | 60.546      | 6.0   |
| 17  | 8 | 0 | 0 | 1.50300 | 61.662      | 16.0  |

Paramètres cristallographiques

Système du cristal : cubique

a (Å): 12.0100  
b (Å): 12.0100  
c (Å): 12.0100  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 90.0000

## Références bibliographiques

|          |   |
|----------|---|
| [AIEA70] | AIEA, Neutron Fluence Measurement. Technical Reports Series N° 107 (1970).  |
| [AGU88]  | F. Agullo-Lopez, C. R. A. Catlow, P. D. Townsend, Point Defects in Materials, Academic Press INC. San Diego, CA 92101(1988).  |
| [ASTM84] | ASTM Designation: E112, Standard methods for determining average grain size., pp 120-150 edition, 1984.   |
| [ASTM89] | ASTM/E521-89, Standard practice for neutron radiation damage simulation by charged particle irradiation. Philadelphia, PA: Am. Soc. Test. Mat. (1989) 167.                                  |
| [ASS98]  | W. Assmann, M. Dobler, D. K. Avasti, S. Kruijer, H. D. Mieskes and H. Nolte. Nucl. Instr. And Meth. B146 (1998) 271.  |
| [BIE80]  | J. Biersack, L. Haggmark, Nucl. Instr. and Meth. 174 (1980) 257   |
| [BIN55]  | D. Binder and W. J. Sturm, Phys. Rev. 97 (1955) 603.  |
| [BAU98]  | B. Baufeld, D. Bather, M. Bartsch, and U. Messerschmidt. Phys. Stat. (a) 166, (1998) 127.   |
| [BER66]  | R. Berman, The homogenisation and densification of ZrO <sub>2</sub> -Uo <sub>2</sub> fuels under irradiation. Report WAPD-01 Bettis Atomic Power laboratory, 3 Petersburg PA, January 1966. |
| [BET30]  | H. A. Bethe, Theory of the passage of rapid corpuscular rays through matter. Ann. Phys. 5, (1930) 325.  |
| [BII03]  | J. F. Bisson, Yang Feng, A. Shirakawa, H. J. Yoneda, H. Lu, H. Yagi, T. Yanagitani and K. I. Ueda , Jpn. J. Appl. Phys. 42, (2003) L 1025–L 1027  |
| [BUN77]  | J. M. Bunch, Metals.Phys. Rev. B 16, (1977)724.   |
| [CAN94]  | B. Canut, R. Brenier, A. Meftah, P. Moretti, S. Ould Salem, S. M. M. Ramos, F. Studer, P. Thevenard, M. Toulemonde, Nucl. Instr. And Meth. B1 (1994)312                                     |
| [CAN95]  | B. Canut, A. Benyagoub, G. Marest, A. Meftah, N. Moncoffre, S. M. M. Ramos, F. Studer, P. Thevenard, M. Toulemonde, Phys. Rev. B5112194 (1995)  |

|         |  |
|---------|--|
| [CHA88] | K. Chakrabarti, J. Phys. Chem. Solids Vol. 49, N°9, (1988)1009.  |
| [CHE89] | T. S. Chernaya et al., Kristallografiya 34, (1989)1292, (Sov. Phys. Crystllogr. 34, (1984)778.   |
| [COS92] | J. M. Costantini, F. Brisard, J. L. Flament, A. Metah, M. Toulemonde, and M. Hage-Ali, Nucl. Instr. And Meth. B65, (1992)568.  |
| [DAM93] | H. Dammak; A. Barbu; A. Dunlop; D. Leseur; and N. Lorenzelli, Philos. Mag; Lett. 67, (1993) 253.   |
| [DEG99] | C. Degueudre, J. M. Paratte, J. Nucl. Mater. 1-6 (1999) 274.   |
| [DES23] | F. Desaur Z., Physik 38(1923) 12.  |
| [DOU92] | L. Douillard, F. Jollet, J. P. Durand, R. A. B. Devine, E. Dooryhee, Radiat. Eff. Defects Solids 124 (1992) 351.   |
| [ERD76] | G. Erdtmann, neutron activation tables. Kernchemie in Einzeldarstellungen. Vol. 6, Edited by Karl Heinrich Lieser, (1976).   |
| [EUL65] | F. Euler and J.A. Bruce, Acta Crystallogr. 19, (1965)971.  |
| [FAI74] | J. Faïn; M. Monnin and M. Montret M. Radiation Research 57, (1974)379.   |
| [FIL87] | R. Fillet, P. Homerin, J. Schafer, H. Bruyas, F. Thevenot, Journal of Materials Science., 22, (1987) 3566.   |
| [FLE91] | E. Flescher, M. Norton, M. Zaleski, W. Hertl, C. J. Carter, Mater. Res. 6, (1991)1905.   |
| [FLE75] | R. L. Fleisher; P. B. Price; R. M. Walker, Nuclear Tracks in Solids, Principe and Applications. University of California Press (1975).   |
| [FLE65] | R. L. Fleisher; P. B. Price; R. M. Walker; Solid state detectors, Ann. Rev Nuc. Sci. 15(1965) 1.   |
| [GAR90] | F. A. Garner; H. L. Heinisch; R. F. M. Simons, Radiation Effects and Defects in Solids 113, (1990) 229.  |
| [GEN03] | A. Gentils, thèse de Doctorat . Effets d'irradiation et comportement des produits de fission dans la zircone et le spinelle. Université de Paris XI Orsay, France N° 7323, (2003). |
| [GEN04] | A. Gentils, L. Thome, J. Jagielski, L. Nowicki, S. Klaumeunzer S., F. Garrido, M. Beauvy, Nucl. Instr. Meth. B. 218, (2004) 457.   |
| [GER93] | B. Gervais, Thèse de Doctorat de l'Université de Caen, France (1993).  |
| [GOM97] | D. Gomez-garcia, J. Martinez-Fernandez, A. Dominguez-Rodriguez and   |

|           |   |
|-----------|---|
|           | J. Casting , J. Am. Ceram ; Soc. 80, (1997)1668.  |
| [HEC60]   | H. H. Heckman; B. L. Perkins; W. G. Simon, F. M. Smith and W. Barakas Phys. Rev., 117, 1960) 556.   |
| [HEN69]   | B. Henderson, S. E. Stokowski and T. C. Ensign, Phys. Rev. 183, (1969) 826.   |
| [ITO89]   | N. Itoh, Radia. Eff. and def. in solids 110 (1989) 19.  |
| [ITO01]   | N Itoh, A. M. Stoneham, Materials Modifications by Electronic Excitation Cambridge University Press (2001).   |
| [IZE06]   | M. Izerrouken, Y. Boucheffa, N. Souami, A. Sari, A. Hammache, A. Meftah and M. Nekkab, Radia. Eff. And Def. in Solids, Vol. 161, No. 5, (2006) 297.   |
| [IZE07-a] | M. Izerrouken, A. Meftah, L. Guerbous, M. Nekkab, Nucl. Instr. Meth. B 256 (2007)266.   |
| [IZE07-b] | M. Izerrouken, A. Meftah, M. Nekkab, Nucl. Instr. Meth. B258 (2007)395.   |
| [KIN04]   | H. Kinoshita, M. Uno, S. J. Yamanaka, Nucl. Mater. 334, (2004) 90   |
| [KOB68]   | E. J. Kobetich and R. Katz, Energy deposition by electron beams and delta rays. Phys. Rev. 170, (1968) 391.   |
| [KIN55]   | G. H. Kinchin and R. S. Pease, , Rep. Progr. Phys. 18, (1955)1.   |
| [LEE03]   | T. A. Lee and A. Navrotsky, Journal Of Materials Research 18, (2003)908.  |
| [LU02]    | J. Lu , K. I. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, Y. Akiyama and A. A. Kaminskii J. Alloys Compd. 341, (2002) 220   |
| [LUS89]   | Ch. Lushchik, S. Dolgov, T. Kärner, H. Käambre, A. Lushchik, F. Savikhin, "Three possible versions of luminescent dosimetry of fast neutrons in mixed neutron gamma fields." In: <i>Solid State Detectors of Ionizing</i> (Ekaterinburg: Ural State Technical University) (1998)13. |
| [MAT00]   | A. Matkovskii, D. Sugak, S. Melnyk, P. Potera, A. Suchocki, Z. Frukacz, J. Alloys Compounds 300-301, (2000)395.   |
| [MEF93]   | A. Meftah, M. Hage-Ali, J. P. Stoquert, F. Studer and M. Toulemonde, Radiat. Eff. and Def. in Solids vol. 126 (1993) 254.   |
| [MEF93]   | A. Meftah, F. Brisard, J. M. Costantini, M. Hage-Ali M, J. P. Stoquert, F. Studer, and M. Toulemonde, Phys. Rev. B48 (1993) 920   |

|         |  |
|---------|--|
| [MEF94] | A. Meftah, F. Brisard, J. M. Costantini, E. Dooryhee, M. Hage-Ali, M. Hervieu, J. P. Stoquert, F. Studer, M. Toulemonde, Phys. Rev. B 49 (1994).   |
| [MEF97] | A. Meftah, M. Djebara, N. Khalfaoui, J. P. Stoquert, F. Studer and M. Toulemonde, Materials Science Forum Vols. 248 (1997) 53.   |
| [NAG75] | H. Naguib, R. Kelly, Radiat. Eff. 25, (1975)1.   |
| [NEE99] | E. A.C.Neeft, R.J.M. Konings, K. Bakker, J.G. Boshoven, H. Hein, R.P.C. Schram, A. Van Veen, R. Conrad, J. Nucl. Mater. 274, (1999) 78.  |
| [NEE04] | Neeft E. PhD Thesis, Published and distributed by: DUP Science DUP Science is an imprint of Delft University Press P.O. Box 98 2600 MG Delft The Netherlands ISBN 90-407-2475-X, (2004). |
| [NIK00] | M. Nikl, Phys. Stat. Sol. (a) 178, (2000)595.  |
| [NOR75] | J. J. Norget, J. T. Robinson, I. M. Torrens, Nul. Eng. Design 33, (1975)50.  |
| [PAR77] | H. G. Paretzke, Radiation Effects, Vol. 34, (1977) 3.  |
| [POU99] | M. A. Pouchon, M. Döbeli, C. Degueldre, and M. Burghartz M.. J. Nucl. Mater., 274 (1999) 61.   |
| [POU01] | M. A. Pouchon, C. Degueldre, and M. Döbeli, Prog. Nucl. Ener., 38(3- 4) (2001) 275.  |
| [RAK83] | A. F. Rakov, Phys. Stat. (a) 76, (1983) K57.   |
| [ROB74] | M. T. Robinson and H. Torrens, Phy. Rev. B9 (1974) 5008.   |
| [SAS98] | N. Sasajima, T. Matsui, K. Hojou, S. Furuno, H. Otsu, K. Izui, T. Muomura, Nucl., Inst. Meth. B 141 (1/4) (1998) 487.  |
| [SAS00] | N. Sasajima, T. Matsui, S. Furuno, T. Shiratori and K. Hojou, Nucl. Instr. and Meth. B, 166/167 (2000) 250.  |
| [SAV00] | B. Savoini B, D. Caceres, I. Vergara, R. Gonzalez, J. E. Munoz Santiuste, J. Nucl. Mat. 277, (2000) 199.   |
| [SCH04] | K. Schwartz, C. Trautmann, A. S. El-Said, R. Neumann, M. Toulemonde and W. Knolle, Phys. Rev. B 70 (2004) 184104.  |
| [SIC98] | K.E. Sickafus, H. Matzke, T. Hartmann, K. Yasuda, P. Chodac, R. A. Verral, P.G. Lucuta, H. R. Andrews, A. Turos, R. Fromknecht, N.P. Baker, Nucl. Inst., Meth. B 141 (1/4) (1998) 358.   |
| [SIC98] | K. E. Sickafus, C.J. Wetteland, N. P. Baker, N. Yu, R. Devanthan, M.   |

|         |  |
|---------|--|
|         | Nastasi and N. Bordes, Mat. Sci. Eng. A, 253: (1998) 78.   |
| [SIC98] | K. E. Sickafus, Hj. Matzke, K. Yasuda, P. Chodak, R. A. Verrall, P. G. Lucuta, H. R. Andrews, A. Turos, R. Fromknecht, and N.P. Baker, Nucl. Instr. and Meth. B 141: (1998) 358. |
| [SIC99] | K. E. Sickafus, H. Matzke, T. Hartmann, K. Yasuda, J.A. Valdez, P. Chodac M. Nastasi, R. A. Verrall, J. Nucl. Mat. 247 (1/2) (1999) 66.  |
| [SIM01] | J.L. Siméone, D. Bechade, Gosset et al.. J. Nucl. Mater. 281 (2001) 171.   |
| [SIM02] | D. Siméone, J. L. Gosset, Bechade et al., J. Nucl. Mater. 300 (2002) 27.   |
| [SMA30] | A. Smakula, Zeits Phys. 5, (1930)603.  |
| [SOR01] | B. F. Sorensen and A. N. Kumar, Bull. Mater. Sci., Vol. 24, No. 2, (2001) 111.   |
| [SOR98] | B. F. Sorensen, A. Horsewell, O. Jorgensen, A. N. Kumar and P. Engback, J. Am. Ceram. Soc. 81, (1998) 661.   |
| [TOM96] | T. Tomiki, Y. Isa, Y. Kadekawa, Y. Ganaha, N. Toyokawa, T. Miyazato, T. Kohatsu, H. Shimabukuro and J. Tamashiro, J. Phys. Society of Japan 65 (1996) 1106.                      |
| [TOU87] | M. Toulemonde, G. Fuchs, N. Nguyen, F. Studer and D. Groult, Phys. Rev. B35(1987)6560.   |
| [TRA00] | C. Trautmann; S. Klaumünzur and H. Trinkaus, Phys. Rev. Lett. 85, (2000) 3648.   |
| [UBI00] | S. B. Ubizskii; A. O. Matkovski; N. Mironova-Ulmane; V. Skvortsova ; A. Suchocki; Y. A. Zhydachevskii and P. Potera, Phys. Stat. Sol. (a) 177, (2000)349.                        |
| [WAL98] | H. Walter et al. Phys. Rev. Lett. 80, (1998) 3598.   |
| [WAN01] | L. M. Wang, S. Zhu, S. X. Wang, R. C. Ewing, N. Boucharat, A. Fernandez, and Hj. Matzke, Prog. Nucl. Ener., 38: (2001) 295.  |
| [WAN01] | L.M. Wang, S.X. Wang, S. Zhu and R. C. Ewing, J. Nucl. Mater., 289: (2001) 122.  |
| [WIT56] | M. Wittels, F. Sherril, J. Appl. Phys. 27, (1956) 643.   |
| [YAN98] | T. Yanagitani, H. Yagi and M. Ichikawa : Japan Patent 10-(1998) 101333.  |
| [YAN98] | T. Yanagitani, H. Yagi and Y. Yamasaki : Japan Patent 10-(1998) 101411.  |
| [YAS98] | K. Yasuda, M. Nastasi, K. Sickafus, C. J. Maggiore, and N. Yu, Nucl.   |

|         |  |
|---------|--|
|         | Instr. and Meth. B, 136/138 (1998) 499.  |
| [YOD50] | H. S. Yoder and M. L. Keith, Geol. Soc. Am. Bull. 61, (1950) 1516.   |
| [YON99] | Yong-Nian Xu and W. Y. Ching, Phys. Rev. B 59, N°16(1999)10530.  |
| [YU97]  | N. Yu, K. Sickafus, P. Kodali, M. Nastasi, J. Nucl. Mater. 244, (1997) 266.  |
| [ZHU03] | S. Zhu, X. T. Zu, X. Xiang, Z. G. Wang, L. M. Wang, R. C. Ewing, Nucl. Inst. Meth. B 206, (2003)1092.  |
| [ZIE85] | J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, in: the Stopping and Ranges of Ions in Solids, ed. J. F. Ziegler, Pergamon Press, . New York (1985). |