

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



Université Ibn Khaldoun - Tiaret

Faculté des Sciences et de la Technologie et Sciences de la Matière

Mémoire

Présenté par

KHIRAT Makhlouf

Pour obtenir le diplôme de

Magister

Ecole Doctorale: Physique-Chimie des Matériaux

Sujet :

***IMPLANTATION IONIQUE DANS LES MATERIAUX
PEROVSKITES ($BaZrO_3$), PAR LA METHODE DE
TRANSPORT***

Soutenu le : 20/12/2012

Devant le jury:

Mr A. BENMEDJADI	M.C.A	Président
Mr R. Riane	M.C.A	Examineur
Mr A. Abdiche	M.C.A	Examineur
Mr R. Baghdad	M.C.A	Directeur de Mémoire



REMERCIEMENTS

A decorative horizontal banner with a cream-colored background and a gold border. The banner features ornate scrollwork and flourishes in blue and gold. The word "REMERCIEMENTS" is written in a blue, elegant script font in the center.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe : Conception et Modélisation des Matériaux pour l'Optoélectronique du laboratoire de Génie Physique de l'Université Ibn-Khaldoun, Tiaret (Algérie).

J'exprime ma profonde reconnaissance au Professeur Rachid BAGHDAD, directeur du groupe "Conception et Modélisation des Matériaux pour l'Optoélectronique C2MO", pour m'y avoir accueilli, pour avoir assuré la direction de ce mémoire de magister. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a témoignée et la liberté de travail qu'il m'a laissé prendre durant mon séjour dans le laboratoire de Génie Physique.

Je voudrais également remercier le Docteur Abdelkader BENMEDJADI, de m'avoir fait honneur d'être le président de mon jury.

Je voudrais également remercier Monsieur Ladjal HALIS, qui a toujours su motiver et co-diriger mon travail. Je ne saurais le remercier assez pour les connaissances tant scientifiques que culturelles qu'il m'a apportées.

Je remercie aussi les Docteurs Rabah RIANE et Ahmed ABDICHE, de m'avoir fait honneur d'être parmi les membres du jury.

Je voudrai que ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance.



DEDICACE

Dédicace

Louange à Allah le tout puissant, qui m'a donné la volonté, la force, et qui m'a éclairé le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents qui ont tout sacrifié en ma faveur, c'est eux qui m'ont aidé dans ma vie. Je l'es porterais toujours dans mon cœur.

A mes enfants : Izdihare, Sanna, Younes. Yakoub. Ainsi que mon épouse

A mon épouse.

A mont adorable frère Abed Elkader, A mes sœurs.

A ma grande famille.

SOMMAIRE

Introduction.....	1
CHAPETRE I : LES MATERIAUX PEROVSKITES.....	4
I.1. Introduction	4
I.2. La structure pérovskite.....	4
I.3. Critères de stabilité de la structure pérovskite	7
I.3.1.Le facteur de tolérance t de Goldschmidt	7
I.3.2.L'ionicité de la liaison anion – cation	9
I.4. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite	9
I.5.Description des matériaux diélectriques étudiés	10
I.5.1. Le Titanate de Calcium (CaTiO_3)	10
I.5.2.Le Titanate de Strontium Tausonite (SrTiO_3).....	12
I.5.3. La zirconite de baryum (BaZrO_3).....	15
I.5.3.1.Introduction.....	15
I.5.3.2. Structures de la zirconite de baryum	15
I.5.3.3.Propriétés de la zirconite de baryum.....	16
I.5.3.4.Les applications de la zirconite de baryum BaZrO_3	20
Références.....	21
CHAPITRE II : LA THEORIE Du RALENTISSEMENT.....	26
II.1. Introduction.....	26
II.2. La théorie du ralentissement des particules chargées dans la matière.....	26
II.2.1. Interaction Ion-Atome.....	26
II.2.1.1. les processus élémentaires et régime de vitesse.....	27
II.2.1.2.Description d'une collision.....	28
II.2.2.Principaux processus d'interaction.....	29
II.2.2.1. Définition du pouvoir d'arrêt.....	30
II.2.2.2. Etude des pertes élastiques dans une collision binaire :.....	31

II.2.2.3. Evaluation de l'angle de diffusion (θ).....	35
II.2.2.4. Expression de la perte d'énergie.....	37
II.2.2.5. Perte d'énergie nucléaire.....	37
II.2.2.6. Notion de section efficace.....	39
II.2.2.7. Perte d'énergie électronique.....	40
II.2.2.8. Comparaison entre les pertes d'énergie nucléaire et électronique.....	42
II.2.2.9. Dégâts créés par le dépôt d'énergie nucléaire.....	45
II.2.2.10. Dispersion en énergie du faisceau incident le « straggling ».....	46
II.2.2.11. Différents potentiels d'interactions.....	46
II.2.2.11.a. Autre modèles de potentiels.....	47
II.2.2.12.Fonctions d'écrans.....	49
II.3. Distribution en profondeur des ions implantés.....	49
II.3.1. Les Parcours.....	49
II.3.2. Création de défauts.....	51
II.3.3. Distribution de Gauss.....	52
II.3.4. Distribution de Pearson.....	53
II.3.5. Autre distribution d'implantation.....	54
Références	55
CHAPITR III : SIMULATION NUMERIQUE ET OUTIL INFORMATIQUE.....	56
III.1. Introduction	56
III.2 Modélisation et simulation du transport des particules	56
III.2.1 Méthode déterministe	56
III.2.1.1. La Méthode de l'équation de transport	57
III.2.1.1.1 La théorie du transport.....	57
III.2.1.1.2.La solution générale de l'équation de transport.....	58
III.2.2. les Méthodes Statistiques	60
III.2.2. 1.Méthode Statistique de Monte-Carlo.....	60

III.2.2.2. Quelques applications de la méthode de Simulation Monte-Carlo.....	60
III.2.2.3. Le principe de Monte-Carlo.....	61
III.3. Simulation des processus et des effets d'implantation.....	62
III.4. La modélisation des défauts	64
III.4.1. La méthode de Kin chin-Pease	65
III.5. Simulations réalisées par le logiciel SRIM	65
III.5.1. Présentation du logiciel de simulation numérique SRIM.....	65
III.5.2. Caractéristiques générales des implantations	69
III.5.3. Le code TRIM :.....	71
III.6. La distribution précise des produits de la réaction de Thorium (Th) dans la Zirconite de baryum ($BaZrO_3$) à l'aide du logiciel SRIM	72
III.6.1. Distribution des défauts.....	74
Références.....	75
CHAPITRE IV : RESULTAS ET DISCUSSIONS.....	78
IV.1. Introduction.....	78
IV.2. Description générale des résultats de la simulation de l'irradiation des particules alpha dans le $BaZrO_3$, $CaTiO_3$ et dans le Pb.....	79
IV.2.a. Quelques vues de la cascade de collision	80
IV.2.b. Profils de distribution des parcours d'He	83
IV.2.c. Perte d'énergie et création des désordres	83
IV.2.c.1. Ionisation.....	83
IV.2.c.2. les phonons.....	84
IV.2.c.3. Profil de distribution des atomes.....	85
IV.2.c.4. Bilan des différents événements dans la cascade de collision.....	85
IV.3. Résultats et discussions du bombardement avec les ions d'hélium.....	86
IV.3.1. Distribution des parcours.....	86
IV.3.1.2. Variation de l'incidence de faisceau d'ions	92
IV.3.1.3. La synthèse des résultats des parcours.....	93

IV.3.3. Perte d'énergie et création des désordres.....	94
IV.4. Résultats et discussions du bombardement avec les ions de Thorium.....	98
IV.4.1. Distribution des parcours.....	98
IV.4.2. Perte d'énergie et création des désordres.....	103
IV.5. Comparaisant entre les calcules pour des dose déferant	112
IV.6. Résumé des résultats et conclusions.....	117
Références.....	120
CONCLUSION	121

A decorative horizontal banner with a light beige background and ornate, symmetrical scrollwork borders in gold and blue. The word "Introduction" is centered in a blue, cursive script font.

Introduction

« Savoir où l'on veut aller, c'est très bien; mais il faut encore montrer qu'on y va ».

Emile Zola

Les déchets nucléaires sont classés en trois grandes catégories: A, B et C. Ceux de type A sont dits de faible activité. Ils contiennent 5 % de la radioactivité totale et représentent 90 % du volume des déchets radioactifs. Ceux de type B, de moyenne activité, constituent 10 % du volume total et représentent environ 10 % de l'activité totale. Enfin les déchets de type C de forte activité et à vie longue représentent moins de 1 % en volume mais 90% de la radioactivité totale. Ces derniers font actuellement l'objet de recherches approfondies au CEA au CNRS et à l'ANDRA. Aussi appelés déchets ultimes, puisque pour le moment il n'y a pas de solution pour les valoriser, ils contiennent des radioéléments de haute activité dont la période radioactive peut atteindre plusieurs milliers, voire des centaines de milliers d'années. Il s'agit des actinides mineurs (américium, curium, neptunium) et de certains produits de fission comme l'iode 129, le technétium 99 ou le césium 135. Ils proviennent essentiellement du retraitement des combustibles usés issus des centrales nucléaires. Ce retraitement tel qu'il se pratique actuellement, permet d'une part d'extraire l'uranium et le plutonium qui sont recyclés et d'autre part de concentrer les déchets C.

Le conditionnement constitue une alternative à la transmutation. Il s'agit d'incorporer les radioéléments dans des matrices adaptées pour résister aux éventuelles actions de l'eau conjuguées aux effets d'irradiation. On recherche des matériaux céramiques présentant des structures cristallines plus résistantes sous l'action de l'eau ou lixiviation que le verre "nucléaire" pendant toute la durée du stockage. Les effets d'irradiation, lors de la décroissance alpha peuvent altérer ses propriétés physiques et chimiques. En particulier, le pouvoir de rétention vis-à-vis des radioéléments peut être fortement réduit. Pour parer à une éventuelle arrivée de l'eau au contact du colis radioactif, celui-ci est entouré de plusieurs barrières ouvragées afin aussi de limiter les risques de migration des radionucléides vers la biosphère.

L'entreposage dans les sites de surface, ou de subsurface pour une durée de quelques centaines d'années, ne peut pas être considéré comme une solution définitive. A la fin de cette période, les colis doivent pouvoir être repris soit pour les stocker définitivement soit pour les recycler si des solutions plus innovantes voient le jour. Ce scénario ne s'oppose pas au stockage en formation géologique profonde si on privilégie les concepts permettant la réversibilité. En effet les générations futures doivent avoir la possibilité de récupérer les déchets et peut être les valoriser.

Mon travail de thèse s'inscrit dans le cadre du conditionnement spécifique des actinides dans des céramiques. Ces matrices d'accueil doivent être fiables sur des périodes de temps géologiques

vis à vis de la lixiviation malgré les effets de l'irradiation interne occasionnée par les actinides. La majeure partie des dégâts créés dans une céramique cristalline dopée avec des actinides est due aux noyaux de recul provenant de la désintégration alpha et conduit généralement à l'amorphisation à cause d'un nombre élevé d'atomes déplacés. Lors du changement de phase cristal-amorphe, les propriétés physiques et chimiques du solide sont modifiées. Généralement, l'amorphisation s'accompagne d'un gonflement en volume de la matrice qui peut induire des fissures et donc augmenter fortement la surface spécifique d'attaque de celle-ci. Dans certains cas, la vitesse de lixiviation de la matrice est alors augmentée lors de l'amorphisation. Ces deux phénomènes se conjuguent pour augmenter le taux de relâchement des radioéléments dans la biosphère. Il est donc indispensable de sélectionner des matrices hôtes résistant aux dégâts d'irradiation ou qui présentent une durabilité chimique élevée sous auto- irradiation. Pour cela, il faut que la matrice dédiée au stockage des radioéléments possède des mécanismes efficaces de guérison des défauts engendrés par les noyaux de recul.

Mon travail à base de simulation s'inscrit dans le cadre du conditionnement spécifique d'éléments radioactifs dans une matrice de confinement à base de céramique en pérovskites, [1], en illustrant les différents dégâts créés dans les matériaux (la zirconite de baryum, le titanate de calcium, le plomb) et on veille à l'efficacité de leurs résistance au court du bombardement par les particules d'hélium et de thorium.

Cette étude pourra être réalisée par un programme de simulation appelé (SRIM2008) [2] qui se base sur la méthode de Monte-Carlo qui sert à traiter le phénomène de l'interaction ion-matière dans le domaine de l'approximation des collisions binaires.

Ce travail est réparti sur quatre chapitres :

Chapitre I : Etude des Matériaux pérovskites, leurs structures, leurs variétés, leurs caractéristiques et leurs principales utilisations. On s'intéressera surtout dans ce chapitre à la zirconite de baryum ($BaZrO_3$).

Chapitre II : études de l'interaction ion matière.

Chapitre III : L'étude du programme de simulation utilisé (SRIM2008) et ses principes.

Chapitre IV : exposition et discussions sur les principaux résultats à travers la simulation sur les matières suivantes ($CaTiO_3$, $BaZrO_3$, Pb).

On termine ce mémoire par une conclusion et une éventuelle continuation en confrontant ces résultats théoriques par des résultats expérimentaux.

Références :

[1] " amorphisation of pérovskite: the effect of composition and pre-existing cation vacancies". Smith K.L, Lumpkin G.R, Blakfode M . G, and Vance E.R; MATER .RES.SOC.SYMP. PROC 556 (1999).1185-1191.

- MRS Proceedings / Volume556 / 1999
- DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-556-1185>

[2] The Stopping and Range of Ions in Matter. James F. Ziegler, Jochen P. Biersack, Matthias D. Ziegler (SRIM Co., Chester, Maryland . Version 2008.03 ISBN: 096542071X).

A decorative frame with a light beige background and a dark brown border. The frame features ornate scrollwork and a central emblem at the top and bottom, which appears to be a stylized flame or torch. The text is centered within the frame.

Chapitre : 1

Les Matériaux

Pérovskites

« Faire aisément ce qui est difficile aux autres, voilà le talent; faire ce qui est impossible au talent, voilà le génie ».

Henri Frédéric Amiel

I.1. Introduction :

Ce chapitre a pour objectif de présenter l'intérêt des matériaux étudiés dans ce travail (les pérovskites) et l'importance de caractériser finement leurs structures, ainsi que les définitions des grandeurs physiques qui caractérisent leurs propriétés. Une brève vue d'ensemble sur les aspects de base de cristallographie de ce type structural sera donnée.

Les pérovskites occupent depuis des années une place privilégiée dans la physico-chimie du solide tant par la multitude de leurs applications techniques que pour de l'approche fondamentale. Exemple : l'utilisation comme Matrices potentielles pour le conditionnement des Actinides [1]. Grâce à leur facilité de préparation à l'état céramique¹, leur stabilité thermique et chimique et aux multiples possibilités de substitution cette famille des composés est une source inépuisable de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques (magnétiques, électriques,...) [2],

I.2. La structure pérovskite:

A l'origine, le terme « pérovskite » était utilisé pour dénommer un minéral précis, le titanate de calcium CaTiO_3 , appelé pérovskite en l'honneur de Lev. Aleksevich.von Perovski (1792,1856), minéralogiste russe, par Gustav Rose qui l'a découvert en 1839 à partir d'échantillons trouvés dans les montagnes de l'Oural. Le nom pérovskite est couramment employé pour désigner un groupe des matériaux qui ont une structure cristalline apparentée à celle du CaTiO_3 .

La structure pérovskite ABO_3 se présente sous la forme d'un arrangement compact d'ions A et B constituant un réseau cubique centré et les ions O^{2-} sont en forme cubique face centré (*la figure -I.1*).

¹ Le mot céramique vient du grec « κεραμος : keramos » kiramics qui signifie substance cuite.

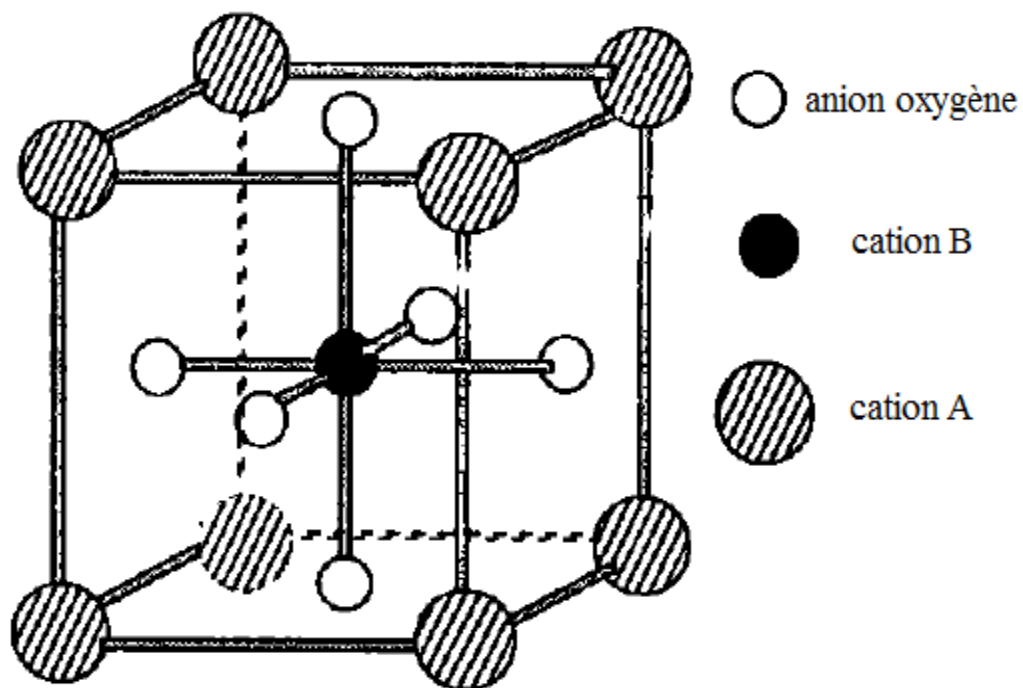


Figure I-1 : Maille élémentaire idéale de la pérovskite simple cubique ABO_3 [3].

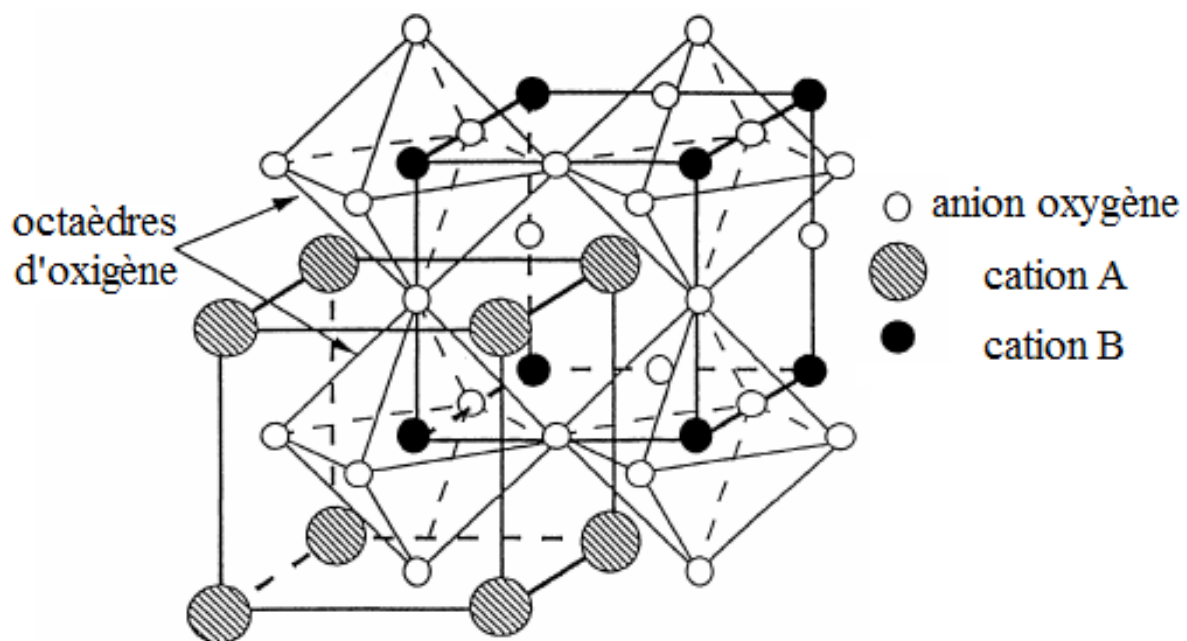


Figure I-2 : Maille de la pérovskite simple: mise en évidence de l'octaèdre d'oxygène [3].

En fonction du choix de l'origine, il y a deux façons de décrire la structure. Si le cation A se trouve à l'origine, dans la position $(0,0,0)$ alors le cation B se trouve au centre du cube, dans la position $(1/2,1/2,1/2)$ et les oxygènes se trouvent au milieu de chaque face de chaque arête, dans la position $(0,1/2,1/2)$, (figure -I.3a). La deuxième façon de décrire cette structure est de déplacer l'origine d'un vecteur $(1/2,1/2, 1/2)$, ce qui amène le cation A dans la position $(1/2,1/2, 1/2)$, le cation B dans la position $(0, 0, 0)$ et les oxygènes au milieu de chaque arête, dans la position $(0, 0, 1/2)$, (la figure - I.3b).

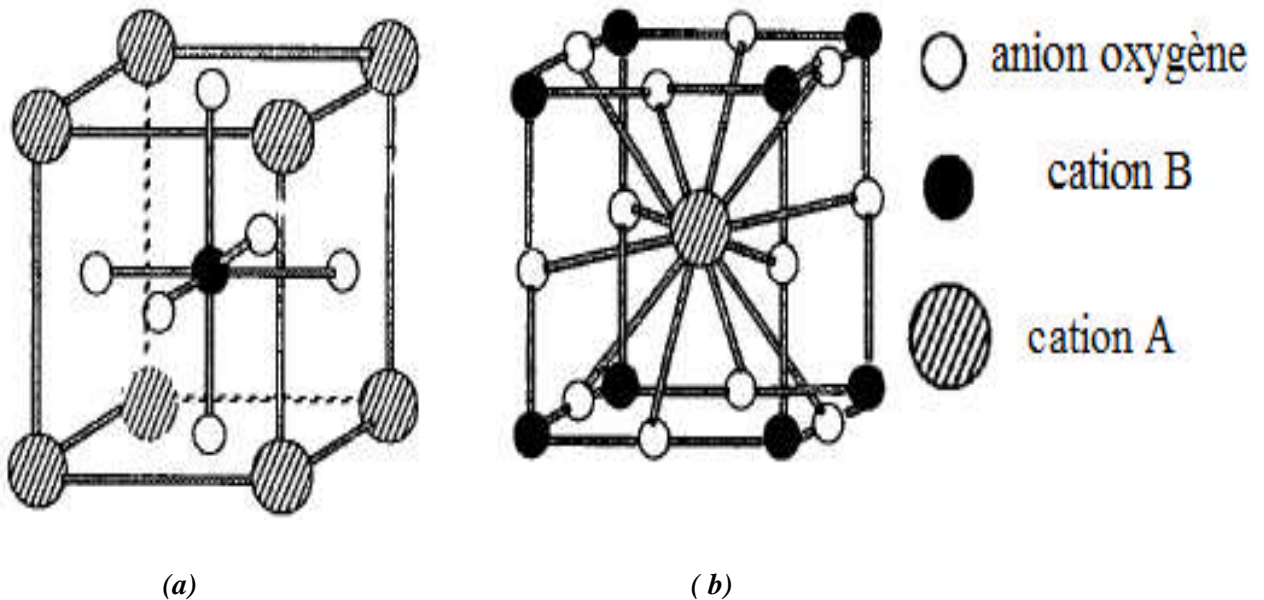


Figure I-3: Arrangements atomiques à l'intérieur de la maille des pérovskites ABO_3

(a)- origine A ; (b)- origine B [3].

Les cations A ont un grand rayon, une faible valence avec un nombre de coordination 12 (Ba^{+2} , Ca^{+2} , Na^+ , Pb^{+2} , K^+ ), B représentent les cations de rayon plus faible, de charge plus élevée, avec un nombre de coordination 6 (Ti, Nb.....).

La structure pérovskite cubique est centrosymétrique, de groupe d'espace Pm3m. Les composés qui appartiennent à cette structure (SrTiO_3 , SrZrO_3 , BaZrO_3) ne sont pas ferroélectriques. On distingue deux types de structures pérovskites selon les atomes qui occupent les sites A et B :

-Les pérovskites simples, dont les sites A et B sont respectivement occupés par un seul type d'atomes : CaTiO_3 , KNbO_3 , PbTiO_3 ...etc. (voir figure -I.2).

- Les pérovskites complexes, dont l'un des deux sites A et B sont occupés par deux types d'atomes : $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFM), $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT), $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3}\text{O}_3$ (PMN), $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (KBT). Les deux sites A et B pouvant aussi être substitués simultanément :

$(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})\text{O}_3$ (PLZT) (la figure -I.4) [4].

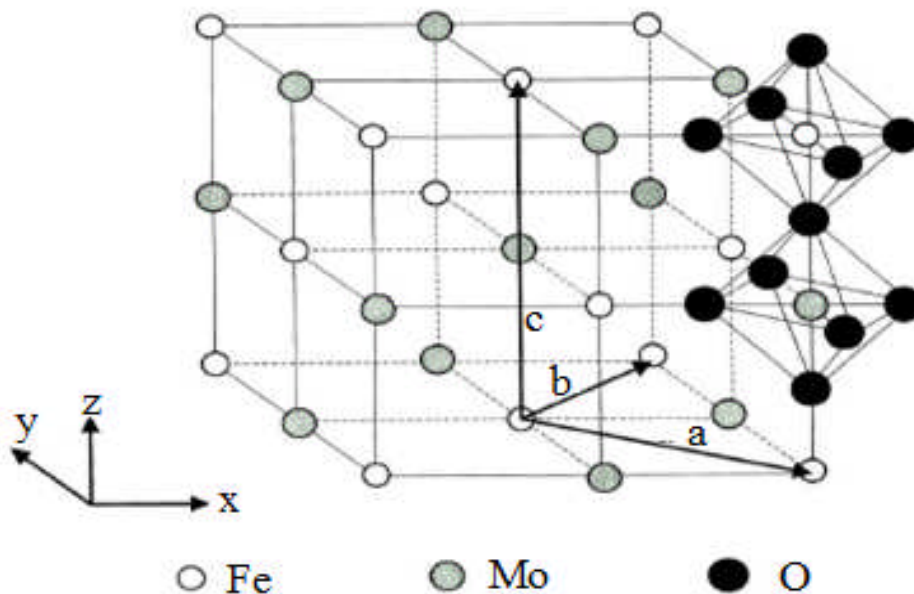


Figure I-4: Maille de la pérovskite double $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ ($A_2BB'O_6$). Les cations Sr^{2+} (Situés au centre de chaque cellule) ne sont pas représentés [5].

I.3. Critères de stabilité de la structure pérovskite :

Il existe deux paramètres principaux qui rendent compte de la stabilité de la structure pérovskite. Le premier est le facteur de tolérance t défini par Goldschmidt, le second paramètre qui définit un critère de stabilité est l'ionicité de la liaison anion – cation.

I.3.1. Le facteur de tolérance t de Goldschmidt :

Le réseau pérovskite est un ensemble très compact qui ne permet pas la formation des compositions interstitielles. En revanche, de nombreuses substitutions sont possibles sur les sites A ou B. Chaque composition ainsi obtenue peut présenter une structure pérovskite distordue, en fonction de la taille des cations occupant les sites A et B. La taille des cations A et B joue un rôle essentiel pour qu'une maille pérovskite (simple ou double) soit stable et pour l'existence des distorsions. Une analyse géométrique simple permet de prédire les phénomènes évoqués ci-dessus. Considérons la maille pérovskite idéale (cubique) présentée sur (la figure I-5). Le cation A se trouve au centre de la maille, en coordinence 12 et les cations B sur les sommets. Pour le triangle rectangle isocèle (marqué sur la figure avec des lignes épaisses) la longueur du côté est r_B+r_O et celle de l'hypoténuse r_A+r_O

(r - rayon de chaque ion). On peut alors écrire: $2(r_B+r_O)^2 = (r_A+r_O)^2$, soit $\sqrt{2}(r_B+r_O) = (r_A+r_O)$.

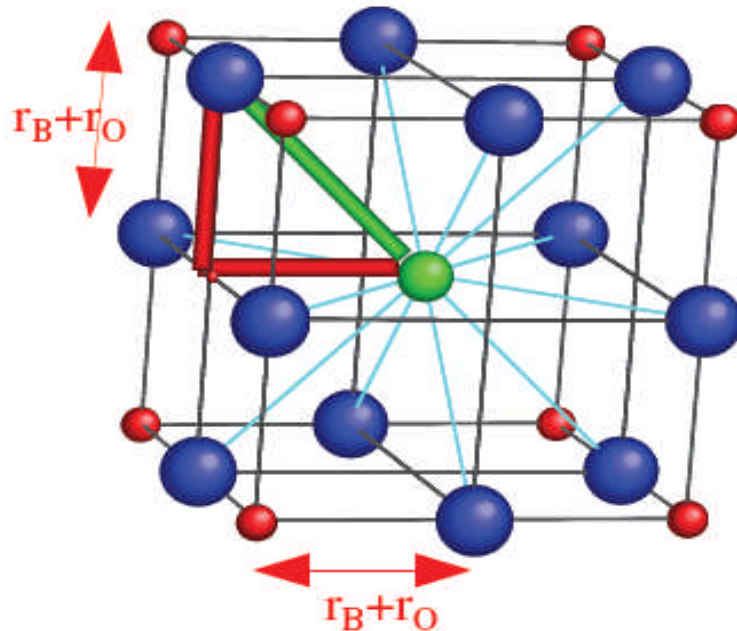


Figure I-5 : Maille de la pérovskite simple ABO_3 cubique.

Le rapport $\frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} = 1$ pour la structure cubique. Goldschmit [6] a défini ainsi le facteur

de tolérance t (facteur de Goldschmit), comme:

$$t = \frac{(r_A+r_O)}{\sqrt{2}(r_B+r_O)} \quad (I-1)$$

Chaque distorsion de la structure cubique implique un écart de t par rapport à sa valeur idéale. Cette relation a un caractère très général, étant applicable aux pérovskites simples ou doubles (dans ce dernier cas, on remplace r_B par $\langle r_B \rangle$, qui est la valeur moyenne des rayons cationiques B et B'). En fonction de la valeur du facteur de tolérance on peut distinguer plusieurs situations, schématisées dans (le tableau I.1):

t < 0,75 ilménite	pérovskite 0,75 < t < 1,06			t > 1,06 hexagonal
	0,75 < t < 0,96 distorsion	0,96 < t < 0,99 distorsion	0,99 < t < 1,06 cubique	

Tableau I-1: Evolution des structures cristallines en fonction de la valeur du facteur de tolérance [7].

Pour la pérovskite (BaZrO₃) le facteur de tolérance et t = 1.01 [8].

I.3.2.L'ionicité de la liaison anion – cation :

La stabilité de la structure dépend aussi de la polarisabilité des ions du réseau ainsi que de la nature des liaisons (la pérovskite type covalente est moins stable que la pérovskite ionique).

Le caractère ionique d'une composition ABO₃ est quantifié d'après l'échelle de Pauling à partir de la différence de l'électronégativité [9].

$$\Delta E = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2} \quad (I-2)$$

$-\Delta E$ (eV): la moyenne arithmétique de la différence de l'électronégativité.

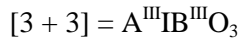
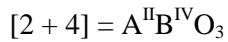
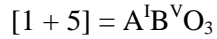
- X_{A-O} : la différence d'électronégativité entre A et O.

- X_{B-O} : la différence d'électronégativité entre B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique. Ainsi, les pérovskites à base de plomb de type covalent sont moins stables que des pérovskites plutôt ioniques comme BaTiO₃ ou SrTiO₃ [10].

I.4. Aspects stœchiométriques de la structure pérovskite :

Pour les systèmes simples d'oxyde ABO_3 , la classification suivante peut être faite, sur la base des valences cationiques :



Seuls ces trois types couvrent une gamme étendue des composés. Cependant, un grand nombre d'autres possibilités se présentent quand nous considérons des structures de cation mixte de type : $A_{1-x} A'_x B O_3$, $A B_{1-x} B'_x O_3$, $A_{1-x} A'_x B_{1-y} B'_y O_3$, $A_2 B B' O_9$, etc.....

D'autre part, beaucoup de stœchiométries possibles autres que ABO_3 peuvent être imaginées, une fois que des défauts sont présentés.

I.5. Description des matériaux diélectriques étudiés :

I.5.1. Le Titanate de Calcium ($CaTiO_3$) :

Le titanate de calcium est le matériau type de la grande famille des céramiques pérovskites (*figure I-6*). Le $CaTiO_3$ est para électrique à l'instar de $SrTiO_3$ et $KTaO_3$ [11-12] avec une constante diélectrique de 168 à température ambiante et de 331 à très basses températures (vers 4.2 °K) [11]. Un facteur de dissipation de 10^{-3} et un coefficient de température de la permittivité $\tau_\epsilon = -1800$ ppm/°C [11, 13]. Ce matériau a fait l'objet de plusieurs travaux de recherches. Notamment sur ses transitions de phases qui jusqu'à présent ne sont pas encore totalement définies [14-15].

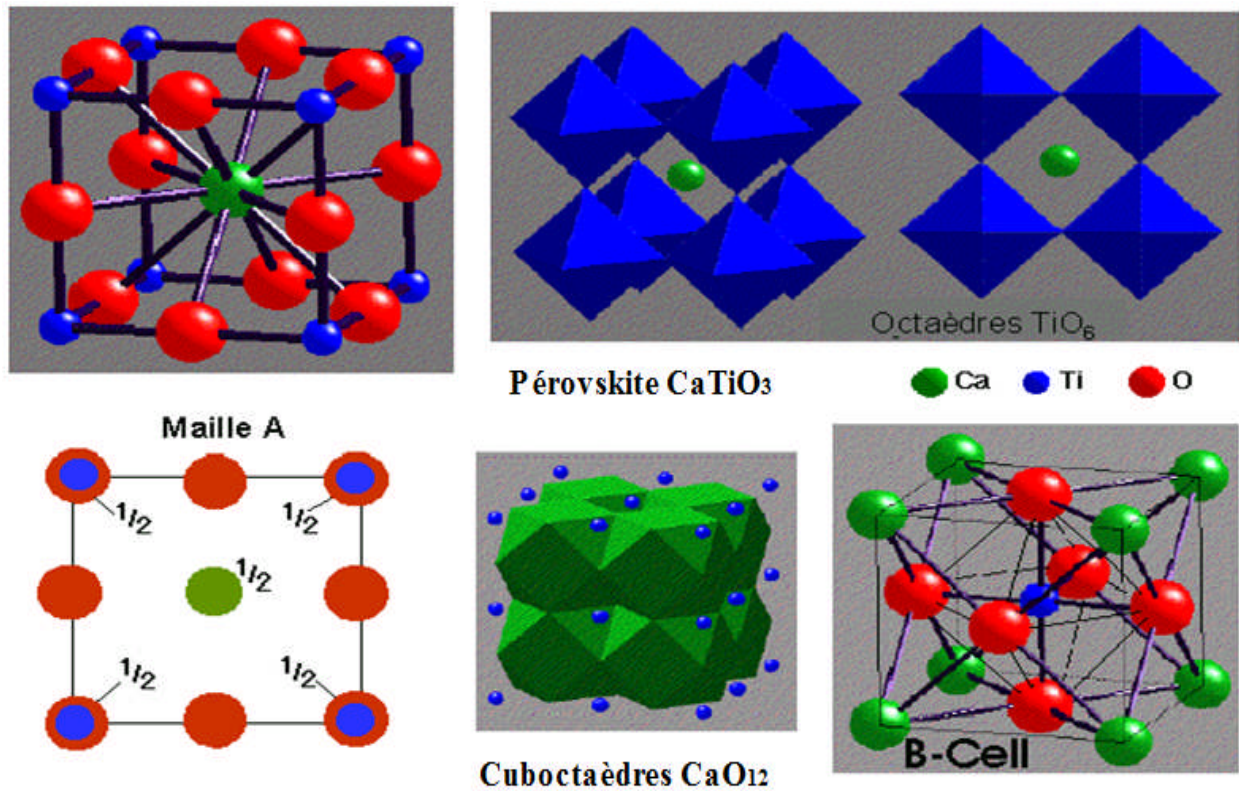


Figure 1-6 : Maille pérovskite de CaTiO_3 .

- Réseau: Cubique P (structure idéalisée), 1 CaTiO_3 par maille.
- Motif: Ti à $(0, 0, 0)$; Ca à $(1/2, 1/2, 1/2)$; 3 O à $(1/2, 0, 0)$, $(0, 1/2, 0)$, $(0, 0, 1/2)$
- Coordinence : Ca 12 par O (cuboctaèdre), Ti 6 par O (octaèdre) O octaèdre distordu ($4x\text{Ca} + 2x\text{Ti}$)
- Polyèdres : Octaèdres TiO_6 liés par sommet, Cubocatèdres CaO_{12} liés par les faces
- Ca occupe les sites ccp vacants du motif ReO_3 , formant un arrangement ccp avec 1/4 des sites octaédriques (ceux définis par $6x\text{O}$) remplis par Ti [16].

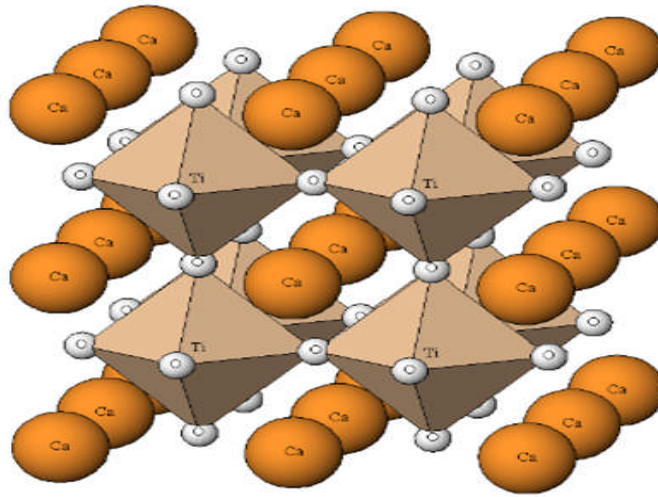
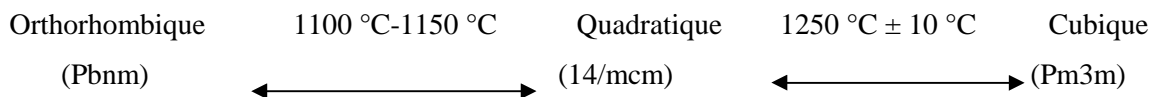


Figure I-7 : structure cristalline de CaTiO_3 [17].

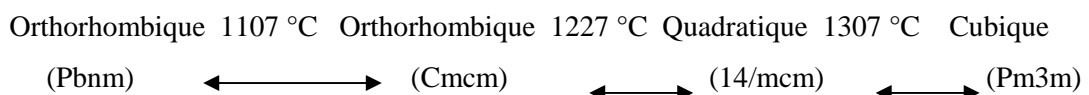
Dans leurs travaux, Kay et Bailey [18] ont montré que le CaTiO_3 (facteur de tolérance $t=0,877$) a une structure orthorhombique (Pcmn) de paramètres de maille $a=5,3829 \text{ \AA}$, $b=7,6458 \text{ \AA}$, $c=5,4458 \text{ \AA}$ et une densité moyenne $\rho = 4,031 \text{ g.cm}^{-3}$. Or Buttner et al [19] dans leur étude sur la structure et la différence de densité électronique dans CaTiO_3 ont montré, après affinement des paramètres de maille. Que le matériau est de structure orthorhombique mais de groupe d'espace Pbnm avec : $a=5,388$, $b=5,447$, $c=7,654 (\text{ \AA})$ et $\rho = 4,031 \text{ g.cm}^{-3}$) (figure-I.7).

Redfem [20] en utilisant la diffraction X sur poudres a hautes températures (20-1250 °C), a montré que cette pérovskite manifeste deux transitions de phases rune entre 1100 et 1150 °C et l'autre a 1250 °C.



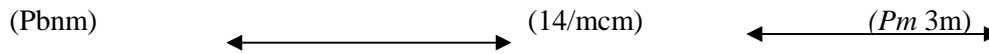
De leur coté Kennedy et al, en utilisant la diffraction neutronique sur poudres a haute températures, ont votive en plus des transitions décelées précédemment, une transition

Intermédiaire qui conserve la symétrie orthorhombique 1107 °C [21-15].



Plus récemment, Ali et Yashima [22]. Ont confirmé les résultats de Redfem, en utilisant diffraction X et la diffraction neutronique sur poudres a hautes températures ils ont trouvé les mêmes séquences de transitions mais a des températures plus élevées.





I.5.2. Le Titanate de Strontium Tausonite (SrTiO₃) :

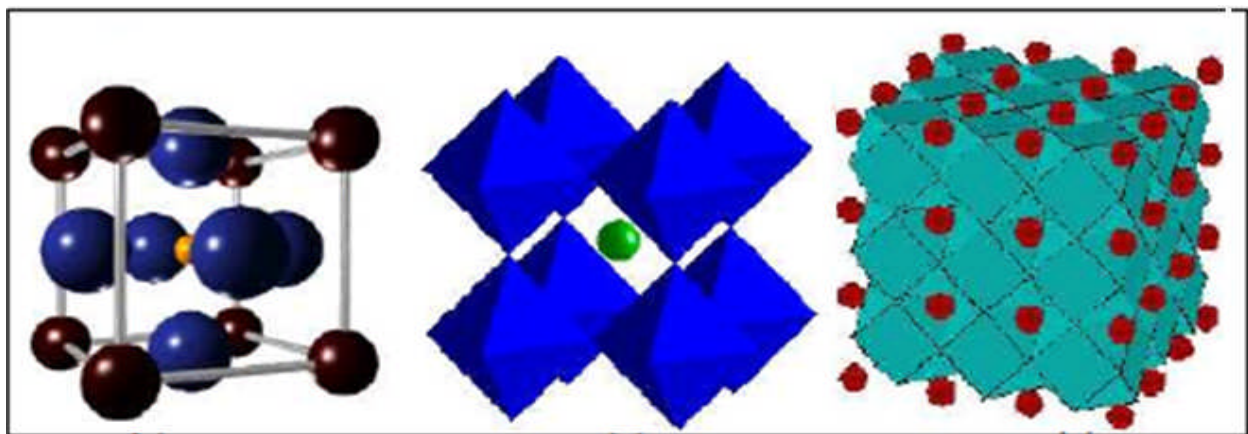
Le titanate de strontium à l'état naturel, est dénommé Tausonite. Il fait parti de la famille des pérovskites de type AB₃. SrTiO₃ cristallise dans une maille cubique avec un paramètre de maille $a = 0.39092 \text{ nm}$ à température ambiante, et une densité théorique de

$\rho = 5,101 \text{ g.cm}^{-3}$ [23]. Le titane se situe au centre du cube formé par les ions Sr et de l'octaèdre formé des 6 oxygènes placés au centre des faces du cube on les cations peuvent occuper les sites A et B.

La structure pérovskite idéale AB₃ est de symétrie cubique (groupe d'espace Pm3m). Autour de 65 °K [24]. Le titanate de strontium subit une première transition de phase du quadratique à l'orthorhombique.

Une deuxième transition de phase cubique au quadratique a lieu entre 105 et 110 °K, ($a = b \neq c$) avec une très faible variation du paramètre $c_{\text{max}} = 0.39 \text{ nm}$).

La pérovskite SrTiO₃ appartient à la famille des paraélectriques [12, 25,26]. À température ambiante, SrTiO₃ a une permittivité, diélectrique de 300 environ et un coefficient de température de constante diélectrique $\tau_\epsilon = -3600 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ [27]. La variation thermique de la constante diélectrique relative réelle suit la loi de Curie-Weiss avec une température de transition de $T_0 = 35,5 \text{ }^\circ\text{K}$. À basse température, en dessous de 4 °K, la permittivité atteint une valeur ≥ 20000 [11, 28].



a)-

b)-

c)-

Figure I-8 : (a) Maille pérovskite ; (b) polyèdres de coordination 6 , octaédrique, du titane ; (c) polyèdre de coordination 12, dodécaédrique, du strontium. [16].



Figure 1-9 : Une image montre le Brun cristal de tausonite dans une matrice Échelle: Image taille 3 mm [29].

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude du système CaTiO_3 - SrTiO_3 . Pour ses transitions de phases [30-31] et ses propriétés diélectriques. D'après les résultats de Ball et al, et Ceh et al. Ces deux pérovskites sont complètement miscibles et forment une solution solide $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$. [17.32].

Ces matériaux céramiques que nous venons de présenter ci -dessus, avec leur structure cristalline particulière (les pérovskites), présentent une variété étonnante de propriétés électroniques, magnétiques et électriques,... etc. leurs applications sont diverses, nous résumons quelques unes dans (le tableau I.2).

composé	application	références
CaTiO ₃	<ul style="list-style-type: none"> -catalyse et photo catalyse -médecine comme prothèses biocompatibles -traitement et le stockage des déchets radioactifs -le domaine de télécommunication on condensateurs 	<ul style="list-style-type: none"> [33] - 34] [35] [36]-[37] [38]-[39]
SrTiO ₃	<ul style="list-style-type: none"> -catalyse et en photo catalyse -confinement des actinides (radioélément) -condensateur céramique -les capteurs d'humidité, détecteurs de gaz -les varistors -les substrats pour la croissance cristalline - domaines micro-ondes 	<ul style="list-style-type: none"> [40] [41]-[1] [42]-[43] [44]-[45] [46] [47] [48]-[49]
BaZrO ₃	<ul style="list-style-type: none"> -résonateur diélectrique, mince résistance à couche -des dispositifs électrochimiques: conducteurs de protons dans le SOFC². -Les Supraconducteurs. -Revêtements de barrière thermique. 	<ul style="list-style-type: none"> [50] [51] [52]-[53] [54]

Tableau I.2: principales applications des matériaux pérovskites

SOFC² : piles combustible à membrane oxyde (Solide Oxide Fuel Cell).



Image de (BaZrO₃) [8] .

I.5.3. La zirconite de baryum (BaZrO₃):

I.5.3.1. Introduction :

La structure pérovskite comme des BaZrO₃ possède de nombreuses propriétés importantes qui sont responsables de leurs nombreuses applications technologiques et scientifiques dans le domaine des capteurs, à conduction ionique, comme substrat réfractaires, des composants électroniques et dans les piles à oxyde solide (SOFC) [51].

I.5.3.2. Structures de la zirconite de baryum :

La zirconite de baryum (BaZrO₃) est une céramique diélectrique réfractaire de structure pérovskite et fait partie de la catégorie des oxydes ternaires de type A^{II+} B^{IV+} O₃ est cristallise dans une phase pérovskite cubique (Le groupe d'espace Pm3m [55]) idéale est proche de celle de CaTiO₃, les cations Ca^{II+} et Ti^{IV+} sont remplacés par les cations Ba^{II+} et Zr^{IV+} (*la figure-I.10.a*). La position d'atomes A est au coin du cube, les atomes B dans le centre et les atomes de O au centre de la face de la maille cubique. Cependant, le paramètre de maille est $a = 4.1932 \text{ \AA}$ [56] dans tout l'intervalle en températures (2 — 873 °K) [57, 58,56 ,59].

D'un point de vue théorique, il a été proposé que ce composé présente une instabilité par rapport a une transition de phase anti-ferrodistorsive, par rotation des octaèdres BO₆. Cependant, cette transition de phase n'est pas observée expérimentalement au-dessus de 2 K, et pourrait en fait être inhibée du fait des mouvements de point zéro [56,60].

La structure d'une maille est représentée par (la figure-I.10.c) Les octaèdres, formés par 6 atomes d'oxygène (O) et 1 atome de zirconium (Zr), sont liés entre eux par leurs sommets et sont centrés aux sommets de la maille ; le centre de la maille est quant à lui occupé par un atome de baryum (Ba). Il est possible de calculer sa densité théorique, celle-ci vaut 6.242 g/cm^3 [61].

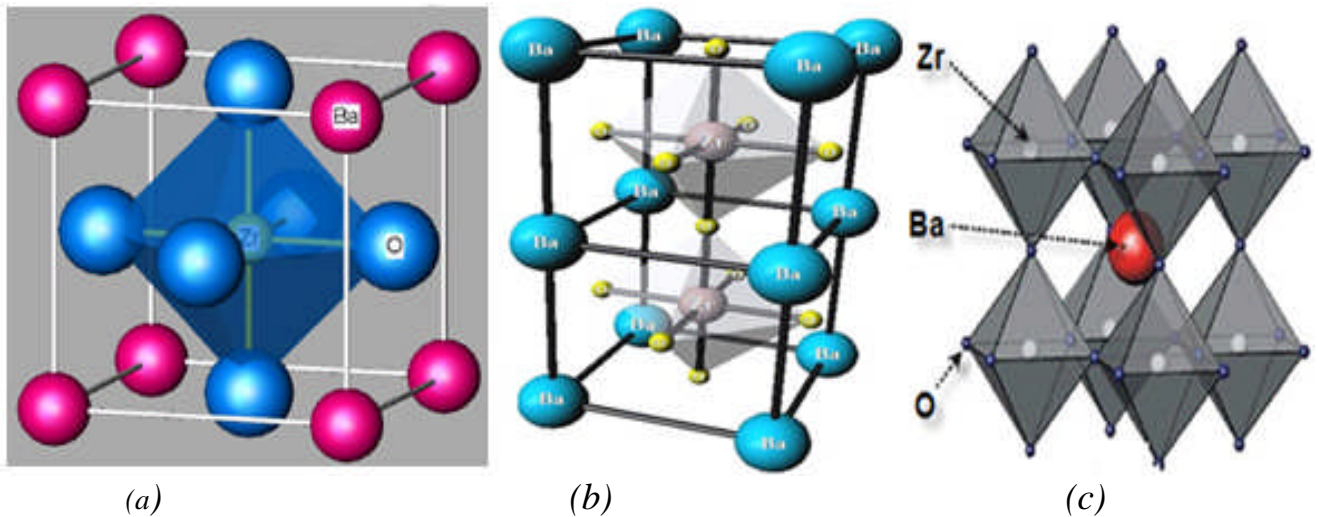


Figure I-10 : représentation de la structure pérovskite cubique idéale; (a, b) Maille pérovskite (c) polyèdres de coordinence 6 ; ABO_3 ; où $A = Ba$, $B = Zr$ et $O = \text{oxygène}$. [61, 62].

I.5.3.3. Propriétés de zirconite de baryum:

Céramique réfractaire haute température : En raison de point de fusion élevé ($2600 - 2700 \text{ }^\circ\text{C}$) et comme le suggère le diagramme de phase (figure-I.11) [63] [64] [65] ce composé ne subit donc pas de changement de phase entre sa phase solide et sa phase liquide il est donc utilisé pour les revêtements de barrière thermique.

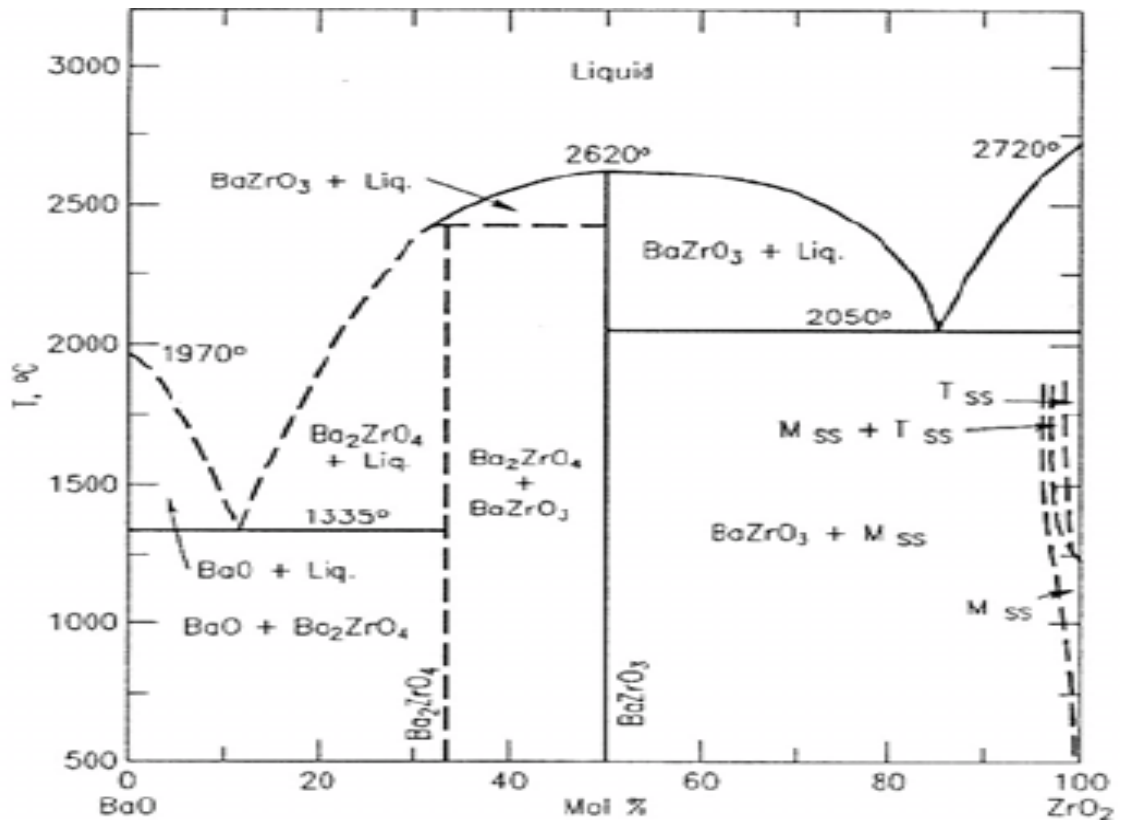


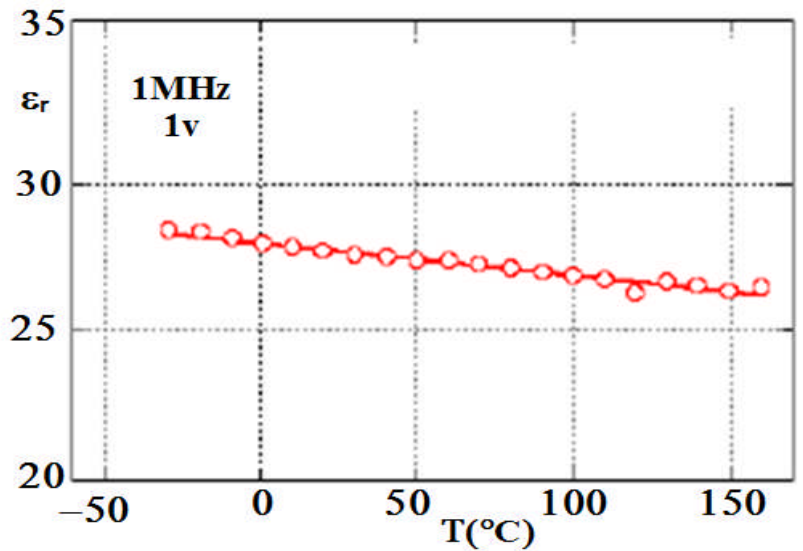
Figure I-11 : Le diagramme de phase de $BaZrO_3$ [63].

- Coefficient de dilatation thermique moins: $(0.87 \times 10^{-5} / ^\circ C)$ entre $25^\circ C$ et $1080^\circ C$ [66]. Utilisée comme substrat pour le dépôt de couches minces et supraconductrices.
- Faible conductivité thermique et donc utilisé comme isolant thermique.
- Excellente résistance mécanique
- Excellente résistance structurelle
- Haute résistance à la corrosion.

D'après les travaux de David GROSSIN [61] La mesure de ϵ_r en fonction de la température (figure -I-12 (a)) montre une dépendance linéaire avec une pente négative

($\tau_\epsilon \approx -1080$ ppm/ $^\circ C$). Les pertes diélectriques ($\tan\delta$) sont restées inférieures à 10^{-4} de $-40^\circ C$ à $160^\circ C$ démontrant ainsi les performances diélectriques du matériau. Les valeurs obtenues à $25^\circ C$ sont une permittivité relative (ϵ_r) de 27.8, des pertes diélectriques ($\tan\delta$) inférieures à 10^{-4} et une résistance d'isolement (ρ_i) supérieure à $1.4 \times 10^{11} \Omega.cm$ (figure I-12(b)) [67].

Measurement	25°C
ϵ_r	27.8
$\text{Tan}(\delta)$	$< 10^{-4}$
ρ_i	$< 1.4 \cdot 10^{11} \Omega \text{ cm}$



(a)

(b)

Figure I-12 : (a) Variation de ϵ_r en fonction de la température de BaZrO_3 fritté par procédé micro-ondes [69], (b) Caractérisations diélectriques du BaZrO_3 fritté par procédé micro-ondes [68].

Les propriétés thermiques d'un composé céramique dépendent de son coefficient d'expansion thermique α que l'on définit comme le rapport entre la variation de longueur ($L_1 - L_0$) par unité de longueur (L_0) pour un domaine de température donné (ΔT) :

$$\alpha = \frac{L_1 - L_0}{L_0 \cdot \Delta T} \quad (\text{I-3})$$

$$\text{Avec } \Delta T = T_1 - T_0$$

Le coefficient d'expansion thermique de la zirconite de baryum est de $6.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour un intervalle de température de : (20 - 1000 °C) [69] [70]. Cette valeur confère à notre composé une bonne résistance vis-à-vis des chocs thermiques. Cette valeur de coefficient d'expansion thermique joue un rôle sur la résistance aux chocs thermiques des matériaux. Les chocs thermiques produisent dans la céramique un gradient de température lorsque la surface de la pièce est brutalement refroidie par rapport au cœur de la pièce. Ce gradient de température, souvent destructeur, augmente pour les composés faiblement conducteurs thermiques.

Comme la longueur d'un composé dépend de la température à laquelle il est soumis, le gradient thermique induira une tension au sein du matériau [71]. Cette tension (σ) dépendra du coefficient d'expansion thermique (α), du module de Young (E) et du coefficient de poisson (ν) du matériau en question :

$$\sigma = \frac{E \cdot \Delta T \cdot \alpha}{1 - \nu} \quad (\text{I-4})$$

Précisons que d'un point de vue théorique, dans le cas d'un matériau cristallin et certains matériaux amorphes, le module de Young exprime la « force de rappel » qui tend à maintenir les atomes à distance constante.

Le coefficient de Poisson fait également partie des constantes dites élastiques. Le coefficient de Poisson permet de relier directement le module de cisaillement G au module de Young E. Il est toujours inférieur ou égal à 1/2. S'il est égal à 1/2, le matériau est parfaitement incompressible (cas du caoutchouc, par exemple)

Le module de Young théorique de la zirconite de baryum vaut $E = 220 \text{ GPa}$ [69] et son coefficient de poisson vaut $\nu = 0.25$ [69].

La figure I-13, présente une micrographie par microscopie TEM de grains de poudre de **BaZrO₃**

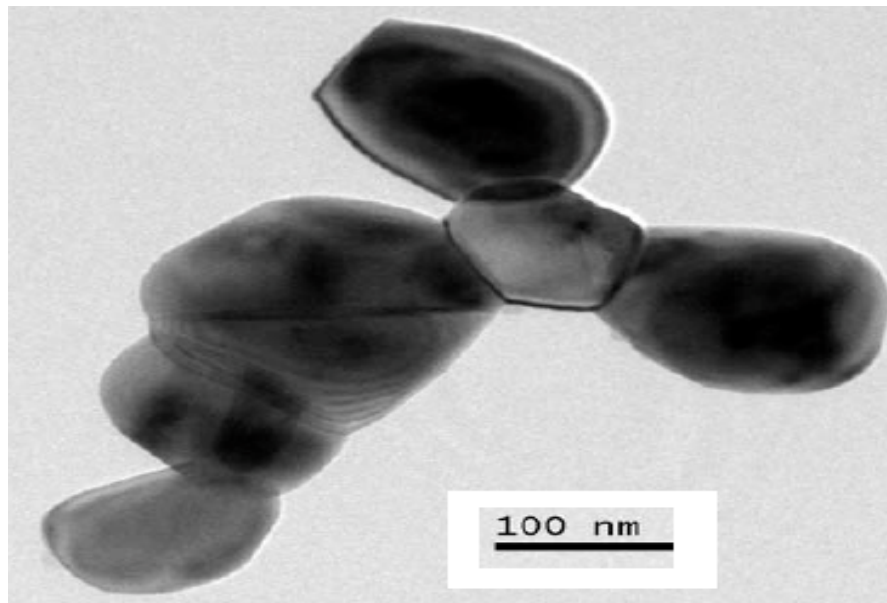


Figure I-13: Poudre de (BaZrO₃) qui a été calciné à 1100 ° C pendant 1 heure obtenue par le Microscope électronique à transmission TEM³[72].

I.5.3.4. Les applications de la zirconite de baryum BaZrO₃:

La zirconite de baryum est une céramique bien connue pour son application dans les domaines des réfractaires et de l'électronique. Les applications de ce composé sont diverses.

³ TEM : Transmission electron microscopy

Une fois mis en forme, un creuset de zirconite de baryum peut être utilisé comme substrat pour de nombreuses synthèses. Le substrat zirconite de baryum est particulièrement employé lors de la synthèse de mono-cristaux supraconducteurs à haute température critique de type TR-Ba₂Cu₃O₇ (TR : élément de type terre rare). De nombreuses recherches ont démontrés que la zirconite de baryum était un composé inerte vis-à-vis de nombreuses phases corrosives présentes lors de la synthèse de composés supraconducteurs [73] [74] [75]. Bien que le BaZrO₃ composé soit parfois difficile à fritter (températures élevées (>1700 °C), isothermes longs (> 24h) [76] [77]), et qu'il soit plus onéreux que la zircone (sensible aux flux corrosifs), la zirconite de baryum est massivement utilisé dans de tels axes de recherche.

Le BaZrO₃ est également couramment employé en vue de réaliser une couche tampon entre le métal et la couche supraconductrice lors de la fabrication de rubans supraconducteurs [78].

La zirconite de baryum est également connu pour ses caractéristiques électriques / électroniques. Sous certaines formes dopées, les composés de type zirconite d'alcalino-terreux caractérisés par une structure pérovskite, peuvent devenir des conducteurs ioniques et/ou électroniques [79, 80]. Mentionnons également que la zirconite de baryum peut être employée, sous certaines conditions, comme senseur d'humidité [81].

Ses propriétés thermiques et l'absence de transition structurale aux hautes températures permettent à la zirconite de baryum d'être utilisé dans des applications de type barrière thermique et dans de nombreux matériaux composites [82].

Références :

- [1] C. SABATHIER, "Effets de l'irradiation dans une Pérovskite : utilisation de cette matrice pour le conditionnement des actinides". Thèse de Doctorat. Université PARIS XI ORSAY. Juillet (2003).
- [2] R. Hazen, Pour la Science, 130, 20 (1988).
- [3] IMAD EL HARRAD. Thèse. Contribution a l'étude structurale et spectroscopique de céramiques pérovskites $\text{plzt} : (\text{p}1341_3\text{v}2\text{laxelx}/2)(\text{zr}0,95\text{ti}0,05)03$ ($x=0,0$ à $0,08$) et $\text{pztn} : \text{pb}0,99[(\text{zr}0,95\text{ti}0,05)0,97\text{nb}0,025]03$ et de leurs transitions de phases. le 15 avril 1994.
- [4] LIDJICI HAMZA. Thèse .étude élaboration et caractérisation de céramiques piézoélectriques 2011.
- [5] Synthèse et caractérisation de pérovskites doubles magnétorésistives dérivées de $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ Ciprian Bogdan JURCA le 20 décembre 2004.
- [6]. C. Li, K. C. K. Soh and P. Wu, Formability of ABO_3 perovskites, Journal of Alloys and Compounds 372 (2004) 40-48.
- [7] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, Phys. Rev. B, 68, 144431 (2003).
- [8] N.M .Kerby (barium Zirconate Ceramics for melt processing of Barium Cuprate supraconductors). Ph D. Tesis .2003.Curtin univ of Tech.
- [9] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez (sol -gel chemistry of transition metal oxides., Prog. Solids St. Chem. 18 (1988) 259-341.
- [10]-L. Xu, K. Chen, J. Zhu, H. Chen, H. Huang, J. Xu, X. Huang,, (C-core-shell structure and quantum effect of CdSe HgSe/HgSe/ CdSe quantum dot quantum well) Superlattices and Microstructures; 29 (2001)67-72.
- [11] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov. E. Psmnova, M. Weihnacht, R. Kunze. Perovskite (CaTiO_3 as an incipient ferroelectric). Solid State Commun. 110 (1999) 611-614.
- [12] Y.X. Wang, W.L. Zhong, C.L. Wang, P.L. Zhang, (First-principles study on the tendency to ferroelectricity of CaTiO_3 .) Solid State Communications, 117 [8] (2001)461-464.
- [13] S. Sasaki, C.T. Prewitt . J.D. Bass, W.A. Schulze. (Orthorhombic perovskite CaTiO_3 and (CdTiO_3) structure and space group) Acta Cryst. C43 [91](1987) 1668-1674.
- [14] S. Naray-Szabo. « Structural type of Perovskite. (CaTiO_3) , Naturwissenschaften. 31 (1943) 202-203.
- [15] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakownakos, (High-temperature phase transitions in SrZrO_3). Phy s. Rev. B 59 (1999)4023-4027.
- [16] Structures des Solides simples inorganiques (4) par [Dr S.J. Heyes](#) .Traduction et adaptation : Pr C. Jacoboni - Université du Maine.
- [17] C. J. Ball, B.D. Begg, D.J. Cookson, G.J. Thorogood. E.R Vance, "Structures in the system $\text{CaTiO}_3\text{SrTiO}_3$). J. Solid State Chem., 139(1998)238-247.

- [18] R.I.Coble, J.E. Buucke. (Sintering in Ceramics). *prog. Ceram. Sci.* 3(1963)197-251.
- [19] R. Pelemedu, a. Badzian, R. Roy, R.P. Martukanitz. (Sintering of Zirconia nanopowder by Microwave laser hybrid process). *Journal of the American Ceramic Society*. 87[9](2004)1806-1809.
- [20] S.A.T. Redfern, (High temperature Structural phase Transition in perovskite (CaTiO_3) *J. Phys. Condens. Matter* 8[43](1996) 8267-8275.
- [21] B.J. Kennedy, C.J. Howard et B.C. Chakournakos, (Phase transition in perovskite at elevated temperatures-a powder neutron diffraction study). *J. Phys. Com. Matter.* 11 [61](1999)1479-1488.
- [22] R. Ali, N.I. Yashima. (.Space group and crystal structure of the Perovskite CaTiO_3 . from 296 to 1720 K) *J. Solid Chem.* 178(2005)2867-2872.
- [23] N.V. Krainykova, V.V. Butskii, (Incommensurability imposed by the low-temperature phase transition at the (0 0 1) surface of SrTiO_3), *Applied Surf. Sci.*, 235[1-2] (2004) 43-48.
- [24] T. Sakudo, H. Unoki, (Dielectric Properties of SrTiO_3 at Low Temperatures), *Phys. Rev Letters*. 26[14] (1971) 851-853.
- [25] W. Zhong, D. Vanderbilt. (Effect of quantum fluctuations on structural phase transitions in SrTiO_3 and BaTiO_3) *Phys. Rev.* 53[9](1996)5047-5050.
- [26] K.A. Muller, H. Burkand, (SrTiO_3 . An intrinsic quantum paraelectric below 4 K), *Phys. Rev. B* 19 1(1976)3593-3602.
- [27] P.L. Wise, I.M. Reaney, W.E. Lee, T.J. Price, D.M. Iddles, D.S. Cannell, (Structure-microwave property relations in $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$) *J. Eur. Ceram. Soc.* 21(2001)1723-1726.
- [28] M. Yuan, C.L. Wang, Y.X. Wang, R. Ali, J.L. Zhang, (Effect of zero-point energy on the dielectric behavior of strontium titanate) *Solid State Communications*, 127[61] (2003) 419-421.
- [29] Lieu: Murun massif, Chara River, Davan, Torgo bassin de la rivière, Aldan Shield, Saha (Sakha) République (Yakoutie), l'Est-Sibérien région, la Russie. Droid d'auteur: © Thomas Witzke / Abraxas-Verlag SrTiO_3 Dana No: 04.03.03.05 Strung No: 04.CC.35
- [30] S. Qin, A.I. Becerro, F. Seifert, J. Gottsmann, J. Jiang, (Phase transitions in $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ perovskites: effects of composition and temperature), *J Mater Chem.* 10 (2000)1609-1615.
- [31] T. Yamanaka, N. Hirai, Y. Komatsu, (Structure change of $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ perovskite With composition and pressure) *Am Mineral* 87(2002)1183-1189.

- [32] M. Ceh, D. Kolar, L. Colic. "The phase diagram of CaTiO_3 - SrTiO_3). J. Solid State Chem. 68[1](1987)68-72.
- [33] H. Mizoguchi, K. Ueda, M. Orita, S.C. Moon, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, (Decomposition of water by a CaTiO_3 photocatalyst under UV light irradiation). Materials Research Bulletin. 37 (2002) 2401-2406.
- [34] M. Preda, M. Caldararu, M.A. Dragan, (Concerning about Synthesis and Sintering of CaTiO_3 in Presence of Minentlisers). Key. Eng. Mater. 206-213 (2002)147-150.
- [35] M. Manso, M. Langlet, J.M. Martinez-Duart. (Testing sol-gel CaTiO_3 coatings for biocompatible applications), Mater. Science and Eng., C23[3] (2003) 447-450.
- [36] T. Sato, S. Yamazaki, T. Yamashita, T. Matsui, T. Nagasaki, (Enthalpy and heat capacity of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{TiO}_3$ ($x=0$ and 0.2)). 1. Nucl. Mat. 294 (2001) 135-140.
- [37] Y. Li, S. Qin, F. Seifert, (Phase transitions in A-site substituted perovskite compounds: The $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Na}_x\text{La}_x)\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) solid solution), J. Solid Stat Chem.. 180 (2007)824-833.
- [38] Y. Yuan, S. Zhang, W. You. (Preparation of BaTiO_3 based X7R ceramics with high dielectric constant by nanometer oxides doping method). Mawr. Letters, 58 (2004) 1959-1963.
- [39] C.L. Huang, C.L. Pan, S.J. Shium. (Liquid phase sintering of MgTiO_3 - CaTiO_3 microwave dielectric ceramics), Mater. Chem. Phys. 78(2002)111-115.
- [40] K. Sahner, M. Fleischer, E. Magori, H. Meixner, J. Deerberg, R. Moos, « HC-sensor for exhaust gases based on semiconducting doped SrTiO_3 for On-Board Diagnosis), Sensors and Actuators, 13114[2] (2006) 861-868.
- [41] K. Sahner, M. Fleischer, E. Magori, H. Meixner, J. Deerberg, R. Moos. « HC-sensor for exhaust gases based on semiconducting doped SrTiO_3 for On-Board Diagnosis), Sensors and Actuators. B114[2](2006) 861-868.
- [42] P.A. Fang, H. Shen, Y.W. Song, P.C. Wang, M. Ceh. (A novel interfacial microstructure in SrTiO_3 ceramics with Bi_2O_3 -doping), J. Eur. Ceram. Soc.. 24[8](2004) 2509-2513.
- [43] C.Y. Liu, T.Y. Tseng. (Correlation between teep depletion and current-voltage saturation of SrTiO_3 , gate dielectric capacitor). Ceramics International, 30[7] (2004)1101-1106.
- [44] W. Meneskiou, H.J. Schreiner, K.H. Hardl, E. Ivers-Tffee. (High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO_3), Sensors and Actuators B59 [2-3](1999) 184-189.
- [45] R. Meyer, R. Waser, (Resistive donor-doped SrTiO_3 sensors: I. basic model for a fast sensor response). Sensors and Actuators B101 (2004) 335-345.
- [46] J. Li, S. Lue, M.A. Alin. (The role of TiO_2 powder on the SrTiO_3 -based synthesized varistor materials), Mater. Letters. 60[6] (2006) 720-724.
- [47] - Y.W. Li, J.L. Sum, J. Chen, X.J. Meng, J.H. Chu, (Preparation and characterization of BiFeO_3 thin films grown on LaNiO_3 -coated SrTiO_3 substrate by chemical solution deposition J. Cnstal Growth. 285[4] (2005)595-599.

- [48] - A. Vorobiev, P. Rundqvist, K. Khamehane, S. Gevorgian, (Microwave properties of SrTiO₃/SrRuO₃/CeO₂/YSZ heterostructure on low-resistivity silicon), J. Eur. Ceram. Soc. 23[14] (2003) 2711-2715
- [49] J.J.Wang, C.L. Huang, New dielectric materials of SrTiO₃-(1-x)Ca(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramic system at microwave.frequency), Mater. Letters, 60[9-10] (2006)1280-1283.
- [50] Kishi, H.; Mizuno, Y.; Chazono, H. Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes and Review Papers 2003, 42(1), 1.
- [51] S. Tao, J.T.S. Irvine, J. Solid State Chem. 180 (2007) 3493.
- [52] A. Erb, E. Walker, R. Flükiger, Physica C 245 (1995) 245.
- [53] R. Liang, D.A. Bonn, W.N. Hardy, Physica C 304 (1998) 105.
- [54] K.C. Goretta, E.T. Park, R.E. Koritala, M.M. Cuber, E.A. Pascual, N. Chen, A.R. de Arellano-Lopez, J.L. Routbort, Physica C 309 (1998) 245.
- [55] Mirosław M. Bućko , Jan Obłakowski; Preparation of BaZrO₃ nanopowders by spray pyrolysis method; Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 3625–3628.
- [56] Akbarzadeh A.R., Kornev I., Malibert C., et al., Phys. Rev. B 72, 205104 (2005).
- [57] Levin I., Amos T.G., Bell S.M., et al., J. Solid State Chem. 175, 170 (2003).
- [58] Mathews M.D., Mirza E.B., Momin A.C., J. Mater. Sci. Lett. 10, 305 (1991).
- [59] Zhao Y., Weidner D.J., Phys. Chem. Minerals 18, 294 (1991).
- [60] Bennett J., Grinberg I., Rappe A.M., Phys. Rev. B 73, 180102 (2006)
- [61] Bernard Guillaume Thèse Doc. Université de liège, Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Professeurs R. Cloots et A. Rulmont , (Frittage du zirconate de baryum : Optimisation et approche statistique)..2006-2007.
- [62] Journal of Alloys and Compounds 471(2009) 253-258. www.elsevier.com/locate/jallcom. (Intense blue and green photoluminescence emissions at room temperature in barium zirconate powders).
- [63] Erb, A., Walker, E., Flükiger, R., Physica C, 1995, 245, 245-251[HAI03] Haile, S.M., Material Today, 2003, 6(3), 24-29.
- [64] Paschoal, J.O.A., Kleykamp, H., and Thuemmler, F., Journal of Nuclear Materials, 1987, 151(1), 10-21.
- [65] Yamanaka, S., Hamaguchi, T., Oyama, T., Matsuda, T., Kobayashi, S-I., Ken Kurosaki, K., Journal of Alloys Compound, 2003, 359, 1-4.

- [66] B. Robertz, F. Boschini, R. Cloots, A. Rulmont; Importance of soft solution processing for advanced BaZrO₃ materials; International Journal of Inorganic Materials 3 (2001) 1185– 1187.
- [67] David GROSSIN .THESE .DOC ..26 Octobre 2006 l'Université de Caen. (Développement du procédé de chauffage micro- ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières).
- [68] JCPDS n° :00-044-0444.
- [69] Gladysz, G.M., Chawla, K.K., Composites, 2001, A32, 173-178
- [70] Azad, A.M., Subramaniam, S., Teng Wan Dung, T.W., Journal of Alloys Compound, 2002, 334, 118-130.
- [71] (Concise encyclopedia of advanced ceramic materials) R.W. Davidge, 1991, Pergamon Press, Oxford, p.478-481.
- [72] Preparation and Densification study of Barium Zirconate (BaZrO₃) nanopowders” submitted by Dr. Debasish Sarkar Department of Ceramic Engineering National Institute of Technology, Rourkela, Orissa-769008.
- [73] Erb, A., Walker, E., Flükiger, R., Physica C, 1995, 245, 245-251[HAI03] Haile, S.M., Material Today, 2003, 6(3), 24-29.
- [74] Liang, R., Bonn, D.A., Hardy, W.N., Physica C, 1998, 304, 105-111.
- [75] Morita, Y., Motohashi, T., Sugihara, S., Yamauchi, H., Physica C, 2002, 378/381, 360-363.
- [76] Alford, N., Templeton, A., Penn, S.J., Superconducting Science Technology, 1998, 11, 703.
- [77] Schmidt, J.C., Tigges, A., Schmitz, G.J., Journal of Material Science Engineering B, 1998, 53, 115-118
- [78] Macmanus-Driscoll, J-L., Foltyn, S.R., Jia, Q.X., Wang, H., Serquis, A., Civale, L., Maiorov, B., Hawley, M.E., Maley, M.P., Peterson, D.E., Nature Materials, 3, 439- 443
- [79] Katahira, K., Kohchi, Y., Shimura, T., Iwahara, H., Solid State Ionics, 2000, 138, 91- 98.
- [80] Azad, A-M., Subramaniam, S., Material Research Bulletin, 2002, 37, 11-21.
- [81] Viviani, M., Buscaglia, M.T., Buscaglia, V., Leoni, M., Nanni, P., Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21, 1981-1984
- [82] Chen, Z., Duncan, S., Chawla, K. K., Koopman, M., Janowski, G.M., Material Characterization, 2002, 48, 305-314.



CHAPITRE : II
LA THEORIE Du
RALENTISSEMENT

***« Bien qu'on ait du cœur à l'ouvrage
L'Art est long et le Temps est court »***

Charles Baudelaire, *Les Fleurs du mal.*

II.1. Introduction :

Le but de ce chapitre est de présenter quelques notions de base concernant les interactions particule-matière. Nous commençons par décrire de manière générale l'interaction entre une particule incidente et la matière cible. Les mécanismes d'interaction sont ensuite détaillés dans le cas des irradiations ioniques. Enfin, nous abordons l'endommagement des matériaux sous irradiation.

Le passage des particules chargées dans la matière fait intervenir différents types d'interaction avec les atomes du milieu traversé. Le principe de base est le suivant : la pénétration violente de particules chargées à travers les couches superficielles d'un matériau au cours du bombardement ionique cause un bouleversement local au niveau des microstructures par des cascades de collisions successives, est peut être réalisé dans le but d'obtenir dans les couches superficielles du matériau , soit une modification structurale pouvant aller jusqu'à l'amorphisation , soit une modification structurale et chimique pouvant aller jusqu'à la synthèse d'un nouveau composé à la surface (traitement de surface).

Des atomes dopants sont vaporisés, ionisés, accélérés et projetés sur le matériau à doper dans lequel se produisent de nombreuses collisions avec les atomes-cibles. Les ions subissent alors une perte graduelle d'énergie, jusqu'à ce qu'ils s'arrêtent à une certaine profondeur. La profondeur sur laquelle portent ces modifications dépend d'un certain nombre de paramètres liés au couple faisceau d'ions-matériau. Cependant on peut remarquer que cette profondeur est ajustable et varie de plusieurs ordres de grandeurs suivant l'énergie, les masses du couple projectile-cible, l'incidence du faisceau d'ions, la dose ou le flux d'implantation ionique, la température et l'érosion de la surface par pulvérisation [1,2]. Ces trois derniers paramètres ne seront pas comptés dans notre travail.

II.2. La théorie du ralentissement des particules chargées dans la matière :

II.2.1. Interaction Ion-Atome :

L'interaction ion atome peut être considérée comme une première étape dans la compréhension de l'interaction ion-matière. Les processus mono-électroniques, tels que l'ionisation, l'excitation et la capture d'un électron intervenant lors d'une collision ion-atome, (*figure II-1*) sont décrits de façon satisfaisante par un grand nombre de théories.

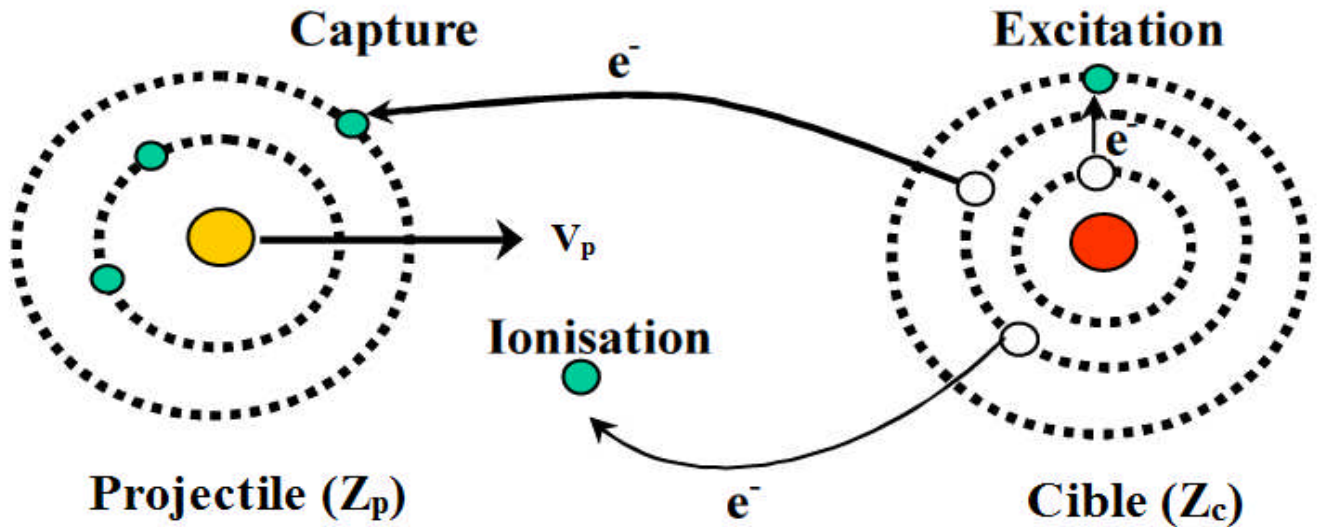


Figure II-1 : Les processus atomiques mono-électroniques élémentaires [3].

II.2.1.1. les processus élémentaires et régime de vitesse :

Ces divers processus sont caractérisés par des sections efficaces qui, pour un ion projectile et une cible donnée, dépendent de l'énergie de la collision. Trois régimes différents peuvent être distingués selon la valeur du facteur de proportionnalité K qui dépend du projectile et de la cible considérés, est défini par :

$$K = \frac{Z_c}{Z_p} \times \frac{V_e}{V_p}$$

Où V_e est la vitesse initiale de l'électron actif mis en jeu dans un processus atomique considéré, v_p est la vitesse de projectile, Z_p et Z_c respectivement correspondent au nombre atomique de projectile et de la cible.

- **Le régime dit des basses vitesses** ou régime de forte interaction ($K \gg 1$) est atteint pour des vitesses de collision (V_p) très inférieures à celle de l'électron actif (V_e) entre partenaires de numéros atomiques comparables ou pour une grande asymétrie de collision

$Z_c \gg Z_p$. La théorie, adaptée à ce régime, est basée sur l'hypothèse de la formation d'une quasi-molécule transitoire au cours de la collision.

- **Le régime dit des hautes vitesses** ou régime perturbatif ($K \ll 1$) est atteint pour des grandes vitesses de collision ou pour des grandes asymétries de collision du type $Z_p \gg Z_c$.

- **Le régime dit des vitesses intermédiaires** ($K \approx 1$) pour lequel les sections efficaces des différents processus atomiques sont proches de leurs valeurs maximums et sont toutes du même ordre de grandeur. Les processus multiples faisant intervenir plusieurs de ces processus simples simultanément (Capture-Ionisation, Excitation-Ionisation, Double Excitation,...) ont alors des probabilités non négligeables.

D'une manière générale, l'irradiation de la matière correspond à l'interaction entre une particule incidente, considérée comme le projectile, et les atomes constituant la cible. Cette irradiation peut donner lieu à quatre phénomènes physiquement très différents : le transfert de quantité de mouvement aux atomes-cibles (par des chocs élastiques), excitation et ionisation de la cible (chocs inélastiques), la production de photons, et diverses réactions nucléaires. Ces deux derniers processus se déroulent lors d'implantation à hautes énergies (généralement supérieures au GeV), et ne seront pas étudiés ici.

II.2.1.2. Description d'une collision :

Un ion incident crée une cascade de collisions, focalisées ou non, avec phénomène de l'implantation, création de défauts (lacunes, interstitiels) et pulvérisation (atomes, ions, clusters).

Le matériau est considéré comme un arrangement d'atomes au repos. Tant que l'énergie de l'ion incident, et des atomes déplacés par la suite, est supérieure à l'énergie de déplacement E_d (10-25 eV) il y a suite de collisions. Les atomes qui se rencontrent sont beaucoup plus proches l'un de l'autre que des autres atomes dans la cible; on considère alors les cascades de collisions comme une suite de collisions binaires. Si l'énergie transférée devient inférieure à l'énergie de déplacement il y a simplement vibration thermique et émission de phonons [4]. Voir *la figure II-2*.

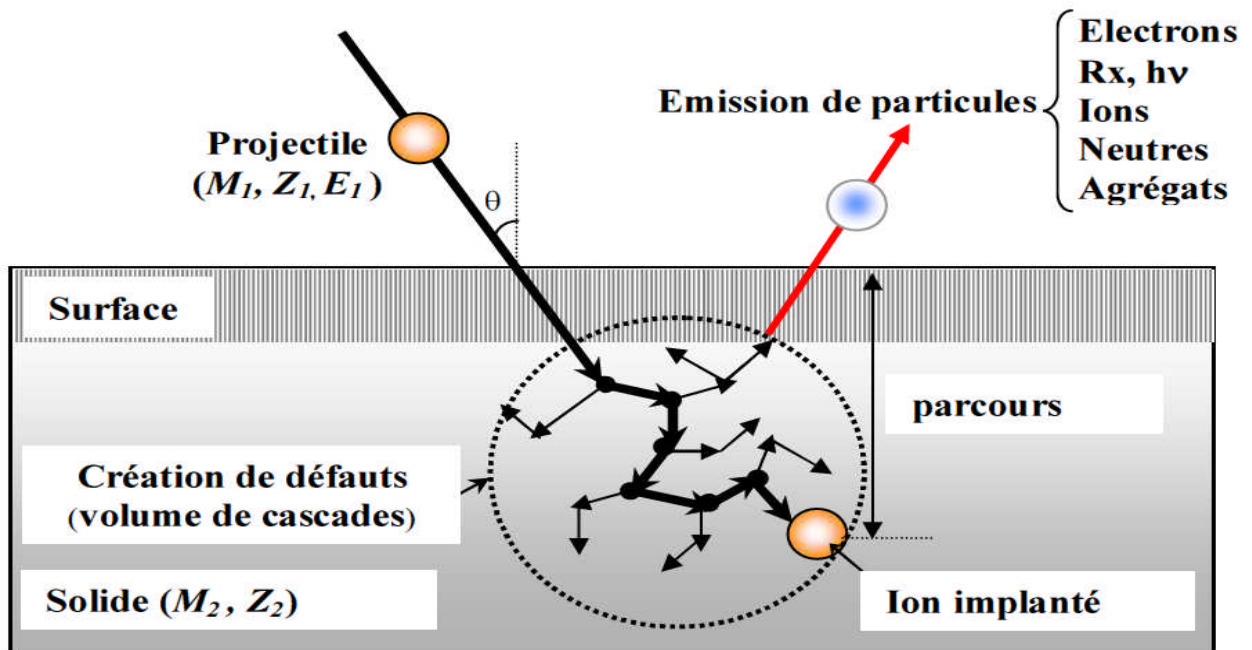


Figure II-2 : Schéma des différentes interactions ion-solide : élastiques, inélastiques [3]

La durée de vie d'une cascade est de l'ordre de 10^{-14} - 10^{-15} sec pour un ion d'Hélium de 1 MeV parcourt une unité de SrTiO_3 (de l'ordre de $2 \mu\text{m}$) et sa dimension est de $0,2 \mu\text{m}$ [5].

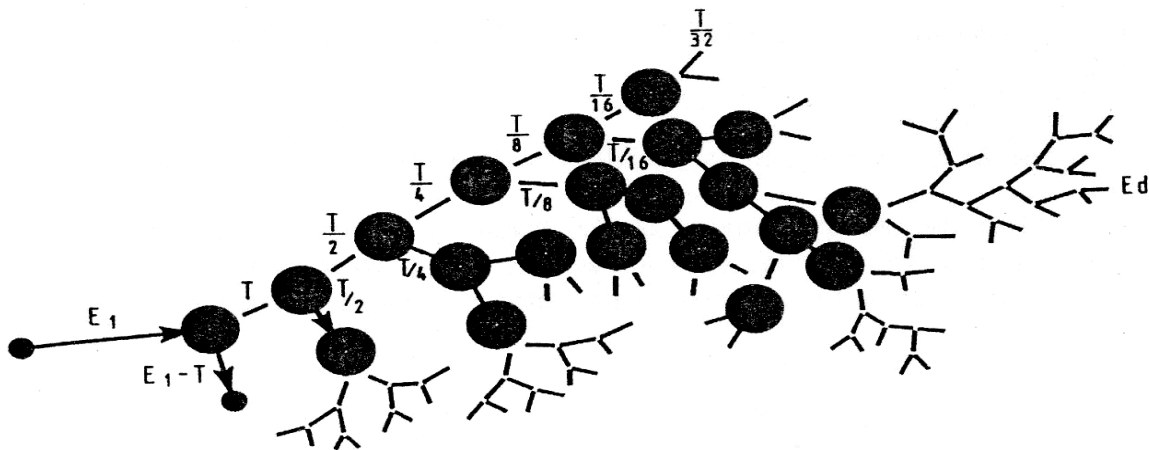


Figure II-3 : Représentation schématique d'une cascade de collisions [6].

Le domaine énergétique envisagé dans la plupart des modèles présentés s'étend environ de 50 KeV à 6 MeV. Les hautes énergies sont utilisées pour l'implantation des ions légers (Hélium) qui font intervenir les électrons du cortège électronique (ex : l'excitation-ionisation de la cible par les chocs inélastiques), et les faibles énergies sont réservées au bombardement des ions lourds (Thorium) pour les chocs élastiques (formation de défauts superficielles). La dose est fixée à 10000 ions/cm².

Nous allons donner les principales théories de l'arrêt des ions dans un matériau, en considérant les deux cas bien distincts qui peuvent se présenter : le matériau implanté est amorphe, ou bien de nature cristalline. Ce dernier cas présentant des difficultés supplémentaires de modélisation à cause du caractère anisotrope du phénomène (direction privilégiées axiales ou planaires).

II.2.2.Principaux processus d'interaction :

Deux types d'interactions physiques peuvent se produire, chacun d'eux étant prédominant dans un domaine qui dépend des valeurs de l'énergie de l'ion et de sa masse atomique. Ces deux processus de perte énergétique sont : la collision nucléaire et la collision électronique, on peut imaginer quatre types principaux d'interaction :

1- Collisions inélastiques avec les électrons atomiques. C'est le mécanisme prépondérant qui conduit à l'ionisation ou l'excitation du milieu traversé. Elles sont prédominantes pour des ions ayant une énergie supérieure à quelques dizaines de KeV par unité de masse atomique uma .

2- Collisions inélastiques avec un noyau. La particule est déviée par les forces coulombiennes et son ralentissement se manifeste par l'émission d'un rayonnement de freinage (bremsstrahlung). Elle peut aussi céder de l'énergie au noyau et amener celui-ci dans un état excité. C'est l'excitation coulombienne du noyau.

3- Collisions élastiques avec les électrons. Ces interactions ne sont observées que pour des particules de très faible énergie ($<100eV$) [7].

4- Collisions élastiques avec les noyaux. La particule incidente est diffusée sans rayonner ni exciter les noyaux, mais en revanche, les noyaux subissent des déplacements. Ce processus est majoritaire pour des énergies de quelque KeV/ uma .

II.2.2.1. Définition du pouvoir d'arrêt :

De fait, les modélisations du ralentissement de l'ion dans le matériau vont étudier séparément ces deux phénomènes, et les additionner ensuite pour déterminer le pouvoir d'arrêt total S . Ce dernier est

défini comme étant directement proportionnel à la perte énergétique et de l'ion rapporté à la distance parcourue, soit dE/dx [8].

$$S(E) = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} = S_n + S_e \quad (\text{II-1})$$

$S(E)$ est le pouvoir d'arrêt atomique, ou section efficace de ralentissement. S_n est le pouvoir d'arrêt nucléaire, et S_e le pouvoir d'arrêt électronique. N est la concentration atomique du matériau implanté.

La Figure.II-4 : donne un aperçu de la variation du pouvoir d'arrêt en fonction de la vitesse de l'ion incident. La forme générale de ces courbes est valable quels que soient l'ion et le matériau. Trois régions distinctes apparaissent.

La zone I s'étend jusqu'à $V_0 Z_1^{2/3}$, V_0 est la vitesse de BOHR et vaut e^2/h , soit $2,2 \cdot 10^8$ cm/s ; Z_1 est le numéro atomique de l'ion incident. C'est la seule région dans laquelle l'arrêt nucléaire joue un rôle important. Cette contribution nucléaire est d'autant plus importante que l'ion est plus lourd. Le pouvoir d'arrêt électronique est sensiblement proportionnel à la vitesse de l'ion, soit la racine carré de l'énergie incidente.

La zone II est dominée par l'arrêt électronique, lequel passe par un maximum pour une vitesse égale à $2 \cdot Z_1 \cdot V_0$. Au-delà de cette valeur, la probabilité pour que l'ion soit complètement ionisé devient très importante. Les collisions électroniques seront par conséquent moins nombreuses, et nous entrons dans la zone III dite de Bethe Block ou le pouvoir d'arrêt décroît quand l'énergie augmente. Il existe une quatrième zone (non représentée) qui correspond aux énergies relativistes, dans laquelle S_e redevient proportionnel à la vitesse incidente à cause de l'émission de photons par le matériau. Ces effets relativistes ont lieu pour des vitesses ioniques au-delà de 10^7 eV/amu.

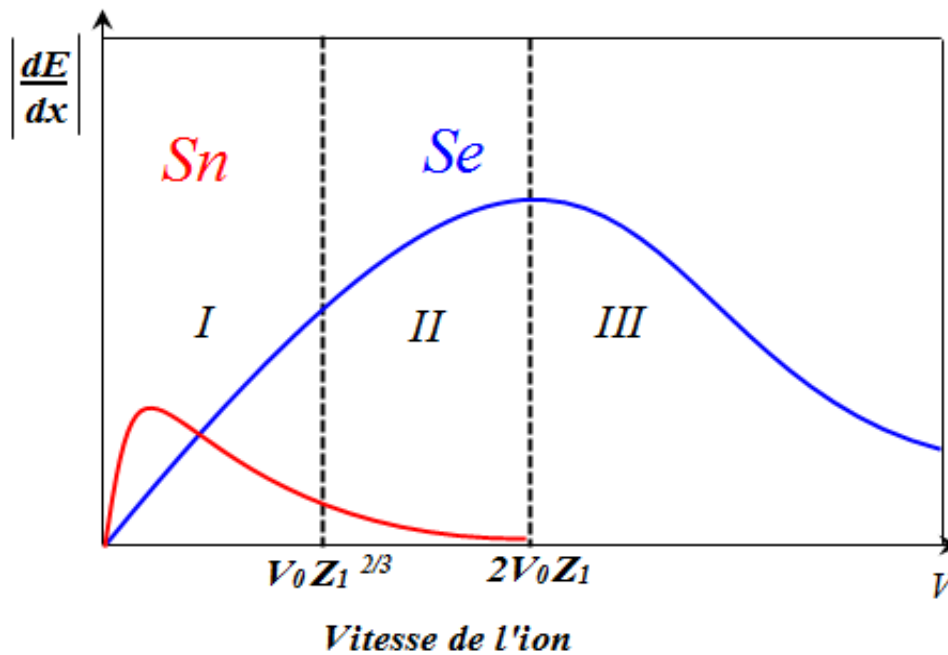


Figure II-4: Composantes nucléaires et électroniques du pouvoir d'arrêt en fonction de la vitesse de l'ion incident.

I : arrêt nucléaires – II : arrêt électroniques – III : Zone de Bethe-Block [9].

Nous présentons ici les principaux modèles physiques relatifs aux deux types d'arrêt dans le matériau, ainsi que les différentes familles de courbes choisies par divers auteurs pour décrire la contribution finale des dopants dans le matériau.

II.2.2.2. Etude des pertes élastiques dans une collision binaire :

Dans une collision élastique entre deux particules, le mouvement de celles-ci peut être représenté soit en coordonnées du laboratoire, ce qui simplifie la compréhension, soit dans le référentiel du centre de masse, ce qui simplifie souvent les calculs.

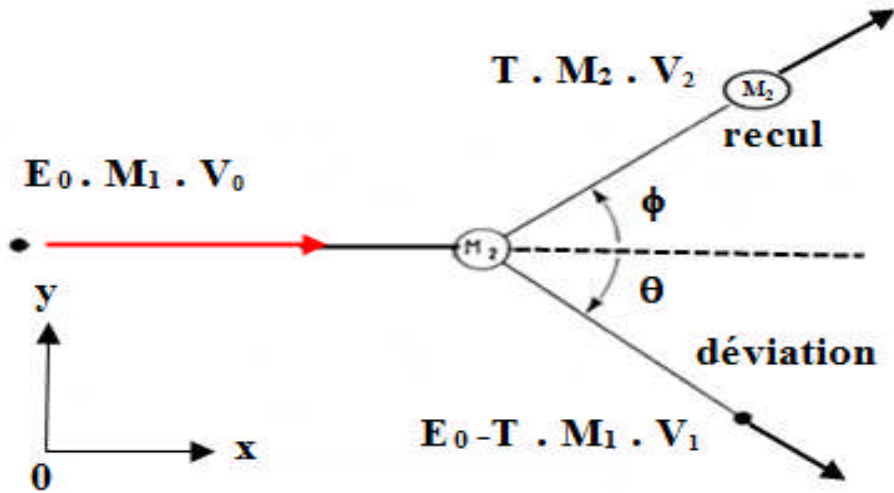


Figure II-5: représentation d'une collision binaire dans les coordonnées du laboratoire dans le plan (x,y). La particule incidente de masse M_1 et de vitesse V_0 vient heurter l'atome de masse M_2 au repos. θ représente l'angle de diffusion et ϕ est l'angle de recul. La vitesse V_1 est la vitesse de l'ion incident après la collision et V_2 la vitesse de l'atome de recul [6].

Dans le programme TRIM, l'utilisation des coordonnées barycentriques ou du centre de masse (CM) est bien plus avantageuse. En effet, la description d'une collision élastique de deux particules possède des aspects remarquables dans le référentiel barycentrique. Ainsi la somme des quantités de mouvements est nulle avant et après la collision. Ceci permet de déduire de la conservation de l'énergie cinétique que les normes de toutes les quantités de mouvements.

Dans une collision élastique binaire dans le CM, sont égales et d'exprimer les vitesses de l'ion et de l'atome en fonction de la vitesse initiale V_0 de l'ion :

$$V_{ion} = V_0 - V_C = V_0 \cdot \frac{M_T}{M_1} \quad (\text{II-2})$$

$$V_{atome} = V_C = V_0 \cdot \frac{M_T}{M_2} \quad (\text{II-3})$$

Où M_T représente la masse réduite définie par : $M_T = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$

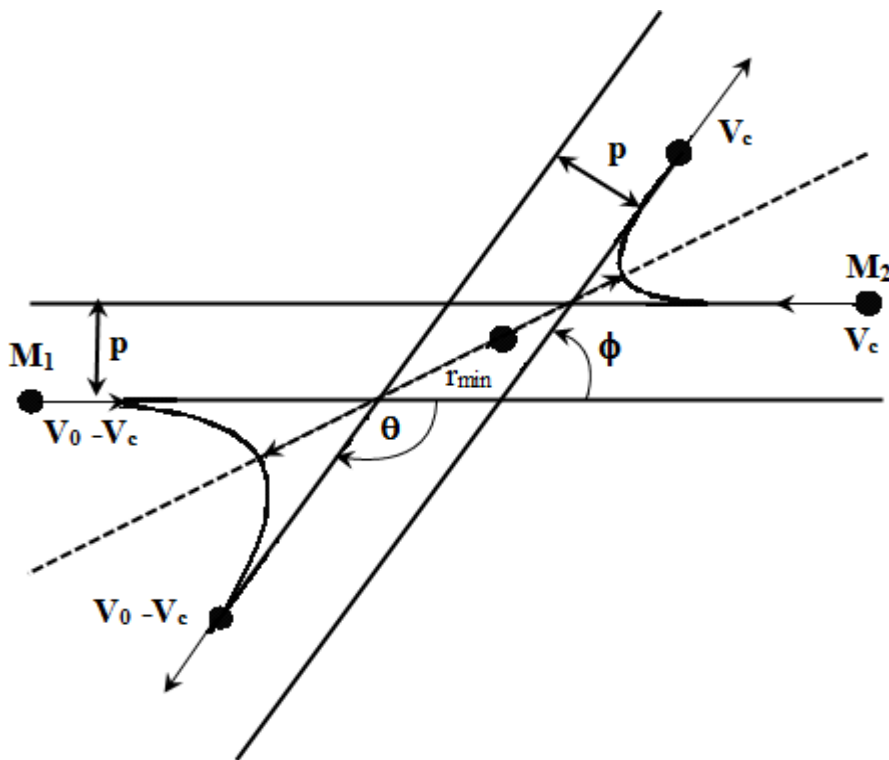


Figure II-6: représentation d'une collision binaire dans les coordonnées du centre de masse dans le plan. Les deux atomes sont considérés en mouvement. Seul le centre de masse est immobile. Ce référentiel se déplace à la vitesse V_c par rapport au référentiel du laboratoire. $V_0 - V_c$ est la norme de la vitesse de l'ion incident qui reste constante avant et après la collision, V_c est aussi la norme de la vitesse de l'atome cible. ϕ est l'angle de recul et θ l'angle de diffusion.

Un autre avantage de l'utilisation des coordonnées du CM est que les vitesses du système sont indépendantes de l'angle de diffusion entre les deux particules. Le système formé par les deux équations a une solution unique ce qui n'est pas le cas dans le référentiel du laboratoire.

Le diagramme des vitesses de l'ion incident peut être représenté dans les deux référentiels comme le montre la figure.II-7, dans cet exemple, " $\cos\theta$ " est négatif, on peut donc exprimer l'angle ϕ par la formule :

$$\tan \phi = \frac{(V_0 - V_c) \cdot \sin \theta}{V_c + (V_0 - V_c) \cdot \cos \theta} \quad (\text{II-4})$$

L'énergie transférée T à l'atome cible, qui est égale à la perte d'énergie élastique de l'ion, s'exprime en fonction de l'énergie incidente E_0 par :

$$T = \frac{4.M_1.M_2}{(M_1 + M_2)^2} E_0 . \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (\text{II-5})$$

La détermination de l'angle θ permet de revenir facilement à l'angle de diffusion φ et à la perte d'énergie T. L'énergie restante de l'ion est alors calculée simplement par :

$$E_r = E_0 - T - \Delta E_i \quad (\text{II-6})$$

ΔE_i représente la perte d'énergie inélastique. Nous la négligeons par la suite pour minimiser le temps de calcul.

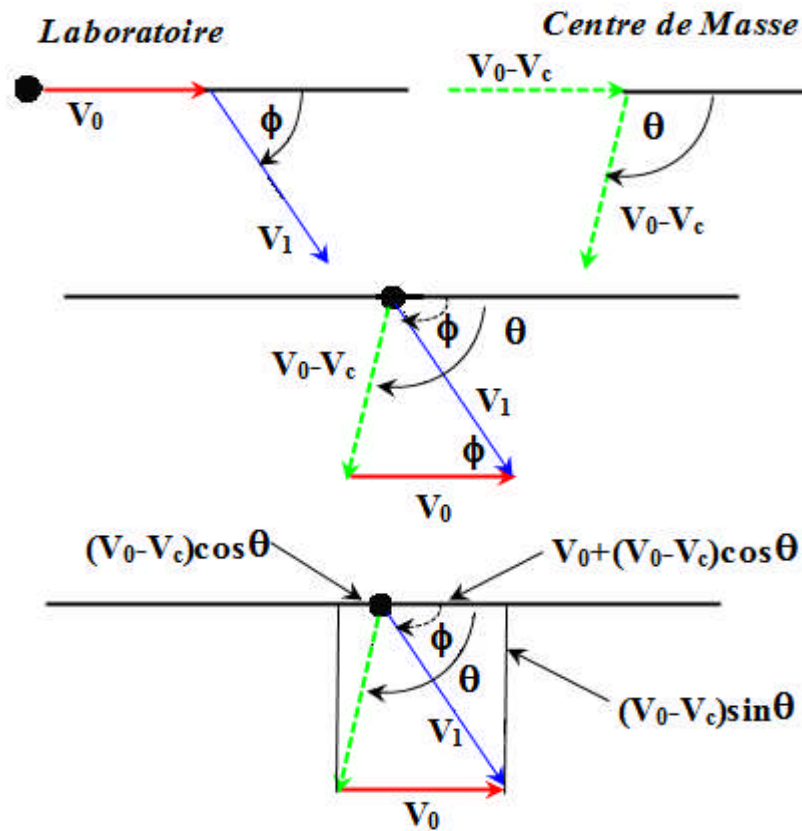


Figure II-7 : Diagramme des vitesses de l'ion incident qui permet d'exprimer la tangente de l'angle φ en fonction de l'angle θ . V_0 représente la norme de la vitesse de l'ion incident dans le référentiel de laboratoire et $V_0 - V_c$ sa norme dans le centre de masse. φ représente l'angle de diffusion dans le laboratoire et θ l'angle de diffusion de l'ion incident dans le référentiel CM.

II.2.2.3. Evaluation de l'angle de diffusion (θ) :

L'angle de diffusion dans le CM est calculé par une relation exacte si $\varepsilon \geq 10$ ou par une résolution trigonométrique si $\varepsilon < 10$.

- * Si $\varepsilon \geq 10$: pour un potentiel Coulombien, θ s'exprime en fonction de l'énergie réduite et du paramètre d'impact réduit " P_r " par la relation :

$$\sin^2 \frac{\theta}{2} = \frac{1}{1 + P_r(1 + P_r)(2.\varepsilon.P_r)^2} \quad (\text{II-7})$$

où $P_r = \frac{P}{a_u}$ avec " P " le paramètre d'impact de la collision.

- Si $\varepsilon < 10$: la valeur de θ se déduit par l'astuce suivante.

La figure.II-8 : décrit, dans le référentiel barycentrique, la collision entre l'ion incident de masse M_1 et d'énergie cinétique E avec un atome, initialement immobile et de masse M_2 [4]. Le triangle superposé aux deux orbites des particules s'appelle le *triangle de diffusion*. Il est constitué de différentes grandeurs comme p , le paramètre d'impact, R_0 , la distance minimum d'approche, ρ_1 et ρ_2 , les rayons de courbure des trajectoires au minimum d'approche, et δ_1 et δ_2 , deux termes de correction pour fermer le triangle. L'accès à tous ces paramètres rend aisée l'expression de l'angle θ par la relation :

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\rho + P + \delta}{\rho + R_0} \quad (\text{II-8})$$

avec $\rho = \rho_1 + \rho_2$ et $\delta = \delta_1 + \delta_2$

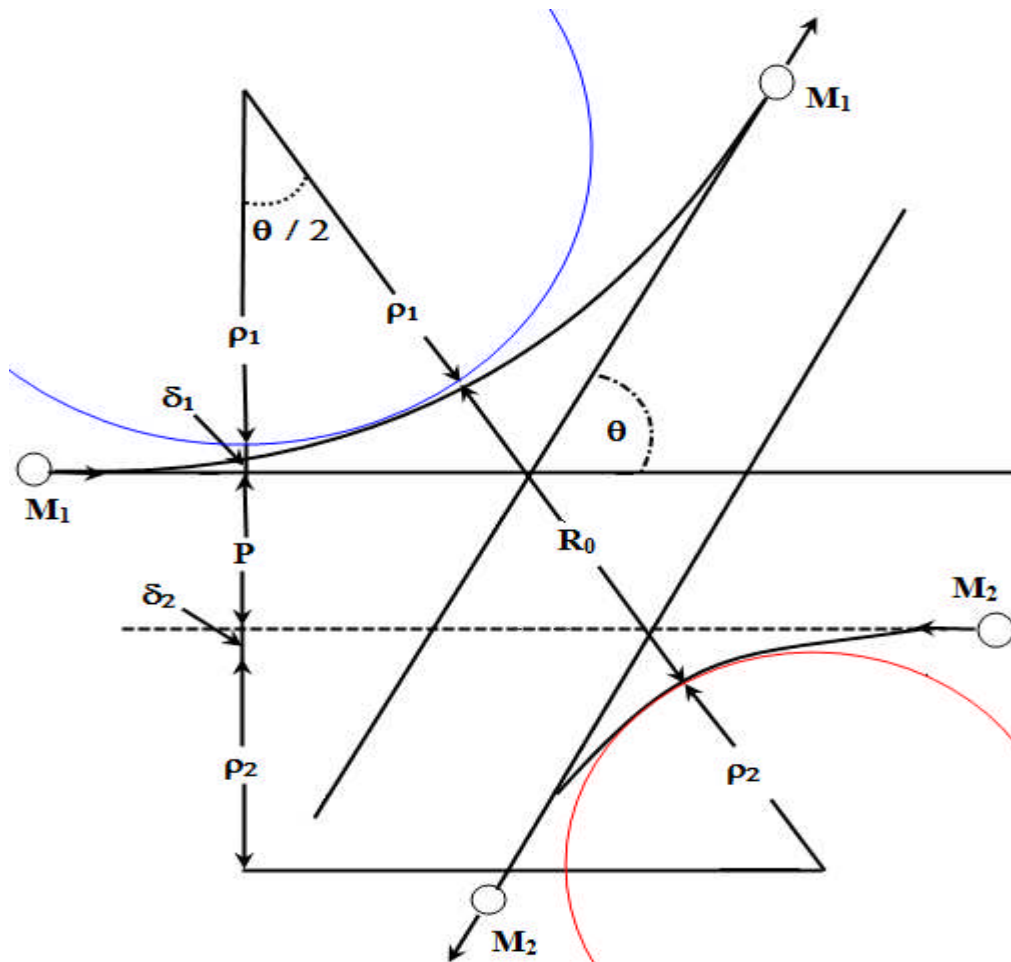


Figure II-8 : représentation d'une collision entre deux particules dans le CM. θ est l'angle de diffusion, P le paramètre d'impact, ρ_1 et ρ_2 , les rayons de courbure des trajectoires, R_0 , la distance minimum d'approche et δ_1 et δ_2 , deux termes de correction. On peut exprimer le cosinus de $\theta/2$ en fonction de tous ces paramètres.

Toutes les valeurs citées sont accessibles [4,10]. La valeur de θ peut donc se calculer et l'on peut ainsi revenir au parcours de l'ion éjectée dans la cible, la distribution finale des parcours est calculée à partir de la théorie de transport, d'une façon statistique (méthode Monte-Carlo) ou analytique par la simulation directe des trajectoires des ions implantés. Le problème commun de ces traitements est la description des interactions entre les ions en mouvement et les atomes de la cible comme des collisions binaires (Approximation des collisions binaires). Et enfin l'équation de mouvement classique (ou intégrale de diffusion) (II-1) est remplacée par des formules numériques ou analytiques simplifiées.

$$\theta = \pi - 2 \int_{r_{\min}}^{+\infty} \frac{p dr}{r^2 \left[1 - \frac{V(r)}{E_c} - \left(\frac{p}{r}\right)^2 \right]^{1/2}} \quad (\text{II-9})$$

E_c est l'énergie totale du CM, $E_c = \frac{1}{2} M_c V_0^2$

$V(r)$ est le potentiel d'interaction et P le paramètre d'impact.

L'équation (II-9) est l'équation principale de mouvement qui donne l'angle final de diffusion dans le CM (centre de masse). C'est l'équation fondamentale du mouvement utilisée dans les différents codes de calculs.

II.2.2.4. Expression de la perte d'énergie :

L'expression analytique de la perte d'énergie rend compte du type d'interaction mise en jeu entre la particule incidente et l'atome cible. Il est presque toujours supposé que ces interactions se produisent par collisions binaires, indépendantes et nous négligerons les effets collectifs impliquant plusieurs atomes cibles à la fois. La probabilité dP pour qu'un ion entrant dans un matériau de densité atomique N et une énergie de transfert T , subisse une collision dans un intervalle de parcours Δx est :

$$dP(\sigma) = N \cdot d\sigma(E, T) \cdot \Delta x \quad (\text{II-10})$$

Où $d\sigma$ est la probabilité de transfert d'une énergie T par une particule d'énergie E . L'énergie moyenne perdue dans l'intervalle Δx sera:

$$\Delta E = - \int T_{(transmis)} dP = -N \Delta x \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T d\sigma(E, T) \quad (\text{II-11})$$

avec $T_{\min} = 0$

Si Δx tend vers dx , on définit le pouvoir d'arrêt nucléaire comme étant égal à :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = -N \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} T \cdot d\sigma(E, T) \quad (\text{II-12})$$

II.2.2.5. Perte d'énergie nucléaire :

Soit une particule incidente de masse M_1 , de charge Z_1e et d'énergie cinétique E_1 se dirigeant avec un paramètre d'impact P vers un atome cible au repos de masse M_2 , de charge Z_2e . La particule 1 subit une répulsion coulombienne qui la dévie d'un angle θ ($F = \frac{Z_1Z_2e^2}{r^2}$ dans le système CGS). D'après la conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, la relation qui lie le paramètre d'impact à l'angle de diffusion est (figure II-9) :

$$P = \frac{Z_1Z_2e^2}{2E} \cot\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{II-13})$$

La distance minimale d'approche, d , s'écrit :

$$d = 2p \tan\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{II-14})$$

L'énergie transférée au cours de la collision avec l'atome cible est :

$$T = T_{\max} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{II-15})$$

où T_{\max} est l'énergie maximale transférée lors d'un choc frontal ($P=0$, $\theta=180^\circ$) :

$$T_{\max} = \frac{4M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} E \quad (\text{II-16})$$

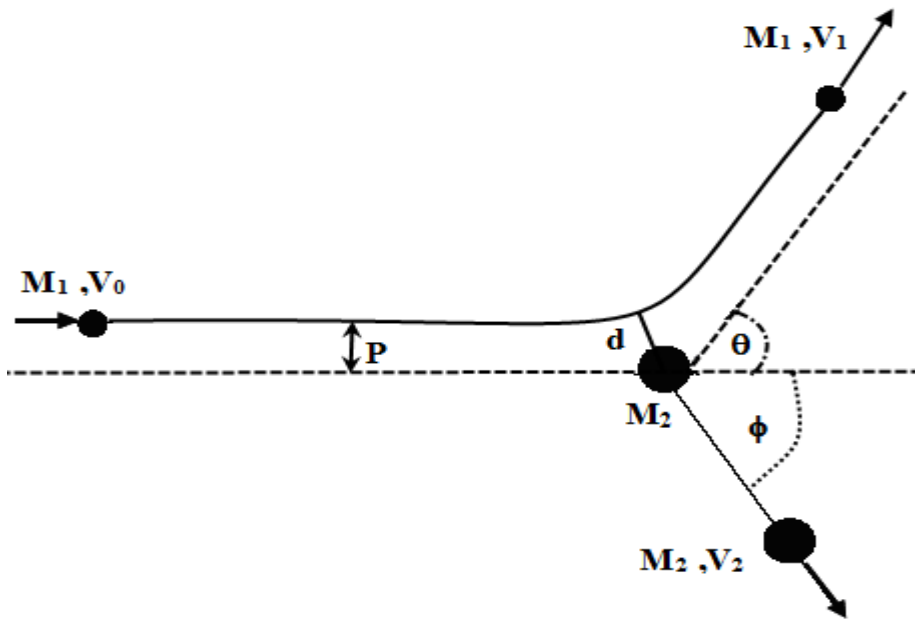


Figure II-9 : Interaction entre deux corps en fonction du paramètre d'impact.

L'énergie transférée peut être exprimée en fonction du paramètre d'impact P et de la distance minimale d'approche d par la relation :

$$T = \frac{T_{\max}}{1 + \left(\frac{2P}{d}\right)^2} \quad (\text{II-17})$$

II.2.2.6. Notion de section efficace :

A ce stade de l'exposé, il faut définir cette quantité, qui joue un rôle très fondamentale dans toutes les interactions de la physique. Pour une interaction donnée, quelque soit sa nature, la section efficace σ est l'aire utile que présente la cible pour cette interaction.

La section efficace différentielle est :

$$d\sigma = 2\pi P dP \quad (\text{II-18})$$

La perte d'énergie par choc nucléaire s'écrit comme l'équation (II-12), et en intégrant entre les valeurs minimale et maximale de l'énergie transférée, nous obtenons la relation suivante :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = 2\pi N \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{M_2 v^2} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) \quad (\text{II-19})$$

Au fur et à mesure que la vitesse de l'ion diminue, la distance minimale d'approche du noyau cible augmente. Nous venons de voir que lorsque la vitesse de l'ion est de l'ordre de celle de ses électrons périphériques, il a tendance à devenir neutre. Dans ces conditions, le potentiel décrivant l'interaction entre la particule projectile et l'atome cible peut être considéré comme un potentiel de Coulomb écranté de type Thomas-Fermi :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (\text{II-20})$$

dont la fonction d'écrantage est égale à :

$$\Phi\left(\frac{r}{a}\right) = \frac{a}{2r} \quad (\text{II-21})$$

d'où le potentiel d'interaction :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2 a}{2r^2} \quad (\text{II-22})$$

La perte d'énergie par choc nucléaire s'écrit donc :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = \frac{\pi^2 N Z_1 Z_2 e^2 a M_1}{2(M_1 + M_2)} \quad (\text{II-23})$$

Lindhard et al. [7] ont exprimé la perte d'énergie par choc nucléaire en utilisant une énergie réduite \square (sans dimension) :

$$\varepsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} E \frac{4\pi\varepsilon_0 a}{Z_1 Z_2 e^2} \quad (\text{II-24})$$

Et une longueur réduite :

$$\rho = xNM_2 4\pi a^2 \frac{M_1}{(M_1 + M_2)^2} \quad (\text{II-25})$$

La perte d'énergie avec ces variables devient :

$$\frac{dE}{dx} = aNZ_1 Z_2 e^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{d\varepsilon}{d\rho} \quad (\text{II-26})$$

où $\frac{d\varepsilon}{d\rho}$ dépend de la forme du potentiel $V(r)$ utilisé et donc de la forme de la fonction de Fermi. Selon l'approximation de Kalbitzer et al. [11], cette perte d'énergie peut s'écrire:

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho} \right)_n = \frac{1,7\varepsilon^{1/2} \log(\varepsilon + e)}{1 + 6,8\varepsilon + 3,4\varepsilon^{3/2}} \quad (\text{II-27})$$

Cette relation reste la même quel que soit le couple projectile-atome cible. C'est une fonction universelle de la perte d'énergie nucléaire.

II.2.2.7. Perte d'énergie électronique :

Cette fois, l'interaction a lieu entre la particule incidente et les électrons de l'atome cible. Les approximations précédentes restent valables dans ce cas, à savoir une collision entre charges ponctuelles. L'équation (II-19) est modifiée, la masse M_2 est remplacée par celle de l'électron ainsi que la charge qui devient e au lieu de $Z_2 e$.

La perte d'énergie électronique pour Z_2 électrons devient :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = 2\pi N \frac{Z_2 Z_1^2 e^4}{m_e v^2} \ln\left(\frac{T_{\max}}{T_{\min}}\right) \quad (\text{II-28})$$

L'énergie maximale transférée aux électrons est d'après l'équation (II-16) :

$$T_{\max} \cong 2m_e v^2 \quad (\text{II-29})$$

Car le rapport des masses entre un ion et un électron, M_1/m_e , est $\gg 1$. Pour avoir l'expression complète de la perte d'énergie électronique, il faut évaluer le transfert d'énergie minimale. T_{\min} peut être considérée comme une énergie moyenne d'ionisation I qui tiendrait compte de la possibilité d'ioniser l'atome cible considéré.

Si le projectile est un ion lourd, la charge Z_1 varie le long de son parcours. En effet, lorsque celui-ci est ralenti lors de sa pénétration dans la matière, il tend à devenir neutre par capture électronique. Il faut donc considérer sa charge effective notée Z_1^* dans l'équation (II-19). Cette charge est estimée par la relation de Barkas [12] donnée par :

$$Z_1^* = Z_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{130\beta}{Z_1^{2/3}}\right) \right] \quad (\text{II-30})$$

où $\beta = \frac{V}{V_e}$ avec V et V_e respectivement correspond à la vitesse de projectile et la vitesse des électrons de Bohr.

L'équation (II-28) montre que la perte d'énergie électronique varie en $1/V^2$, soit en

$1/E$. Cette perte d'énergie est aussi proportionnelle au carré de la charge effective Z_1^{*2} de l'ion projectile. Enfin, on peut remarquer que, du fait de la faible masse des électrons, les collisions avec les électrons dévient faiblement la trajectoire de l'ion incident et que les transferts d'énergie sont très petits devant l'énergie de la particule incidente.

L'évolution de la charge effective Z_1^* des ions lourds incidents est responsable du maximum de la courbe de perte d'énergie électronique en fonction de la vitesse de l'ion incident (pic de Bragg). Tant que la vitesse V de l'ion incident est supérieure à celle V_e de ses électrons, la perte d'énergie varie en $(\ln E)/E$, alors qu'à des énergies plus faibles elle varie en $\ln E$.

II.2.2.8. Comparaison entre les pertes d'énergie nucléaire et électronique :

a). *grande vitesse* :

Le rapport entre les pertes d'énergie nucléaire et électronique (en négligeant les variations logarithmiques puisqu'on considère des vitesses élevées du projectile) s'exprime par :

$$\frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_n}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_e} = \frac{Z_2 m_e}{M_2} \approx \frac{1}{3600} \quad (\text{II-31})$$

et par conséquent :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e \gg \left(\frac{dE}{dx}\right)_n \quad (\text{II-32})$$

La perte d'énergie nucléaire est négligeable devant la perte d'énergie électronique aux grandes vitesses. Les collisions inélastiques sont majoritaires et la perte d'énergie totale est inversement proportionnelle à l'énergie de la particule incidente.

b). Faible vitesse :

b.1) perte d'énergie nucléaire :

A faible vitesse, la vitesse de l'ion est inférieure à celle de ses électrons. Dans ces conditions, la probabilité qu'a l'ion de se neutraliser est importante et les collisions entre le projectile et les électrons périphériques sont quasi élastiques. Ceci conduit à utiliser un potentiel coulombien écranté de type Thomas-Fermi :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \varphi_{TF} \left(\frac{r}{a_{12}} \right) \quad (\text{II-33})$$

où $\varphi_{TF} \left(\frac{r}{a_{12}} \right)$ est la fonction de Fermi, a : est le rayon d'écrantage de Thomas-Fermi que

L'on exprime sous la forme :

$$a_{12} = 0,8853 \frac{a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \quad (\text{II-34})$$

avec $a_0 = 0,53A^0$ (rayon de BOHR) et a_{12} : est le rayon d'écran pris par Lindhard.

Dans cette gamme d'énergie la perte d'énergie nucléaire est dominante, c'est la phase des cascades des collisions.

Ziegler et al. [7] introduisent un nouveau potentiel (ZBL) basé sur le modèle de la densité locale utilisant la méthode self consistant de Hartree-Fock, et une fonction d'écran universelle ainsi que la longueur d'écran (II-34).

$$a_u = 0.8854 \cdot a_0 (Z_1^{0,23} + Z_2^{0,23})^{-1} \quad (\text{II-35})$$

Puis, pour simplifier les calculs, les auteurs introduisent l'énergie réduite sans dimension " ϵ " [7] :

$$\varepsilon = \frac{a_u \cdot M_2}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2 \cdot (M_1 + M_2)} E \quad (\text{II-36})$$

E est l'énergie de l'ion incident, M_1 et M_2 sont les masses et Z_1 et Z_2 les numéros atomiques respectivement de l'ion et de l'atome cible, "e" est la charge de l'électron. Cette transformation a pour but de simplifier considérablement les équations de collision.

b.2) Perte d'énergie électronique :

A partir de ce potentiel écranté, Lindhard, Scharff et Schiott ont élaboré une théorie (Dite théorie LSS) [7] qui permet de donner une expression analytique de la perte d'énergie électronique :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = \frac{8N\pi e^2 a_0 Z_1^{7/6} Z_2 v_1}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2} v_0} \quad (\text{II-37})$$

Cette formule montre que la perte d'énergie varie comme la vitesse du projectile V_1 et donc comme $E^{1/2}$.

En utilisant les coordonnées réduites, on obtient l'expression de la perte d'énergie électronique suivante :

$$\left(\frac{d\varepsilon}{d\rho}\right)_e = K\varepsilon^{1/2} \quad (\text{II-38})$$

où le facteur de proportionnalité K dépend du projectile et de la cible considérée, mais puisque la perte d'énergie électronique passe par une crête à environ 90KeV/amu, ceci limite l'applicabilité de la théorie de LSS aux énergies au-dessous de cette valeur.

D'après la figure II-10, on remarque que dans le domaine des faibles vitesses, les collisions élastiques entre particule incidente et atome cible sont prédominantes. Le principal mode de ralentissement est la perte d'énergie nucléaire.

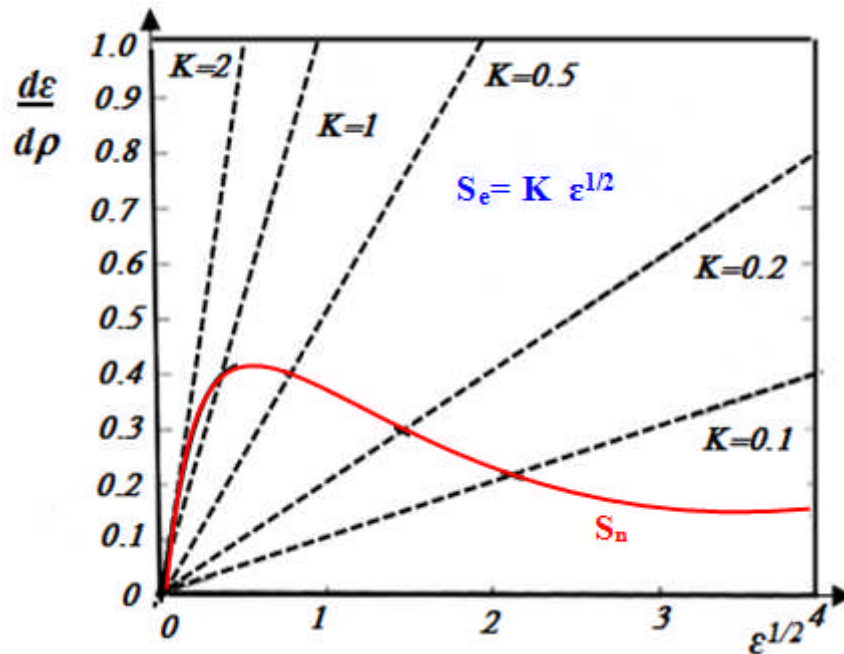


Figure II-10 : Pouvoir d'arrêt nucléaire (courbe pleine) et pouvoir d'arrêt Électronique (en pointillé) [6].

Ces différentes considérations nous amènent à mieux comprendre la nature des dégâts d'irradiation dans les céramiques retenues pour le conditionnement des actinides. En effet, lors de la désintégration alpha, l'interaction de la particule alpha, d'énergie environ de 4 à 6 MeV, avec le solide peut être traitée selon le modèle à grande vitesse, qui privilégie les collisions inélastiques, alors que l'interaction du noyau de recul, avec une énergie cinétique de l'ordre de 100 keV et une masse voisine de celle de l'uranium, suit le modèle à faible vitesse, où les collisions sont majoritairement élastiques. Dans ce cas, la perte d'énergie totale est assimilable à la perte d'énergie nucléaire.

Ainsi, dans la désintégration alpha, les effets du noyau de recul et la particule alpha peuvent être étudiés séparément, puisqu'ils ne se déroulent pas dans le même domaine d'énergie.

Les déplacements atomiques induits par les collisions élastiques du noyau de recul causent la majorité de dégâts d'irradiation dans un cristal, alors que la particule alpha perd son énergie essentiellement par chocs inélastiques et n'augmente le nombre total moyen de déplacements atomiques que de 10 %.

II.2.2.9. Dégâts créés par le dépôt d'énergie nucléaire :

Lorsque les collisions élastiques ont lieu près de la surface du matériau, l'énergie communiquée aux atomes des couches superficielles peut être suffisante pour qu'ils atteignent la surface. Si leur énergie est supérieure à E_s , l'énergie de sublimation d'une cible mono élémentaire, ils vont quitter la surface. On parle alors de pulvérisation. Ce seuil d'énergie de l'ordre de 2 eV pour une cible mono élémentaire comme le silicium, par exemple. Cependant, pour les doses d'irradiation utilisées dans ce travail, le phénomène pulvérisation est peu observable.

Lorsque les interactions se produisent à l'intérieur du matériau, des déplacements atomiques ont lieu lorsque l'énergie transférée aux atomes cibles est au moins égale à une énergie seuil de déplacement appelée E_d . Cette énergie seuil qui varie avec la nature des éléments dans une même matrice est la somme de deux termes : le premier est l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons de l'atome à déplacer, le second est l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel existant entre son site stable dans le réseau et la position interstitielle ou substitutionnelle dans laquelle il aura été déplacé. Ce dernier terme constitue la majeure partie de l'énergie seuil de déplacement. En moyenne, la valeur de E_d est de l'ordre de quelques dizaines d'eV. Dans le cas des céramiques envisagées pour le stockage des déchets nucléaires, elle est mal connue, et on prendra, pour simuler les cascades, $E_d = 25$ eV pour tous les atomes constituant la matrice.

Un premier atome choqué par l'ion incident ne pourra être déplacé que si l'énergie T_1 qui lui est transférée est supérieure ou égale à E_d . Si T_1 est supérieure à $2E_d$, l'atome choqué, peut à son tour constituer un projectile et déplacer un autre atome auquel il transférera une énergie T_2 . Si cette énergie est supérieure à $2E_d$ le même phénomène peut se poursuivre et une cascade de déplacement se développe tant que des atomes posséderont une énergie supérieure à $2E_d$. (cf. figure I-11). Le temps de thermalisation d'une cascade est de l'ordre de 10^{-11} secondes [13].

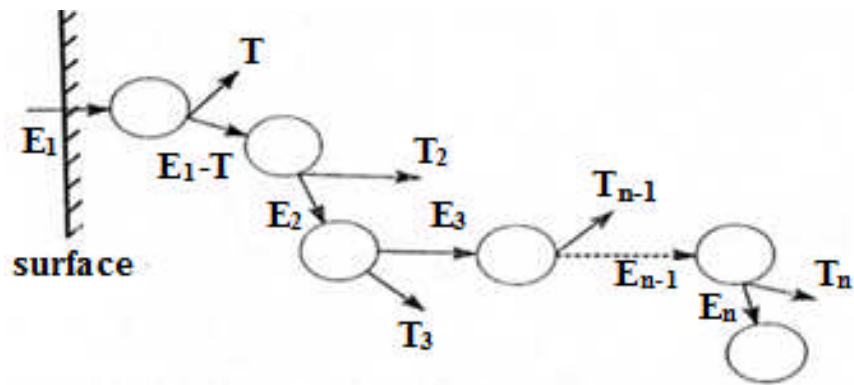


Figure II-11: Formation d'une cascade de déplacement [6].

Le projectile crée dans un volume désordonné autour de sa trajectoire et la distribution du nombre de défauts à l'intérieur de ce volume est fonction de la perte d'énergie nucléaire de chaque projectile. Comme cette dernière est aléatoire, la distribution des défauts peut être approximativement assimilée (pour des ions d'énergie de quelque keV/uma) à une gaussienne.

II.2.2.10. Dispersion en énergie du faisceau incident le « straggling »:

Au cours des collisions élastiques et inélastiques le transfert d'énergie est différent pour chaque particule du faisceau et induit une dispersion en énergie ΔE du faisceau. La loi statistique décrivant la dispersion en énergie, ou « **straggling** », peut être représentée par une gaussienne lorsque la perte d'énergie est faible devant l'énergie initiale de la particule (Inférieure à une valeur comprise entre 10% et 20%).

Soit σ^2 la variance autour d'une perte d'énergie moyenne pour une particule traversant une épaisseur x de matière avec une densité atomique N , on a:

$$\sigma^2 = 4\pi(Z_1e^2)NZ_2x \quad (\text{II-39})$$

La dispersion en énergie s'écrit alors :

$$\Delta E = 2.35\sigma \quad (\text{II-40})$$

II.2.2.11. Différents potentiels d'interactions :

On considère que le projectile en mouvement passe devant l'atome cible stationnaire, et le transfert d'énergie est complexe à cause de l'interprétation des cortèges électroniques, (effet d'écran), on utilise la physique des collisions de Coulomb (écrantée et quantifiée). Parmi les modèles des potentiels inters atomiques qui ont été largement utilisés dans les calculs du pouvoir d'arrêt :

- L'approximation de Sommerfeld du potentiel de Thomas-Fermi
- L'approximation de Molière
- L'approximation de Lenz-Jensen
- L'approximation de Bohr.
- L'approximation de Z- B- L
- L'approximation de Kr-C
- L'approximation de K-J-B
- Gamma.

Tous ces potentiels sont sous forme d'un terme de Coulomb en $1/r$ multiplié par les fonctions d'écrans de ces approximations.

II.2.2.11.a. Autre modèles de potentiels :

Si chaque atome a une distribution de charge $\rho(x)$ (symétrie sphérique), avec le centre de la charge Z_c . Le volume de normalisation $Z = \int \rho dx^3$, quand l'ion incident et l'atome émergent, on suppose qu'il n'y a pas une distorsion spatiale des électrons et chaque nucléide est au centre.

$$V = V_c + V_{en} + V_{ee} + V_k + V_a$$

$$\text{Avec } V_c = V_{nn} + V_{en} + V_{ee}$$

$$\Rightarrow V = V_c + V_k + V_a \quad (\text{II-41})$$

V_{nn} : potentiel électrostatique entre les nucléons.

V_{ee} : potentiel électrostatique entre les deux distributions électroniques.

V_{en} : l'énergie d'interaction entre chaque nucléon et la distribution de charge de l'autre atome.

V_k : l'augmentation de l'énergie cinétique des électrons dans les régions d'interactions entre les deux distributions à cause du principe de Pauli.

V_a : l'augmentation de l'énergie de l'effet d'échanges de ces électrons.

$$V_m = \frac{Z_1 Z_2 \cdot e^2}{r_{12}} \quad (\text{II-42})$$

r_{12} : Distance entre les deux nucléons.

$$V_{en} = -Z_1 e^2 \left[\int_{r_{12}}^{\infty} \left(\frac{4\pi \cdot r^2 \rho_2}{r} \right) dr + \frac{1}{r_{12}} \int_0^{r_{12}} (4\pi r^2 \rho_2) dr \right]$$

$$Q_2(r) \equiv \int_0^r 4\pi r^2 \rho_2 dr$$

$$\Psi_2(r_0) \equiv \int_{r_0}^{\infty} \frac{4\pi r^2 \rho_2}{r} dr$$

$$V_{en} = -Z_1 e^2 \left[\Psi_2(r_{12}) + \frac{Q_2(r_{12})}{r_{12}} \right] \quad (\text{II-43})$$

$$\delta V_{ee} = e^2 \left[\Psi_2(r_2) + \frac{Q_2(r_2)}{r_2} \right] \rho_1 \delta x^3$$

$$V_{ee} = e^2 \int \left[\Psi_2(r_2) + \frac{Q_2(r_2)}{r_2} \right] \rho_1 dx^3 \quad (\text{II-44})$$

$$V_k(\text{total}) = \left[\frac{3 \hbar^2 \pi^2}{5 \cdot 2m} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \int \rho^{\frac{5}{3}} dx^3$$

$\rho = \rho_1 + \rho_2$: la densité d'électrons dans l'élément de volume dx^3 , m : la masse de l'électron.

$$V_k = K_k \int \left[(\rho_1 + \rho_2)^{\frac{5}{3}} - \left(\rho_1^{\frac{5}{3}} + \rho_2^{\frac{5}{3}} \right) \right] dx^3, \quad K_k = 21.88 \text{ eV } \text{\AA} \quad (\text{II-45})$$

$$V_a(\text{total}) = - \left[\frac{3e^2}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \int \rho^{\frac{4}{3}} dx^3$$

$$V_a = -K_a \int [(\rho_1 + \rho_2)^{\frac{4}{3}} - (\rho_1^{\frac{4}{3}} + \rho_2^{\frac{4}{3}})] dx^3, K_a = 10.635 \text{ eV } \text{Å} \quad (\text{II-46})$$

Enfin $V = V_c + V_k + V_a$.

- Potentiel est calculé par Biersack et Haggmark [14] à partir de la fonction d'écran universelle $\Phi_u(x)$.

Cette fonction interatomique est faite par une série à trois exponentiels [11].

$$\Phi(x) = \sum_{i=1}^{i=3} a_i \exp(-b_i x) \quad (\text{II-47})$$

avec a_i et b_i des constantes calculées et $\Phi(x=0) = 1$

$\sum_{i=1}^{i=3} a_i = 1$, pour la fonction d'écran universelle et s'écrit :

$$\Phi_u(x) = 0.1818e^{-3.2x} + 0.5099e^{-0.9423x} + 0.2802e^{-0.4029x} + 0.02817e^{-0.2016x} \quad (\text{II-48})$$

Où la coordonnée radiale réduite x est définie comme, $x = r_{12} / a_u$

Avec a_u la longueur d'écran universelle, équation (II-35).

Donc le potentiel peut être écrit :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi_u(x) \quad (\text{II-49})$$

II.2.2.12. Fonctions d'écrans :

La fonction d'écran est définie comme le rapport entre le potentiel réel sur le potentiel de Coulomb sans effet d'écran.

$$\Phi(r) = \frac{V(r)}{Z_e / r} \quad (\text{II-50})$$

$V(r)$: Potentiel réel au point r .

Il y a trois approches utilisées pour le calcul de la fonction d'écran, et donc du potentiel d'interaction.

II.3. Distribution en profondeur des ions implantés :

II.3.1. Les Parcours :

Une schématisation du parcours de quelques ions introduits dans un matériau amorphe est donnée sur *la figure II-12*. Tous les ions sont implantés avec la même énergie à travers un masque d'épaisseur déterminée.

Soit R la distance totale parcourue par un ion dans le matériau. Elle est déterminée à partir des pouvoirs d'arrêt nucléaire S_n et électronique S_e . Nous avons en effet la relation suivante :

$$R = \int_0^R dr = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S_n + S_e} \quad (\text{II-51})$$

Chaque ion suit donc une trajectoire bien particulière dans le matériau, dépendante des diverses collisions obtenues avec les atomes cibles. Notons que cette trajectoire possède un caractère fortement aléatoire, du fait du caractère isotrope du matériau implanté. Les atomes cibles sont ainsi considérés comme étant placés au hasard dans le volume.

La longueur R est difficilement exploitable expérimentalement, et nous préférons utiliser R_p , projection de R sur la direction perpendiculaire à la surface du matériau implanté. R_p sera appelé parcours moyen projeté, car il correspond en fait à la moyenne de tous les parcours projetés particulière. Il peut être déterminé ainsi :

$$R_p = \frac{1}{\phi} \int x.n(x).dx \quad (\text{II-52})$$

ϕ est la dose totale implantée (en ion/cm²). La fonction $n(x)$ représente la distribution en profondeur de tous les ions, est elle peut être caractérisée à l'aide de ces moments de distributions. Un moment analytique d'ordre i est défini comme suit :

$$m_i = \frac{1}{\phi} \int_{-\infty}^{+\infty} (x - R_p)^i n(x).dx \quad (\text{I-41})$$

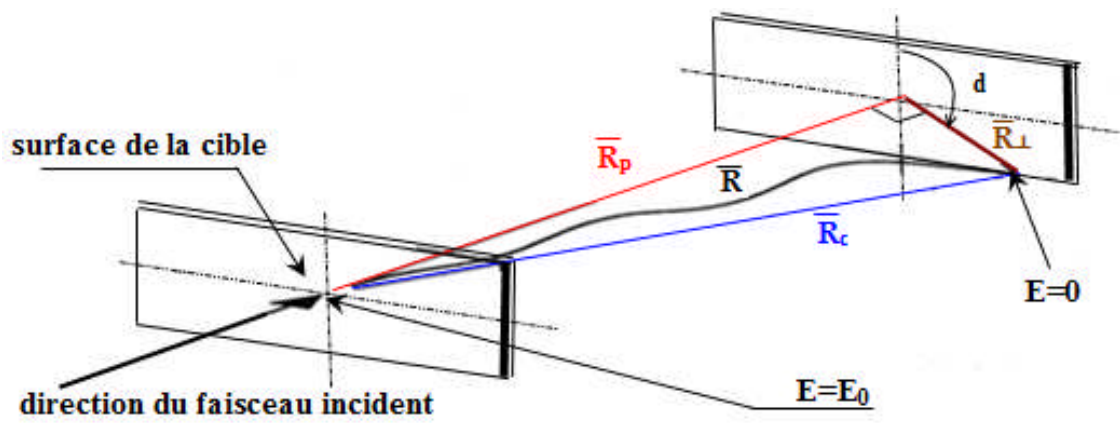


Figure II-12: parcours projeté R_p et parcours total R d'un ion pénétrant dans la matière [6].

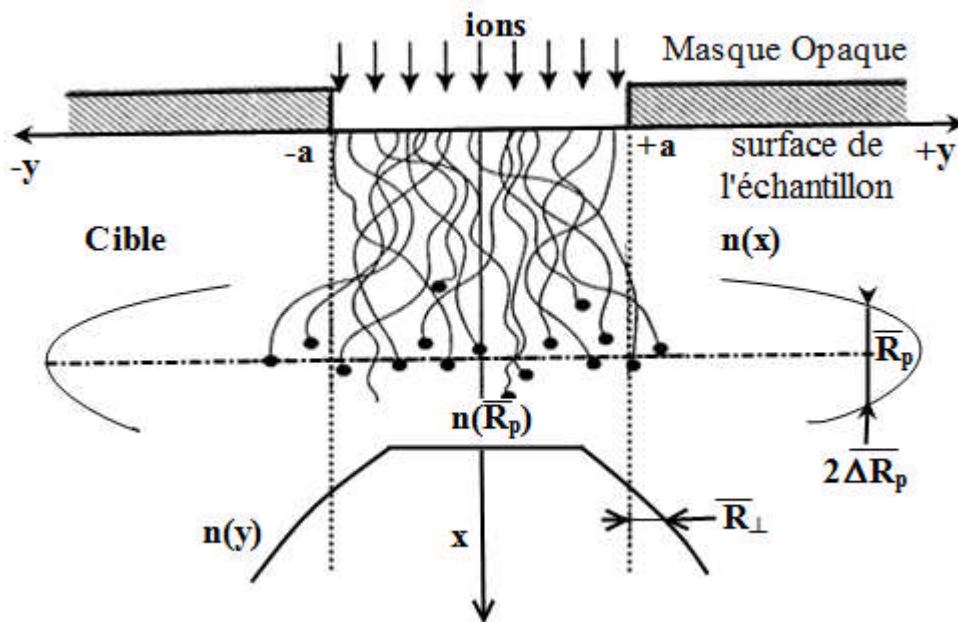


Figure II-13: Schématisation d'une implantation ionique à travers un masque [6].

Suivant la méthode utilisée, la fonction de distribution $n(x)$ est une fonction de Gauss ou Pearson ; et elle est toujours caractérisée par ces quatre premiers moments physiques. Ces moments sont définis à partir des moments analytiques de la fonction suivante :

- Le parcours moyen projeté. $R_p = \frac{1}{\phi} \int x.n(x)dx$ (II-53)

- La déviation standard qui représente l'écart type du pic.

$$\Delta R_p = \sqrt{\frac{m_2}{\phi}} \quad (\text{II-54})$$

- L'obliquité (ou Skewness⁴), mesure l'asymétrie de la distribution, soit le positionnement du sommet de la courbe par rapport à R_p .

$$\gamma = \frac{m_3}{\Delta R_p^3} \quad (\text{II-55})$$

- Le Kurtosis⁵ mesure l'écrasement du pic (ou l'extension de la queue de distribution en volume).

$$\beta = \frac{m_4}{\Delta R_p^4} \quad (\text{II-56})$$

Notons l'existence d'une expression reliant les deux derniers paramètres, et qui peut s'avérer utile dans le cas où l'un des deux n'est pas directement accessible :

$$\beta \approx 2,91 + 1,56.\gamma^2 + 0,59.\gamma^4 \quad (\text{II-57})$$

II.3.2. Création de défauts :

Le phénomène de création de défauts ponctuels par des chocs nucléaires est caractérisé par l'apparition d'une paire de Frenkel (c'est à dire apparition d'un interstitiel associé à une lacune). Si l'atome déplacé a récupéré assez d'énergie au cours du choc il pourra déplacer lui-même d'autres atomes du solide pour créer des paires de Frenkel.

Ce phénomène de cascade de collision se développe jusqu'à ce que les atomes en mouvement n'aient plus assez d'énergie pour déplacer d'autres atomes. Kinchin-Pease en 1955 [16] a proposé une relation qui permet d'évaluer le nombre d'atomes déplacés par ion d'énergie E ($N(E)$), pénétrant dans un solide.

⁴ Skewness : en anglais, dissymétrie en français.

⁵ Le Kurtosis : à partir du mot grec signifiant (épaule).

$$N(E) = \frac{0.8 \left(\frac{dE}{dx}\right)_n \Phi_0}{2N_a} \quad (\text{II-58})$$

$\left(\frac{dE}{dx}\right)_n$: la perte d'énergie nucléaire, Φ_0 : la dose d'implantation (en nombre/cm²), N : la densité atomique de la cible.

M. T. Robinson [17] donne une approximation analytique à partir de la relation de Kinchin-Pease, qui une estimation simple du nombre des lacunes ou de défauts produit de la façon suivante.

Soit E_N : l'énergie de production de défauts, qui est en fonction de l'énergie transférée T .

$$E_N = \frac{T}{1 + k_d g(\varepsilon_d)} \quad (\text{II-59})$$

ou $g(\varepsilon_d)$: est la contribution de la perte d'énergie électronique ;

$$k_d = 0.1334 Z_2^{2/3} M_2^{-1/2}$$

$$g(\varepsilon_d) = \varepsilon_d + 0.40244 \varepsilon_d^{3/4} + 3.4008 \varepsilon_d^{1/6}$$

avec
$$\varepsilon_d = 0.01014 Z_2^{-7/3} T$$

a partir de E_N le nombre de déplacement est calculé par le modèle de Kinchin-Pease par :

$$N = 1 \quad \text{si} \quad E_d < E_N < 2.5E_d. \quad (\text{II-60})$$

$$N = \frac{0.8E_N}{2E_d} \quad \text{si} \quad E_N > 2.5E_d.$$

avec E_d : l'énergie seuil de déplacement

II.3.3. Distribution de Gauss :

La première distribution utilisée a été la distribution gaussienne, dont l'expression analytique est la suivante :

$$n(x) = n_0 \exp\left[\frac{-(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right] \quad (\text{II-61})$$

L'intégration de cette expression nous donne la valeur du pic de concentration n_0 :

$$n_0 = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \approx \frac{0.4\phi}{\Delta R_p} \quad (\text{II-62})$$

ϕ est la dose totale implantée (en ion/cm³).

Notons que les valeurs de β et γ sont pour les courbes de Gauss, respectivement égales à 0 et 3. Gibbons et al, ont répertorié les valeurs de R_p et ΔR_p pour une combinaison importante d'ions et de matériaux cible amorphe [13].

Les travaux de Hofker et al, sur l'implantation de bore dans le silicium ont montré que les profils de distribution devenaient de plus en plus asymétriques à mesure que l'énergie d'implantation augmentait [14]. En effet, s'il était connu que les deux premiers moments (R_p et ΔR_p) sont proportionnels à l'énergie, il s'est avéré que β et γ l'étaient également.

Gibbon et al, avaient déjà proposé une méthode pour approximer analytiquement des distributions non symétriques [18]. L'estimation du profil se fait avec deux moitiés de gaussiennes se rejoignant en un point R_m , défini comme étant le parcours projeté nodal. Pour des distances projeté $X_p < R_m$, la courbe possédant un écart type ΔR_{p1} , et pour $X_p > R_m$, un second écart type ΔR_{p2} est utilisé. En choisissons le bon R_m , ΔR_{p1} et ΔR_{p2} , les profils expérimentaux peuvent être bien approximé ; à condition toutefois que le troisième moment γ reste inférieur à la déviation standard :

$$n(x) = \frac{2\phi}{(\Delta R_{p1} + \Delta R_{p2})2\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - R_m)^2}{2\Delta R_{p1}^2}\right] \quad x \geq R_m \quad (\text{II-63})$$

$$n(x) = \frac{2\phi}{(\Delta R_{p1} + \Delta R_{p2})2\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - R_m)^2}{2\Delta R_{p2}^2}\right] \quad 0 \leq x \leq R_m$$

R_m , ΔR_{p1} et ΔR_{p2} peuvent être calculés, par exemple à partir des données sous forme de tableaux des Gibbons [18].

II.3.4. Distribution de Pearson :

D'autres types de distributions ont été utilisés pour décrire la localisation des impuretés implantées dans le matériau de façon plus précise. La famille de Pearson, utilisée en statique descriptive, est la plus courante. Cette famille de courbe est donnée par la solution de l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dn(s)}{ds} = \frac{(s-a)n(s)}{b_0 + b_1s + b_2s^2} \quad (\text{II-64})$$

ou $s = x - R_p$

Il existe sept solutions différentes à l'équation de Pearson. Pour déterminer quelle est la plus adaptée, quatre coefficients sont calculés à partir des moments physiques [19].

$$a = -\frac{\Delta R_p \gamma (\beta + 3)}{A}$$

$$b_0 = -\frac{\Delta R_p^2 (4\beta - 3\gamma^2)}{A}$$

$$b_1 = a \quad (\text{II-65})$$

$$b_2 = -\frac{(2\beta - 3\gamma^2 - 6)}{A}$$

$$\text{ou } A = 10\beta - 12\gamma^2 - 18$$

Le type de la distribution de Pearson dépend désormais du signe algébrique du déterminant $D = 4b_0 - b_1^2$. Pour les profils résultant d'implantations ioniques, le type généralement utilisé est le type IV de Pearson avec quatre moments [20], pour lequel D est négatif. Le domaine de définition de ce type est infini, alors que les autres posent un domaine restreint.

Le maximum de la courbe est situé au point $x = (R_p + a)$, et une croissance plus ou moins prononcée vers zéro se produit des deux côtés (en surface et en volume). L'intégration de Eq. (II-64), dans les conditions de la solution particulière du type IV, donne la relation :

$$\ln \left[\frac{n(s)}{n_0} \right] = \frac{1}{2b_2} \ln(b_0 + b_1 s + b_2 s^2) - \frac{b_1 / b_2 + 2b_1}{\sqrt{4b_0 b_2 - b_1^2}} \tan^{-1} \left(\frac{2b_2 s + b_1}{\sqrt{4b_0 b_2 - b_1^2}} \right) \quad (\text{II-66})$$

II.3.5. Autre distribution d'implantation :

On a proposé de diverses autres fonctions de distribution pour la description des profils d'implantation. On peut représenter les concentrations $C(x)$ des différents cas en fonction de la profondeur pour différentes énergies en utilisant la fonction de Edgeworth [18] qui résulte d'une expansion de la fonction gaussienne dans des polynômes hermitiens de Chebychev, et utilisé également quatre moments. Le profil d'implantation est donné par :

$$C(x) = \frac{\phi_0}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \cdot \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \cdot G(x)$$

$$\text{avec } G(x) = 1 + \frac{\gamma}{6}(Z^3 - 3Z) + \frac{\beta - 3}{24}(Z^4 - 6Z + 3) + \frac{\gamma^2}{72}(Z^6 - 15Z^4 + 45Z^2 - 15) + \dots$$

$$\text{et } Z = \frac{(x - R_p)}{2\Delta R_p^2}$$

Le Kurtosis est calculé selon Gibbon [18] est : $\beta = 3 + \frac{5}{3}\gamma^2$.

Dans ce cas-ci, pour le profil, ce qui suit s'applique :

$$C(x) = \frac{\phi_0}{\sqrt{2\pi\Delta R_p}} \cdot \exp \left[-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2} \right] \cdot \left(1 + \frac{\gamma}{6}(Z^3 - 3Z) + \frac{\gamma^2}{72}(Z^6 - 10Z^4 + 15Z^2) \right)$$

Références:

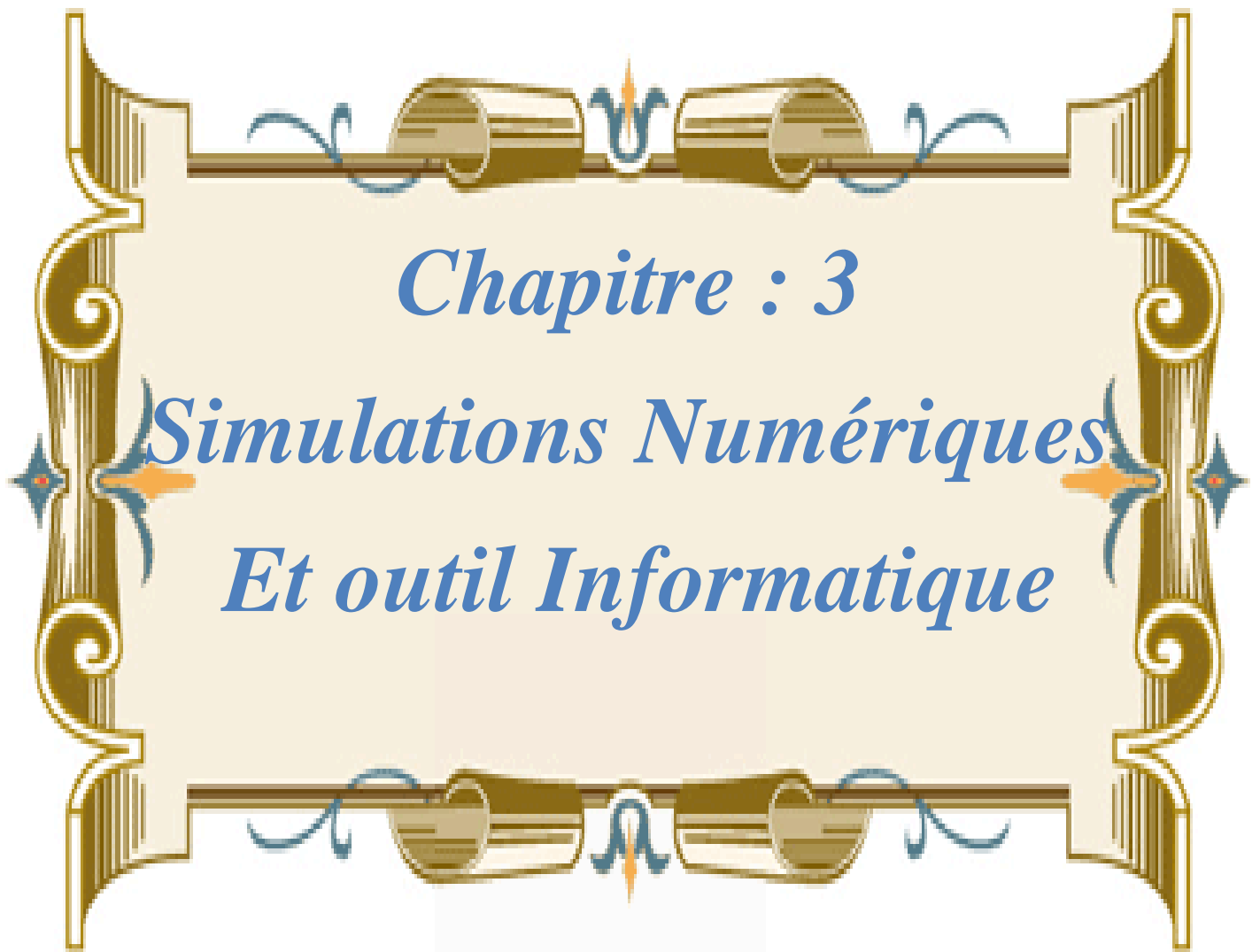
- [1] S.Hiadi Thèse doctorat 3^{ème} Cycle 1897 IPN Université Claude Bernar Lyon I France.
- [2] N.Moncoffre N. Thèse 1986 IPN Université Claude Bernar Lyon I France.
- [3] Smail BOUDJADAR .Thèse de DOCTORAT. Sciences des matériaux. (Étude de la pulvérisation induite par des ions lourds multichargés). 26/06/2005 Université Mentouri – Constantine.
- [4] J.F.Ziegler, J.P.Biersach, U.Littmark, “The Stopping and Range of Ions in Solids”, Vol 1 of the Stopping and Ranges of Ions in Matter, Ed J.F.Ziegler, Pergamon Press, New York (1985).
- [5] Hou M., Eckstein W. et Robinson M. T., Nuci. Instr. Methods B 82 (1993) 234.
- [6] **P.N.FAVENNEC .MASSON . PARIS . MILAN BACELON BONN L’IMPLANTATION IONIQUE 1993.**
- [7] Lindhard J., Scharff M. and Shiott H. E., Mat. Phys. Medd., 33 (1963), 14, Range, concepts and heavy ion ranges.
- [8] Balanzat E., Bouffard S., Solid State Phenomena, 31-32 (1993) 7.
- [9] M. Faraday, Philos. Trans. R. Soc. London 147, 145, 1875.
- [10] M. Bertin, J.P.Faroux et J. Renault, Mécanique Classique de Systemes de Points et Notions de Relativité, Dunod Université, I, (1985).
- [11] Kalbitzer S., Oetzman H., Grahmann H., Feuerstein A., simple universal fit formula to experimental nuclear stopping power data. Z. Phys., A 278, (1976), 3,223, A.
- [12] Barkas H., Academic Press, New-York, chapter 9, 1 (1963), 371.
- [13] Favennec P., « L’implantation ionique pour la microélectronique et l’optique », Ed Masson, (1993).
- [14] J.P.Biersack, L.G.Haggmark, Nucl. Inst and Meth, Vol 174, 257 (1980).
- [15] J.F. Gibbons, W.S. Johnson, and S.W. Mylroie, Projected Range Statistics in Semiconductors Eds.: Dowden, Hutchinson, and Ross), Academic Press, Stroudsburg (1975).
- [16] H. Kinchin, R. S. Pease, Rep. Progr. Phys, 18, 1, (1955). (1975).
- [17] M. T. Robinson, « Nuclear Fission Reactors », British Nuclear Energy Society. London,

p 364, (1970).

[18] J.F. Gibbons, W.S. Johnson, and S.W. Mylroie, Projected Range Statistics in Semiconductors
Eds.: Dowden, Hutchinson, and Ross), Academic Press, Stroudsburg (1975).

[19] W.K. Hofker, Philips Res. Repts., Suppl. No.8 (1975).

[20] J.F. Gibbons and S. Mylroie, Appl. Phys. Lett. 22, 568 (1973).

A decorative frame with a light beige background and a dark brown border. The frame features ornate scrollwork and a central emblem at the top and bottom, consisting of two rolled-up scrolls flanking a central torch with a flame. The text is centered within the frame.

Chapitre : 3

Simulations Numériques

Et outil Informatique

« Faire aisément ce qui est difficile aux autres, voilà le talent ; faire ce qui est impossible au talent, voilà le génie ».

Henri Frédéric Amiel

III.1. Introduction :

L'activité scientifique s'est longtemps articulée autour d'une démarche dialectique entre la théorie scientifique et l'expérience. Les dernières décennies ont vu la simulation numérique s'imposer comme une troisième approche dans la plupart des disciplines de la recherche et de développement. Le triptyque théorie – modélisation, simulation numérique et expérimentation s'est ainsi affirmé comme le cœur du processus de la recherche et de développement, soutenu par les progrès des ordinateurs et du génie logiciel ; la simulation, dit le dictionnaire, et la représentation d'un objet par un modèle analogue, plus facile à étudier.

La Simulation signifie la représentation d'un phénomène par un système équivalent ; les simulations numériques sont des représentations par des modèles numériques. Comme exemple : les simulations de Monte-Carlo impliquent la représentations par des tirages aléatoires.

La simulation numérique consiste donc à reproduire par le calcul le fonctionnement d'un système préalablement décrit par des modèles .Ces modèles s'expriment au travers des équations mathématiques qui, dans le cas les plus simples, présentent des solutions analytiques. Cependant, ce n'est en général pas le cas et l'on a alors recourt a la résolution numérique effectuée à l'aide d'un ordinateur.

III.2 Modélisation et simulation du transport des particules :

Les lois régissant les diverses interactions élémentaires des particules (électrons et des photons...etc.) avec la matière sont bien connues. Mais il est souvent difficile d'évaluer les effets résultants d'un grand nombre d'interactions successives. Pour cela, il existe deux catégories de méthodes : les méthodes déterministes et les méthodes statistiques [1].

III.2.1 Méthode déterministe :

Des équations théoriques de transfert sont utilisées pour modéliser le transport des particules dans la matière (équation de Boltzmann (Méthode de l'équation de transport), équation de Lewis...etc.).La résolution de ses équations caractérise la valeur du champ d'irradiation par une fonction de densité des particules en un point donné de l'espace et à tout instant, en fonction de l'énergie, de l'angle et du type de la particule incidente. Cependant, la complexité des systèmes étudiés rend très rapidement ces méthodes déterministes lourdes à mettre en oeuvre.

III.2.1.1. La Méthode de l'équation de transport :

Dans la méthode de l'équation de transport le mécanisme de pénétration de particules chargées dans la matière est vu comme un phénomène de transport. Elle permet de construire directement le profile d'implantation à l'aide des quatre moments de la distribution spatiale.

III.2.1.1.1 La théorie du transport :

Considérons un faisceau d'ions incident de masse, M_1 de nombre atomique Z_1 et d'énergie E sur un matériau cible de masse M_2 de nombre atomique Z_2 et de densité atomique N , suivant une direction \vec{e} formant un angle θ avec la normale à la surface \vec{n} . Soit la fonction $F(E, \vec{e}, \vec{r})$, qui représente le nombre d'ions d'énergie E s'arrêtant à une distance \vec{r} dans l'élément de volume compris entre r et $r + dr$.

La structure de la cible n'affecte pas la distribution des parcours, la cible est considérée comme infinie ce qui donne des solutions mathématiques négatives, mais dans la réalité les ions rétro-diffusés n'entrent pas dans la distribution, la dose ou la fluence est inférieure à la densité atomique.

Les collisions binaires élastiques avec les atomes cibles sont décrites à l'aide des sections efficaces de diffusion nucléaires, lors du passage d'un état (E, \vec{e}) à un état $(E - T_n, \vec{e}')$ avec T_n est l'énergie transférée aux atomes cible et \vec{e}' la direction après le choc.

Les collisions binaires inélastiques sont décroissantes avec leur section efficace, $d\sigma_e(E, T_e)$ T_e est l'énergie transférée à la structure électronique de la cible.

L'équation de transport est donnée par :

$$(-\cos\theta) \cdot \frac{\partial F(E, \vec{e}, x)}{\partial x} = N \int d\sigma_n [F(E, \vec{e}, x) - F(E - T_n, \vec{e}', x)] + N \int d\sigma_e [F(E, \vec{e}, x) - F(E - T_e, \vec{e}', x)] \quad (\text{III-1})$$

avec $\cos\theta = \vec{e} \cdot \vec{n}$

La résolution de cette équation peut être obtenue par les approximations suivantes :

1) À **basse énergie**, on néglige les interactions inélastiques, on décrit seulement les collisions nucléaires par les sections efficaces $d\sigma_n = iE^{-m}T^{-1-m}$, $0 \leq m \leq 1$. Cette approche est discutée par plusieurs auteurs [2, 3, 4, 5, 6], il est valable à basse énergie et pour les ions lourds.

2) À **haute énergie**, l'interaction électronique est dominante par rapport aux autres interactions. l'équation de transport devient :

$$(-\cos\theta) \cdot \frac{\partial F}{\partial x} = N \int d\sigma_e [F(E, \vec{e}, x) - F(E - T_e, x)].$$

$$(\cos\theta) \frac{\partial F}{\partial x} = \sum_{k=1} \frac{\partial^k F}{\partial E^k} \cdot \frac{(-1)^k}{k!} \cdot \int N d\sigma_e T_e^k. \quad (\text{III-2})$$

Le dernier terme en intégral est la perte d'énergie électronique, si k=1 on aura la perte d'énergie moyenne par unité de longueur.

$$-\frac{\Delta E}{\Delta x} = N \cdot S_e(E) = N \cdot \int d\sigma_e T_e \quad (\text{III-3})$$

Et pour k=2 on obtient la dispersion (straggling) moyenne de l'énergie électronique par unité de longueur. $\frac{\langle \Delta E^2 \rangle}{\Delta x} = N U_e(E) = N \int d\sigma_e T_e^2$. Et pour calculer les parcours on néglige généralement les termes pour $k \geq 2$, dans ces cas la solution est :

$$F(E, \vec{e}, x) = \delta(x - \int_0^E \frac{dE'}{NS_e(E')} \cos\theta). \text{ Le parcours déterminé à partir de cette équation est le}$$

parcours électronique extrapolé car on néglige les collisions nucléaires. A très haute énergie (diffusion de Rutherford pure), le parcours électronique extrapolé donne une très bonne approximation du parcours réel.

L'équation de transport peut être écrite de la façon suivante:

$$-\cos\theta \frac{\partial F}{\partial x} - NS_e(E) \frac{\partial F}{\partial E} + \frac{1}{2} NU_e(E) \frac{\partial^2 F}{\partial E^2} = N \int_0^{\gamma E} d\sigma [F(E, \vec{e}, x) - F(E - T, \vec{e}', x)] \quad (\text{III-4})$$

$$T_m = \gamma E = \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} E.$$

III.2.1.1.2. La solution générale de l'équation de transport :

Le problème des parcours est résolu à l'aide de l'équation (4) par plusieurs chercheurs [3, 6, 7, 8], en utilisant la séparation des variables de la fonction $F(E, \vec{e}, x)$, la dépendance en profondeur est éliminée en considérant les moments spatiaux sur la fonction $F(E, \vec{e}, x)$.

$$F^n(E, \vec{e}) = \int_{-\infty}^{+\infty} x^n F(E, \vec{e}, x) dx, \quad n = 0, 1, \dots \quad (\text{III-5})$$

L'approximation des collisions élastiques binaires dans une cible isotope donne deux simplifications : la première, F ne possède pas de dépendance azimutale donc \vec{e} est remplacé par $\eta = \cos \theta = \vec{n} \cdot \vec{e}$. La deuxième, la section efficace de diffusion élastique est donnée par :

$$d\sigma(E, T, \vec{e}, \vec{e}') = d\sigma(E, T) \delta(\vec{e} \cdot \vec{e}' - \cos \phi') \frac{d\vec{e}'}{2\pi} \quad (\text{III-6})$$

ϕ' , est l'angle de diffusion dans le système du laboratoire avec :

$$\cos \phi' = (1 - T/E)^{1/2} + \frac{1}{2}(1 - M_2/M_1)(T/E)(1 - T/E)^{-1/2} \quad (\text{III-7})$$

Développant F^n et $d\sigma$ en polynômes de Legendre $P_l(\eta)$ et $P_l(\cos \phi')$.

$$\frac{n}{2l+1} [lF_{l-1}^{n-1}(E) + (l+1)F_{l+1}^{n-1}(E)] = NS_e(E) \frac{d}{dE} F_l^n(E) + N \int_{T=0}^{\gamma E} d\sigma(E, T) [F_l^n(E) - F_l^n(E-T)P_l(\cos \phi')] \quad (\text{III-8})$$

$$\text{Avec :} \quad F^n(E, \vec{e}) = F^n(E, \eta) = \sum_{l=0}^{\infty} F_l^n(E) P_l(\eta) (2l+1) \quad (\text{III-9})$$

Dans l'intégration de l'équation (8) on suppose que F décroît plus vite que $|x|^{-n}$, et elle est définie comme la densité de probabilité.

Insérant dans les équations (5) et (9) $\theta = 0$ ou $\eta = 1$, on obtient le parcours moyen projeté ou la pénétration R_p :

$$R_p(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} xF(E,1,x)dx = 3F_1^1(E) \quad (\text{III-10})$$

La dispersion longitudinale des parcours (longitudinal range-straggling) est obtenue par :

$$\sigma_{//}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - R_p)^2 F(E,1,x)dx = F_0^2(E) + 5F_2^2(E) - 9[F_1^1(E)]^2. \quad (\text{III-11})$$

La dispersion transversale des parcours (dans le cas de l'incidence rasante $\theta = 90^\circ$, ou $\eta = 0$) est obtenue par :

$$\sigma_{\perp}^2(E) = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 F(E,0,x)dx = F_0^2(E) - \frac{5}{2}F_2^2(E). \quad (\text{III-12})$$

Dans le cas général ces mêmes formules peuvent être écrites de la façon suivante :

$$\bar{x}(E,\eta) = R_p(E)\eta = \int_{-\infty}^{\infty} xF(E,\eta,x)dx \quad (\text{III-13})$$

$$\sigma^2(E,\eta) = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^2 F(E,\eta,x)dx = \sigma_{\perp}^2(E) + [\sigma_{//}^2(E) - \sigma_{\perp}^2(E)]\eta^2..$$

Le troisième moment et le quatrième moment de la distribution sont appelés le skewness S_k et le kurtosis K_u et sont définis par.

$$S_k(E,\eta).\sigma^3(E,\eta) = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^3 F(E,\eta,x)dx \quad (\text{III-14})$$

$$K_u(E,\eta).\sigma^4(E,\eta) = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \bar{x})^4 F(E,\eta,x)dx \quad (\text{III-15})$$

III.2.2. les Méthodes Statistiques :

Se base sur la représentation d'un phénomène par un système équivalent (simulations numériques). Comme exemple : les simulations de Monte-Carlo. Donc ces méthodes de La simulation numérique consistent à reproduire par le calcul le fonctionnement d'un système préalablement décrit par des modèles .Ces modèles s'expriment au travers des équations mathématiques qui, dans le cas les plus simples, présentent des solutions analytiques. Cependant, ce n'est en général pas le cas et l'on a alors recourt a la résolution numérique effectuée à l'aide d'un ordinateur.

III.2.2. 1.Méthode Statistique de Monte-Carlo :

Les méthodes dites de Monte-Carlo se basent sur une modélisation microscopique aboutissant à une simulation en 3 dimensions : on ne parle plus de fonction de distribution mais de probabilité d'occurrence de chaque interaction (appelée aussi événement). Les trajectoires des particules sont simulées individuellement à partir d'une série de nombres aléatoires et de sections efficaces chargées de reproduire le phénomène physique. La solution est tirée de la moyenne statistique des grandeurs obtenues à partir de la simulation d'un grand nombre de particules primaires (appelées aussi "histoires"). Pour simuler les histoires des particules, il est nécessaire de posséder un modèle de diffusion constitué principalement d'un ensemble de sections efficaces différentielles qui déterminent les distributions de probabilité des variables aléatoires représentant une trajectoire.

Une fois que ces distributions de probabilité sont connues, les histoires peuvent être générées en utilisant des méthodes d'échantillonnage adaptées [9]. Après la simulation d'un grand nombre d'histoires, l'information voulue est tirée de la moyenne statistique des grandeurs obtenues, affectées d'incertitudes statistiques.

III.2.2.2.Quelque applications de la méthode de Simulation Monte-Carlo :

Les problèmes traités par les méthodes de Monte Carlo concernent de nombreux domaines numériques. Ces méthodes sont efficaces pour l'estimation numérique des intégrales multidimensionnelles [10] qui ne peuvent pas, en général, être calculées analytiquement, et sont hors de portée des méthodes numériques traditionnelles. La deuxième application est la simulation des processus de diffusion en mécanique statistique et en physique de la matière condensée [11]. La détection et l'émission de particules (neutrons, photons, particules chargées) pendant leur déplacement dans les systèmes hors équilibre sont un autre domaine important d'applications [12, 13, 14, 15]. La modélisation de la croissance cristalline, de l'implantation ionique, des effets d'irradiation et d'autres systèmes hors équilibre repose souvent sur la génération de nombres aléatoires. Par exemple, dans les modèles de diffusion

de surface, comme la croissance cristalline, c'est un nombre aléatoire qui détermine la direction de migration d'une particule.

III.2.2.3. Le principe de Monte-Carlo :

Le but de toute méthode de Monte Carlo appliquée au transport des particules repose sur principe de l'utilisation de nombres aléatoires pour simuler les trajectoires des particules en répondant aux distributions de probabilité des différents paramètres des interactions, à savoir [16]:

- les constituants du milieu et les différents types d'interaction dans celui-ci
- le libre parcours moyen entre 2 interactions
- les transferts ou pertes d'énergie
- les déflexions angulaires

La figure III-1 illustre ce principe.

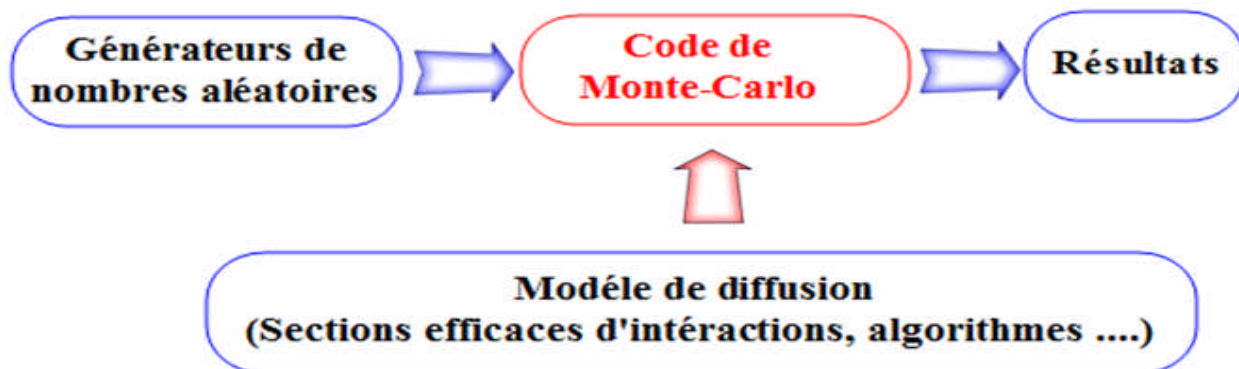


Figure III-1: Schéma de principe des méthodes de Monte-Carlo [1].

Donc la méthode de Monte Carlo, permet de contourner les problèmes de non linéarité et permet d'attribuer un niveau de confiance à une incertitude, l'une des principales caractéristiques est la génération de nombres aléatoires, tout les calculs reposent à la base, sur la génération de nombres suivant une distribution uniforme. Cette méthode consiste donc en des simulations expérimentales des problèmes mathématiques, dans lesquels des nombres aléatoires sont utilisés pour trouver une solution, qui dans certains cas, n'est pas aléatoire. Plusieurs auteurs ont affiné le modèle Kinchin-Pease, en l'adaptant à la simulation du type Monte-Carlo. Le domaine énergétique courant (quelques centaines de keV au maximum) a principalement été étudié par Hâbler [17], et des calibrations dans le domaine des MeV ont même été récemment présentées [18]. Dans ce dernier cas, un phénomène particulier semble avoir lieu. Des macros défauts sont formés dans le matériau implante, le modèle de Kinchin-Pease modifie, le nombre d'atomes déplacés par collisions nucléaires s'exprime de la façon suivante [19] :

$$N(E) = v \frac{E_n}{2E_d} \quad (\text{III-16})$$

Où

- E_n est l'énergie totale perdue par les chocs nucléaires.

- E_d est l'énergie de seuil de déplacement des atomes du matériau.

- Le paramètre v est appelé facteur d'endommagement. Il dépend de la section de capture et des potentiels interatomiques. Une valeur typique de 0,8 existe, qui peut néanmoins varier selon les auteurs [20].

III.3. Simulation des processus et des effets d'implantation :

Des méthodes de simulation informatique pour calculer le déplacement des ions dans un milieu et leurs effets ont été développées depuis les années soixante. Leur idée principale se fonde sur le suivi du mouvement de l'ion dans un milieu par la simulation des collisions avec les noyaux des atomes. Le pouvoir d'arrêt électronique est habituellement pris en compte comme une force frictionnelle qui ralentit l'ion.

Les méthodes conventionnelles utilisées pour calculer des portées des ions reposent sur l'approximation des collisions binaires (Binary Collision Approximation (BCA)) [21, 22]. Dans ces méthodes, le déplacement des ions dans un échantillon implanté est considéré comme une succession des collisions individuelles entre l'ion de recul et les divers atomes de l'échantillon. Le programme de simulation le plus connu est le code TRIM [23, 24] (Transport of Ions in Matter) qui est basé sur une formulation de l'arrêt électronique et du potentiel inter atomique issue d'un modèle élaboré par Ziegler, Biersack et Littmark (ZBL) [25]. {Équations (II-48 et II-49) chapitre II}.

Il peut renseigner sur le profil des pertes électroniques et nucléaires, le profil des atomes déplacés (par ionisation ou par recul), le profil des ions implantés, le rendement de pulvérisation. Néanmoins, bien que des méthodes d'approximation des collisions binaires été utilisées avec succès, elles rencontrent quelques obstacles quand on tient compte des interactions multiples. De surcroît, dans la simulation des matériaux cristallins, le processus de la sélection d'un atome dans une collision secondaire et le paramètre d'impact impliquent toujours le choix de paramètres non physiques qui peuvent changé les résultats de 10-20% [24]. Par ailleurs, les calculs se font en régime « aléatoire », c'est à dire que la nature cristalline du matériau est ignorée.

Un autre moyen plus simple pour modéliser des collisions atomiques est fourni par des simulations de dynamique moléculaire (MD), où L'évolution temporelle du système (projectile + cible) peut-être

déterminée en résolvant les équations du mouvement de Newton et en prenant en compte les forces d'interaction entre toutes les particules [26]. Les paramètres d'entrée sont les positions et les vitesses initiales du projectile et de tous les atomes de la cible; la plupart du temps, on supposera donc que le réseau a une structure régulière [27].

Les techniques de simulation de dynamiques moléculaires, utilisées pour modéliser l'interaction atome - surface, sont plus appropriées pour les collisions à faibles énergies, car dans ce cas-là, l'énergie est partagée entre plusieurs particules et l'approximation des collisions binaires n'est plus valable [28]. Les inconvénients de ces codes sont qu'ils nécessitent des temps de calculs très longs et qu'une bonne statistique ne peut être atteinte qu'à faible énergie [29].

Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques de ces deux groupes de codes.

BCA		Dynamique Moléculaire
BCA: Approximation des Collisions Binaires		MARLOWE [28] [26] [30]
Cibles amorphes - Monte Carlo	Cibles cristallines et aussi amorphes	
ACAT (projectile + atomes de recul)	MARLOWE (prend en charge la structure de la cible, la température de la cible et les pertes inélastiques)	
TRIM (ne tient pas compte de la structure de la cible, néglige les pertes inélastiques)		
Temps de calcul		
Rapides		longs
Bonne statistique		
pour des énergies variables allant de quelques eV jusqu'au MeV		uniquement à faible énergie
Paramètres d'entrée		
énergie de liaison, de surface et de déplacement, le nombre d'ions incidentes, l'angle d'incidence,....		position et énergie du projectile et des atomes de la cible + potentiel d'interaction des

Tableau 1 : Caractéristiques des deux types de simulation [31].

III.4. La modélisation des défauts :

Dans la gamme énergétique qui nous concerne (50 KeV, 6 MeV), les ions légers perdent beaucoup de leur énergie cinétique par des collisions inélastiques (Se), tandis que les ions lourds la perdent plutôt par des collisions élastiques (Sn). Or, ce sont ces dernières qui sont responsables de l'endommagement cristallin du réseau, en créant surtout des paires de Frankel. Donc pour d'estimer le nombre d'atomes déplacés par ion le code TRIM couple deux méthode : celle de Kinchin-Pease modifiée pour les calculs locaux, et celle de la cascade de collisions (suivi des atomes individuels reculés jusqu'à ce que leur énergie devienne inférieure à E_d). Cette dernière donne directement la distribution spatiale des défauts [23].

III.4.1. La méthode de Kin chin-Pease :

La méthode de Kin chin-Pease détermine le nombre total d'atomes déplacés dans le matériau par le simple calcul suivant la relation de l'équation (III-1).

Ce modèle considère qu'un ion incident augmente le nombre de particules en mouvement, uniquement si son énergie est supérieure à $2 E_d$. Si elle est inférieure, l'atome sera délogé hors de son site, mais l'ion incident perdra une énergie au moins égal à E_d , et il sera stoppé. Le nombre de particules en mouvement restera donc identique dans le matériau.

Ce modèle a servi en fait de principe de base pour beaucoup d'autres. Il est reconnu en fait que ce modèle (Kinchin-Pease) n'est qu'une approximation très locale de l'endommagement, qui néglige en particulier les trajectoires des atomes éjectés, la séparation spatiale des profils de lacunes et d'interstitiels, et leur éventuelle recombinaison.

III.5. Simulations réalisées par le logiciel SRIM :

III.5.1. Présentation du logiciel de simulation numérique SRIM:

L'arrêt des ions énergiques dans la matière a été un sujet qui a suscité le grand intérêt théorique et expérimental ; les phénomènes sont habituellement caractérisés par les pouvoirs d'arrêt; Pour ce la plusieurs logiciels de simulation numérique sont utilisés pour calculer les phénomènes cinétiques associés aux pertes d'énergie des ions. L'un d'entre eux, SRIM (The Stopping and Range of Ions in Matter) qui existe depuis 1985, dont la version accessible sous DOS est appelée TRIM (Transport of Ions In Matter), est un ensemble de programmes qui permettent de calculer l'arrêt (TEL⁶ électronique et nucléaire) et l'étendue (le parcours) de pénétration des ions dans la matière (de 10 KeV jusqu'à 2 GeV) (amu : atomic mass unit). Ce famille de programme fonctionne dans l'Approximation des Collisions Binaires (BCA) qui est basé sur le principe de la

TEL⁶ : Perte d'énergie par unité de longueur (-dE/dx).

méthode stochastique dite de “Monte Carlo”, dont les variables aléatoires sont la profondeur du premier choc et le paramètre d’impact. A l’aide d’une table de pouvoirs d’arrêt semi-empirique, le programme permet de calculer en fonction de la profondeur, la distribution de l’énergie déposée par ionisation, les déplacements atomiques induits et la position des ions incidents implantés. Ce code a été très utilisé dans le cadre de ce travail afin d’estimer notamment l’épaisseur altérée sous irradiation correspondant au parcours de l’ion incident en fonction de son énergie. Il aussi permet de simuler la trajectoire d’un ion dans un solide ainsi que celle des atomes de recul. Une brève description du principe de fonctionnement de ce programme développé par Ziegler et Biersack [32] est proposée

Ci dessous [22].

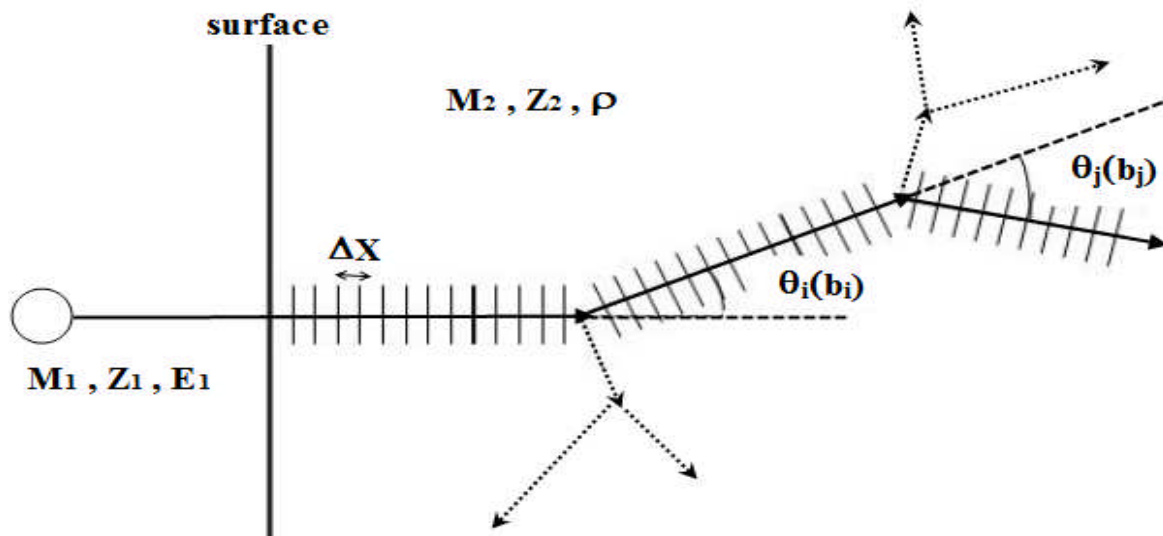


Figure III-2 : Représentation schématique du principe de fonctionnement du programme TRIM [33].

Le projectile est initialement défini par sa masse M_1 , la charge de son noyau Z_1 et son énergie cinétique E_1 , le matériau cible étant quant à lui caractérisé par les atomes le constituant (M_2, Z_2) et sa densité volumique (ρ_2), sans considération de sa structure cristalline (la figure III-2).

Le lieu d’une collision entre l’ion projectile et un atome de la cible est défini aléatoirement à partir de la section efficace totale de collision (σ) et de la densité du matériau. Schématiquement, le tirage d’un nombre aléatoire (A) permet de réaliser la probabilité d’une collision sur un pas Δx du parcours projeté, à partir de la connaissance du libre parcours moyen $\lambda = 1/\sigma\rho$ de l’ion dans le solide, tel que $A \leq \Delta x / \lambda$, avec A tiré de façon uniforme entre 0 et 1, implique qu’une collision a lieu sur l’intervalle de parcours Δx .

L’angle de diffusion du projectile et l’énergie transférée lors d’une collision est déterminé par tirage aléatoire d’un paramètre d’impact b , connaissant les sections efficaces différentielles de collisions en angle ($d\sigma/d\theta$) et en énergie transférée ($d\sigma/dT$).

Un atome de recul mis en mouvement lors d'une collision avec l'ion projectile devient à son tour un projectile et la même procédure est répétée, ainsi que pour les atomes de recul d'ordre supérieur impliqués dans une cascade de collision. Les sections efficaces de collision utilisées dans le programme TRIM sont issues du calcul à partir de potentiels d'interactions écrantés de type ZBL {Équations (II-48 et II-49) chapitre II}.

Les différentes situations pouvant être rencontrées après une collision sont les suivantes, avec E_1 l'énergie du projectile (ion ou atome) avant la collision, E_2 l'énergie transférée à un atome lors d'une collision, E_1' l'énergie du projectile après la collision, E_d l'énergie nécessaire au déplacement d'un atome :

-Si $E_2 < E_d$, l'atome cible n'est pas déplacé, le projectile perd l'énergie E_2

-Si $E_2 > E_d$, l'atome cible est déplacé lors de la collision :

-Si $E_2' = E_2 - E_d < E_d$ l'atome déplacé retourne à sa position initiale.

- Si $E_2' > E_d$, l'atome est mis en mouvement dans le solide.

-Si $E_2' > E_d$ et $E_1' < E_d$, le projectile est arrêté (*interstitiel*), et il y a dissipation d'énergie sous forme de phonons.

Enfin, une énergie E_F est définie telle que tout atome ou ion, dont l'énergie est inférieure à E_F , est considéré comme stoppé.

Entre chaque collision, il est tenu compte de la perte d'énergie de l'ion ou de l'atome induite par le pouvoir d'arrêt électronique ($S_e(E)$) tabulé par le programme SRIM et les sections efficaces de collision utilisées sont calculées à partir d'un potentiel d'interaction coulombien écranté par la fonction d'écran « universelle » ZBL {Équations (II-48 et II-49) chapitre II}.

Ce programme permet de calculer différents paramètres liés à l'implantation d'ions dans une cible, entre autres:

– la distribution spatiale des ions implantés (profondeur moyenne, dispersion, distribution latérale);

– les distributions des pertes d'énergies électronique et nucléaire en fonction de la profondeur (ce sont les distributions moyennes pour un ion, elles sont exprimées en eV/Å);

– la distribution des lacunes (atomes déplacés) calculée à partir du modèle de Kinchin-Pease modifié [34].

Cependant, il existe certaines limitations à ce programme dont il faut tenir compte:

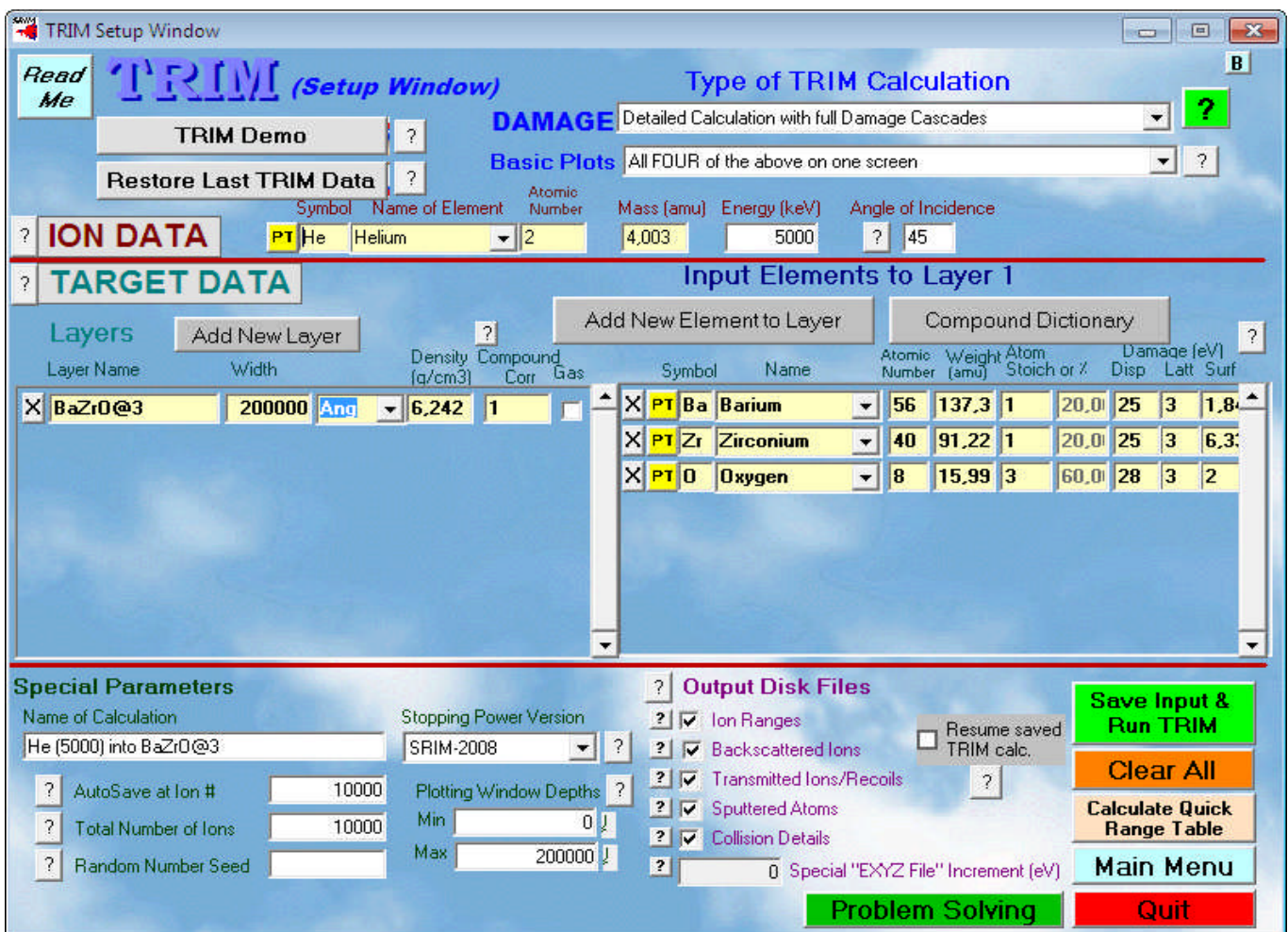
-Le matériau est supposé isotrope.

-il ne prend pas en compte tous les effets de recombinaison qui dépendent essentiellement des propriétés de la cible.

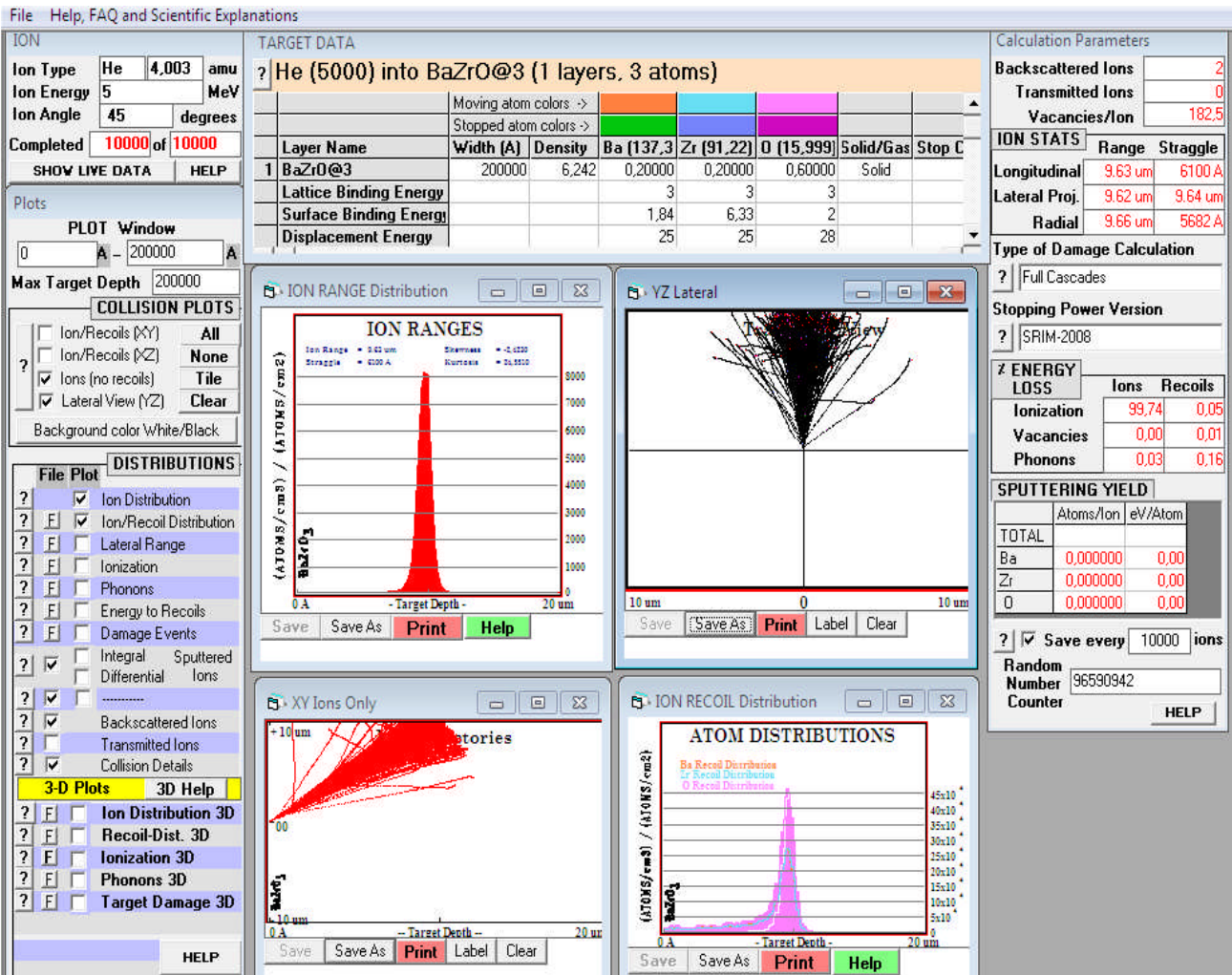
- la cible ne garde aucun "effet mémoire" d'une particule sur l'autre : ainsi, la distribution de défauts et le déplacement des atomes de recul ne tiennent pas compte des précédents défauts calculés, ce qui ne permet pas de déterminer un taux de diffusion d'une couche à l'autre; le calcul ne tient pas compte d'éventuels effets chimiques qui peuvent devenir importants lorsque l'énergie de l'ion incident est de l'ordre de l'électron volt en fin de parcours; la simulation ne tient pas compte non plus des effets liés à l'élévation de température due à l'irradiation.

- ce programme est mieux adapté à des cibles massives qu'à des milieux stratifiés: un nombre limité de couches de composition différentes peuvent être représentées à la fois (jusqu'à 20 couches pour SRIM 2000) [18]. L'interface de programme est présentée sur les deux figures III-3

(a) avant le lancement du calcul, (b) après le lancement du calcul.



(a)



(b)

Figure III-3 : l'interface de SRIM2008 avant le lancement de calcul (a). L'interface de SRIM2008 après le lancement de calcul (b).

III.5.2 .Caractéristiques générales des implantations :

L'objectif de cette étude étant de voir les désordres créés dans les matériaux pérovskites la cible. Par l'éradication (Th, He) (projectiles) nous avons choisi les caractéristiques d'implantation suivantes:

– énergie des ions: énergie comprise entre 50 KeV et 6000 KeV.

- La profondeur d'arrêt des ions est fonction de la composition de la cible mais surtout de l'énergie et de la nature des ions incidents. ($1 < R_p < 20$) μm .

– nature des ions (projectiles): les projectiles utilisés pour cette étude sont des l'hélium He et le Thorium (Th).

Ainsi, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la concentration de défauts de types [lacunes + interstitiels] créés par implantation.

En effet, le logiciel SRIM définit les défauts de la sorte:

- les déplacements, dans lesquels sont comptabilisées les lacunes et les collisions de remplacement;
- les lacunes, dans lesquelles sont comptabilisés les interstitiels et les atomes quittant

Le volume de la cible (i.e. les atomes pulvérisés).

Il est important de noter ici que nous voulons comptabiliser les collisions susceptibles de générer un déplacement créant une lacune ou un interstitiel. Nous ne tiendrons donc pas compte des collisions de remplacement qui sont définies par le logiciel SRIM comme étant les atomes qui, lors d'une collision, viennent combler une lacune (ce sont des atomes qui sont identiques à ceux de la cible et qui proviennent d'un déplacement du à une précédente collision; ils possèdent une énergie inférieure à l'énergie de déplacement (dite énergie finale) ce qui les contraint à s'arrêter).

Par ailleurs, nous ne comptabiliserons pas les interstitiels puisqu'ils sont déjà compris dans le terme "lacunes".

Nous considèrerons donc par la suite dans le terme générique "défauts" : les lacunes telles que définies par SRIM, c'est-à-dire les atomes interstitiels et les atomes ayant quitté le volume de la cible (laissant place à une lacune).

De plus, les limitations du logiciel de simulation apparaissent ici plus importantes: il est difficile d'avoir une valeur exacte de la concentration de défauts lorsque la simulation ne garde pas la mémoire des précédents défauts, ni lorsque le matériau cible est supposé cristallin, ni lorsque l'on ne tient pas compte de l'élévation de température et donc de la diffusion sous irradiation.

Pour nos simulations nous avons utilisé le logiciel SRIM (Stopping Range Ions Matter) est un logiciel qui suit le programme standard TRIM.

III.5.3. Le code TRIM :

Le programme Transport of Ions In Matter (TRIM), inclus dans le logiciel ((SRIM) Stopping and Range of Ions in Matter).

Dans ce programme standard TRIM, l'énergie transférée a un atome-cible est analysée pour donner les résultats suivants :

- L'ionisation induite par les atomes repoussés.

-le nombre de lacunes et d'interstitiels crée suite à une cascade de collisions.

-le nombre de collisions transférant des énergies inférieures à E_d (énergie de déplacement) qui produisent des phonons.

-Le code TRIM couple deux méthodes : celle de Kinchin-Pease modifiée pour les calculs locaux, et celle de la cascade de collisions (suivi des atomes individuels recules jusqu'à ce que leur énergie devienne inférieure à E_d). Cette dernière donne directement la distribution spatiale des défauts [25].

Nous donnons ici de façon très schématique le principe global de raisonnement.

Soit Z_1 le numéro atomique de l'ion, et Z_2 celui de l'atome-cible. E_1 et E_2 , sont les énergies des deux particules après la collision.

Si $E_2 > E_d$, l'atome bousculé a assez d'énergie pour quitter son site : c'est le déplacement. Si, en plus, $E_1 > E_d$, l'ion incident quitte également le site. L'atome-cible devient à son tour une particule incidente, d'énergie égale à E_2 moins son énergie de liaison cristalline.

En cas de déplacement de l'atome, mais si $E_1 < E_d$, deux cas de figure peuvent se présenter :

(1) $Z_1 = Z_2$ l'ion incident reste sur le site, c'est une collision de remplacement.

(2) $Z_1 \neq Z_2$ l'ion devient substitutionnel (et électriquement nul).

Si $E_2 < E_d$ l'atome éjecté n'aura pas assez d'énergie et il retournera alors à son site en créant des phonons.

Si, de plus, $E_1 < E_d$, l'ion devient un interstitiel tout en produisant également des phonons, ce qui chauffe le matériau.

III.6. La distribution précise des produits de la réaction de Thorium (Th) dans le Zirconate de baryum ($BaZrO_3$) à l'aide du logiciel SRIM :

Etant donné que la concentration en (Th) n'est a priori pas un paramètre avec lequel on peut augmenter l'efficacité des neutrons, voyons maintenant comment distribuent-ils leurs énergies au sein des cellules à l'aide du logiciel SRIM :

Ce logiciel permet de calculer le pouvoir d'arrêt des différents ions dans différents matériaux ou tissus et de simuler la trajectoire de ces ions.

La séquence de collisions nucléaires qui dévie l'ion de sa trajectoire initiale est un processus Stochastique.

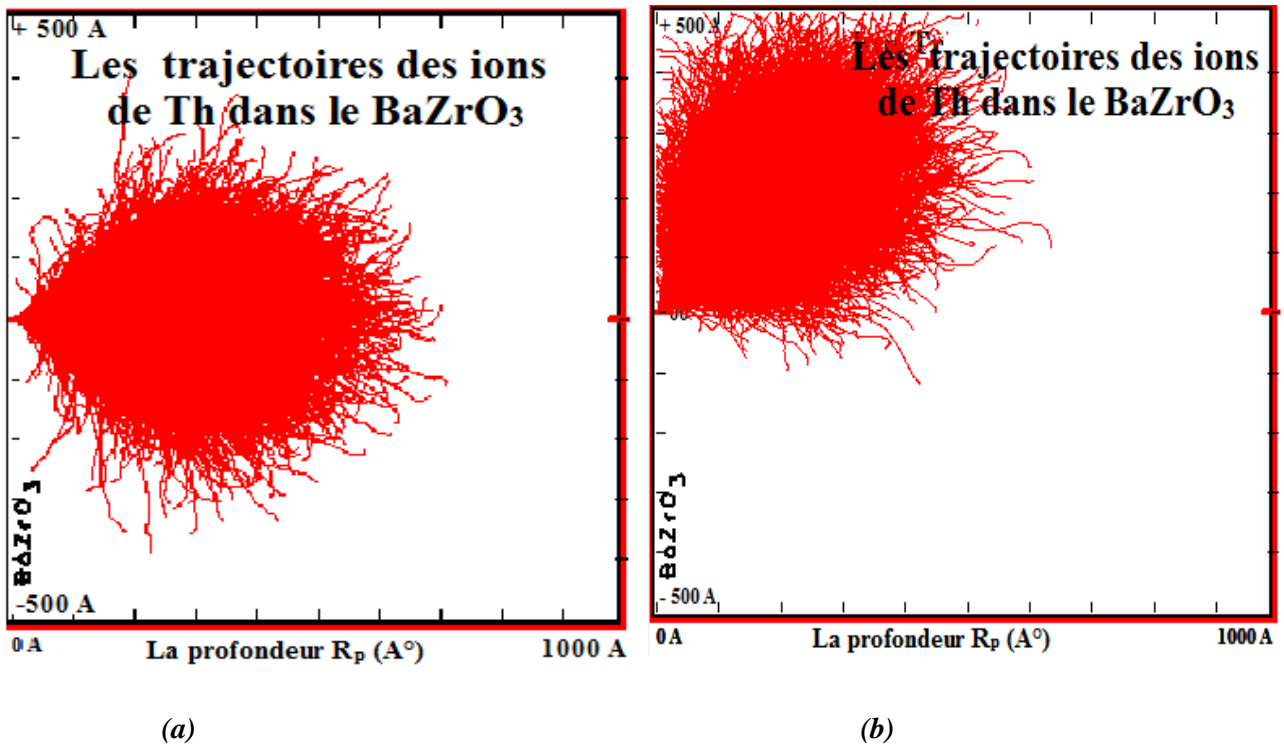


Figure III.4 : Trajectoires des ions de Thorium dans le Zirconate de baryum. (BaZrO₃) pour une énergie $E=150$ KeV et un angle d'incidence : a)- $\alpha=0^\circ$, b)- $\alpha=45^\circ$ Calculé par SRIM 2008.

On peut voir ci-dessus l'inclinaison des trajectoires des ions de Thorium dans le Zirconate de baryum (BaZrO₃) (la figure III-4-b).

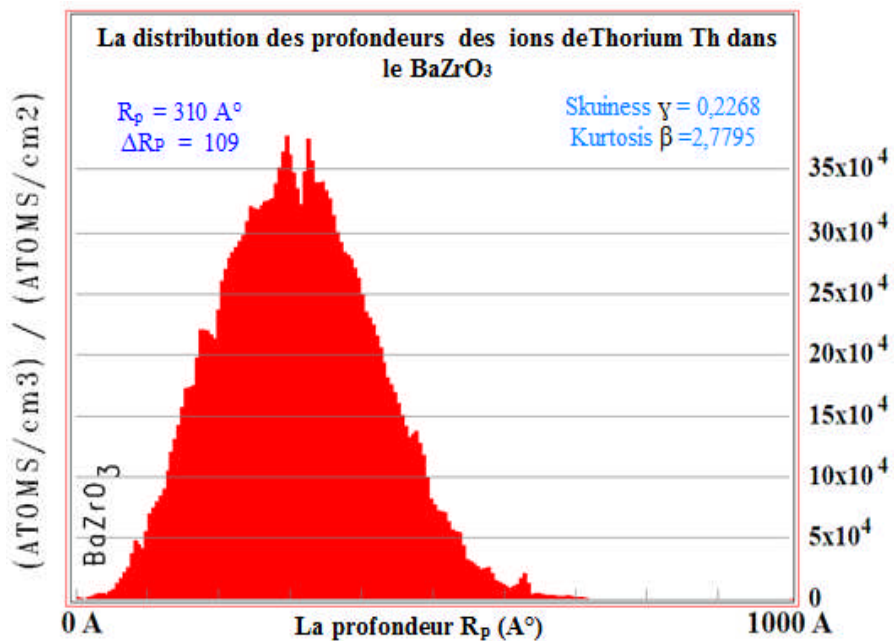


Figure III.5 : Distribution des profondeurs moyennes des Ions de Thorium Th dans le Zirconate de baryum (BaZrO₃) ($R_p=310 \text{ A}^\circ$) pour une énergie=150 KeV et un angle d'incidence $\alpha=0^\circ$, calculé par SRIM 2008.

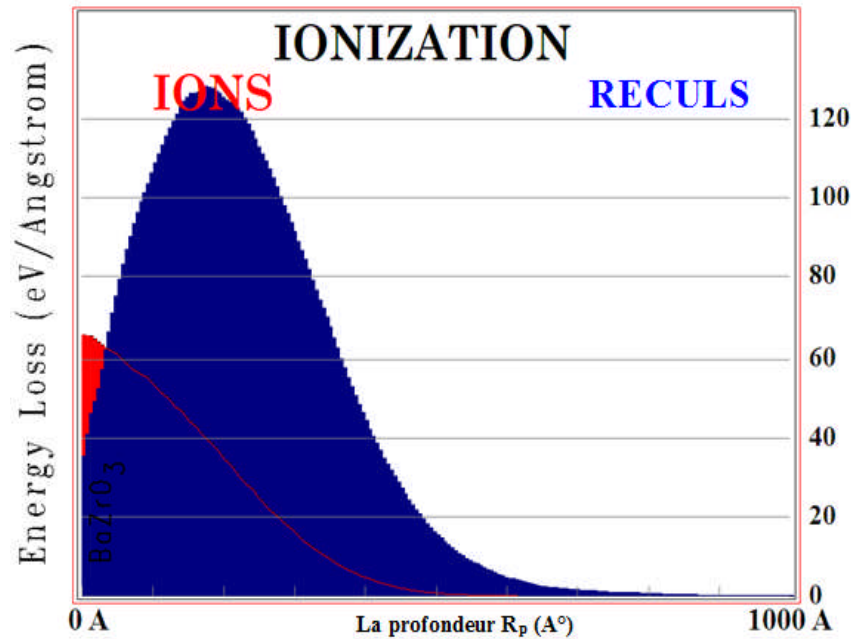


Figure III.6 : Ionisation des ions de Thorium Th dans le Zirconate de baryum ($BaZrO_3$) pour une énergie $E = 150\text{KeV}$ et un angle d'incidence $\alpha = 0^\circ$ Calculé par SRIM 2008.

III.6.1. Distribution des défauts :

Seules les collisions nucléaires sont responsables de la création de défauts, soit à la suite des chocs primaires avec l'ion incident, soit à la suite des chocs secondaires avec un atome de la cible en mouvement issue d'un choc primaire ou secondaire.

Les défauts créés par l'implantation ionique sont des défauts ponctuels. En effet, il ne s'agit que de perturbations locales au niveau atomique.

Les défauts majoritairement créés sont des paires de Fränkel (couple interstitiel+lacune).

De nombreuses paires de Fränkel sont immédiatement annihilées (interstitiel voisin d'une lacune), la structure cristallographique n'est pas totalement détruite.

Après l'implantation ionique toutefois, de nombreux défauts subsistent.

Le nombre de défauts dépend de la vitesse de création des défauts (dose implantée, intensité du faisceau, profondeur de pénétration) et de la vitesse d'annihilation (donc de diffusion) des paires de Fränkel dans le matériau, les atomes de projectile de petite taille vont diffuser facilement dans le matériau, exemple la figure -III-7 montre les différentes types des défauts créés par les ions de thorium Th de la cible du zirconite de baryum $BaZrO_3$.

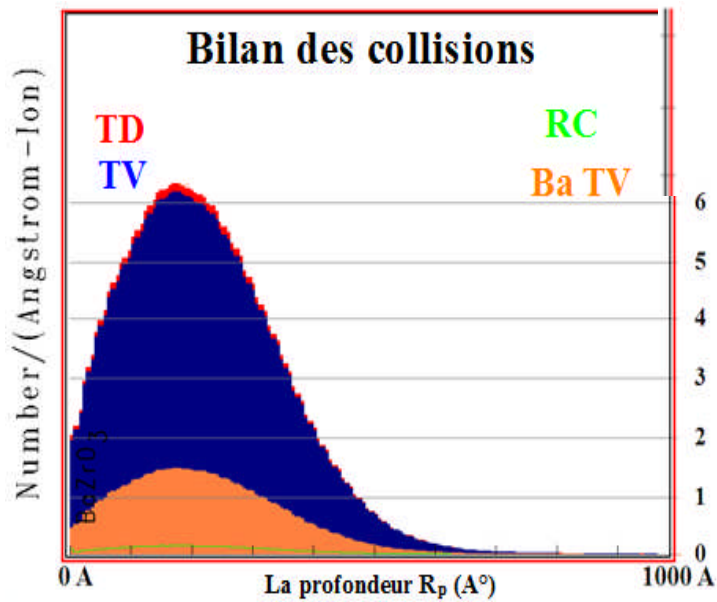


Figure III-7 : Distribution des différents événements dans la cascade de collision au niveau de la cible ($BaZrO_3$) en fonction de la profondeur (en rouge Le nombre total des atomes de la cible déplacé , en bleu Le nombre total de lacunes créées ; en vert Le nombre de remplacement ; en orange le nombres des lacunes produites par le Ba (Ba TV)) les ions de Thorium Th sur la cible $BaZrO_3$ Calculé par SRIM 2008.

Références:

- [1] Cheick Oumar Thiam. T.H.D .physique corpusculaire .université blaise pascal (dosimétrie en radiothérapie et curiethérapie par simulation Monte-Carlo gâte sur grille informatique) 12 octobre 2007.
- [2] J.Lindhart. Scharff and H.E.Schiott, Mat. Fys. Medd. Kgl. Dan. Vid. Selsk. 33, N°14 (1963).
- [3] H.E. Schiott. Mat. Fys. Medd. Kgl. Dan. Vid. Selsk. 35, N°14 (1966).
- [4] H. E. Schiott, Can. J. Phys. 46, 449 (1968).
- [5] J. B. Sanders, Can. J. Phys. 46,455 (1968).
- [6] J.Biersack, proc .SPIE. Int. Sco. Eng (USA), vol 2775, page 585-93 (1996).
- [7] K. B. Winterbon, P. Sigmund and J. B. Sanders, Mat. Fys. Medd. Kgl. Dan. Vid. Selsk. 37, N°14 (1970).
- [8] D. K. Brice, « Ion Implantation Range and Energy Deposition Distributions, vol 1, High Energies », Plenum Press, New York (1975).
- [9] Mazurier J. (1999) Adaptation du code MC PENELOPE pour la métrologie de la dose absorbée : caractérisation des faisceaux de photons X et calcul de facteurs de correction de dosimètres de référence, Thèse, Université Paul Sabatier.
- [10] E. J. Janse van Rensburg and G. M. Torrie, Estimation of multidimensional integrals: is Monte Carlo the best method?, Journal of Physics A: Mathematical and General, 26, 943-953 (1993).
- [11] A. R. Kansal and S. Torquato, Prediction of trapping rates in mixtures of partially absorbing spheres, Journal of Chemical Physics, 116, 10589 (2002).
- [12] H. Gould and J. Tobochnik, An Introduction to Computer Simulation Methods, Part 2, Chaps 10-12, 14, 15, Addison Wesley, Reading, (1988).
- [13] D.W. Hermann, Computer Simulation Methods, 2nd edn., Chap 4, Springer-Verlag, Berlin, 1990
- [14] K. Binder and D. W. Hermann, Monte Carlo Simulation in Statistical Physics, An Introduction (Berlin, Springer-Verlag, 1988).
- [15] E. E. Lewis and W. F. Miller, Computational Methods of Neutron Transport, Chap 7, American Nuclear Society, La Grange Park, IL (1993).
- [16] J .Mazurier .M.Terrissol de Monte Carlo. Support de cours du Master RIM DE TOULOUSE III.2009.

- [17] See W. H. Dennis, Metallurgy of the Ferrous Metals (1963) and Foundations of Iron and Steel Metallurgy (1967).
- [18] Harry B. les électrons et la liaison chimiques, Gray Clumbia university.
- [19] Day and R. F. Tylecote, the Industrial Revolution in Metals (Institute of Materials 1991).
- [20] H. Ryssel, G. Prinke, K. Habegger, K. Hoffmann, K. Müller, and R. Henkelmann, Range Parameters of Boron Implanted into Silicon,"Appl.Phys.A, vol. 24, pp. 39-43, 1981.
- [21] Nordlund, <http://www.helsinki.fi/~knordlun>
- [22] M.T. Robinson, Ian M. Torrens, Physical Review B, 9(12),p. 5008, 1974
- [23] J.P. Biersack, L.G. Haggmark, Nuclear Instruments and Methods, 174-257, 1980.
- [24] <http://www.srim.org>
- [25] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, "In the Stopping and Range of Ions in Matter, volume 1", Pergamon, New York, 1985
- [26] W. Heiland, "Interaction of low-energy ions, atoms and molecules with surfaces", dans Interactions of charged particles with solids and surfaces, publié par A. Gras-Marti, H.M. Urbassek, N.R. Arista et al. (Plenum Press, New York and London, 1991), Vol. 271, pp.718.
- [27] W. Eckstein, Computer simulation of ion-solid interactions (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg and New York, 1991).
- [28] W.L. Morgan, "Universal resputtering curve", Appl. Phys. Lett. 55 (2), 106-108 (1989).
- [29] G. Betz, K. Wien, "Energy and angular distributions of sputtered particles", International J. Mass Spectrom. and Ion Processes 140, 1-110 (1994).
- [30] Robinson M. T., Phys. Rev. B 40 (1989) 10717 ; Nucl. Instr. Methods B 67 (1992) 376; Rad. Effects, sous presses : La version 13a du programme MARLOWE est disponible au Radiation Shielding Information Center, Oak Ridge National Laboratory, P-O- Box 2008, Oak Ridge. Tennessee 37831-6732, U-S-A.
- [31] HALLES Ladjel. Mémoire de Magister en ph.USTO.ORAN. (Modélisation de l'implantation Ionique dans les Matériaux pérovskites (SrTiO₃ ,CaTiO₃)par la Théorie de transport).2005.

[32] Clarke, H. T.; Dreger, E. E. *Organic Syntheses* Vol.1, p.304 (1941).

[33] Fabien .HARANGER. Thèse de Doctorat l'université de CAEN (Etude de la pulvérisation du dioxyde d'uranium induite par des ions lourds multichargés de basse et très basse énergie cinétique ; effet de la charge du projectile) .19 Décembre 2003

[34] H. R. Schubert, *History of the British Iron and Steel Industry ... to 1775 AD* (Routledge, London, 1957).



Chapitre : 4

Résultats

et discussion

*«Le commencement de toutes les sciences, c'est
l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont ».*

Aristote

IV.1. Introduction :

Ce chapitre regroupe tous les résultats de simulation de la double irradiation dans les matériaux pérovskites par des particules alpha et des noyaux de thorium.

Ces calculs sont réalisés à l'aide du code de calcul TRIM dans sa version SRIM 2008. Les faisceaux ioniques sont des noyaux d'hélium très énergétique (MeV) et des noyaux de thorium (KeV), les cibles sont des matériaux pérovskites BaZrO₃, CaTiO₃ et du plomb Pb, ils sont décrits au *tableau VI-1*:

Les paramètres de calculs sont comme suit :

- Le flux de particules « ou dose de bombardement » est égal à **10000** particules.

Les projectiles sont d'une part : l'hélium « **les Particules alpha (α)** ${}^4_2\text{He}$ » d'énergies

Variables entre **1 MeV** et **6 MeV**, d'autre part : les noyaux de **reculs** de « **Thorium** ${}^{234}_{90}\text{Th}$ » , d'énergie variable entre **50 KeV** et **150 KeV**.

L'incidence est prise pour la première partie « **incidence normal** », puis dans une deuxième étude « **l'incidence est variable** ».

- Les cibles sont : des oxydes (**Pérovskite**) de type **BaZrO₃**, **CaTiO₃** et le Plomb **Pb**.

Cibles	Elément de cible	Z ₂	Rayon atomique (Å) [1]	M ₂ (amu) [2]	Stochastique	Energie (eV) [2]			Densité atomique (g/cm ³)	Largeur (Ang) (Å)	
						E _d ⁷	E _L ⁸	E _s ⁹		Th	He
BaZrO ₃	Ba	56	2,53	137,3	0,2	25	3	1,84	6,242	10 ³	20. 10 ⁴
	Zr	40	2,06	91,22	0,2	25	3	6,33			
	O	8	0,48	15,99	0,6	28	3	2			
CaTiO ₃	Ca	20	1,94	40,08	0,2	25	3	1,82	4,05		
Pb	Pb	82	1,54	207,19	1	25	3	2,03	11,3437		

Tableau IV-1 : Détail des propriétés chimiques et physiques des échantillons.

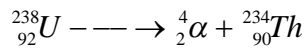
⁷ E_d Energie de déplacement (Displacement Energy)

⁷ E_l Energie de liaison de réseau (Lattice Binding Energy)

⁸ E_s Energie de liaison de la surface (Surface Binding Energy)

IV.2. Description générale des résultats de la simulation de l'irradiation des particules alpha dans le BaZrO₃, CaTiO₃ et dans le Pb :

Dans la nature les actinides se désintègrent en particules alpha très énergétiques (énergie de désintégration comprise entre 4 à 9 MeV et des noyaux de recul entre 80 à 110 KeV), si on prend l'exemple de l'uranium 238, il se désintègre en particules alpha d'énergie de 4.2MeV et des noyaux de thorium d'énergie de l'ordre de 80KeV, suivant l'interaction nucléaire:



Et si on calcul le nombre de désintégration par seconde d'une quantité de $m_0=1$ gramme de l' U^{238} .

$$T_{1/2} \approx 4,5 \cdot 10^9 \text{ ans} \approx 0,14 \cdot 10^{18} \text{ s}$$

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \approx 4,95 \cdot 10^{-18}$$

1 gr d' U^{238} correspond à : $A_0 = \lambda N_0 = \lambda \frac{m_0}{M} N_A = \frac{1 \text{ g} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{238} \times 4,95 \cdot 10^{-18}$ désintégration par seconde

$\approx 0,125 \cdot 10^5$ dps, c'est-à-dire 12500 dps.

Si par exemple on prend 1000 ans on a $0,125 \cdot 10^5 \times 10^8 \approx 1,25 \cdot 10^{12}$ pour 1gr et si la quantité d' U^{238} est plus grande que 1gr et si le temps est plus long, la fluence ou la dose reçue par les pérovskites est encore plus grande.

Dans nos calculs (on a fixé la dose de particules incidentes à 10000 ions/cm²), mais on peut facilement normaliser nos résultats à $\varphi \approx 10^{17}$ ions d'He/cm² pour les comparer avec ceux de la

littérature [3] et d'autre part tester l'influence de la dose des particules incidentes sur ces matrices par exemple $\varphi = 100000$ ions/cm².

Les particules alpha et les noyaux de recul généralement des noyaux radioactifs, sont immobilisés dans les Synroc (ou roches synthétiques) ou par les Pérovskites (voir chapitre I).

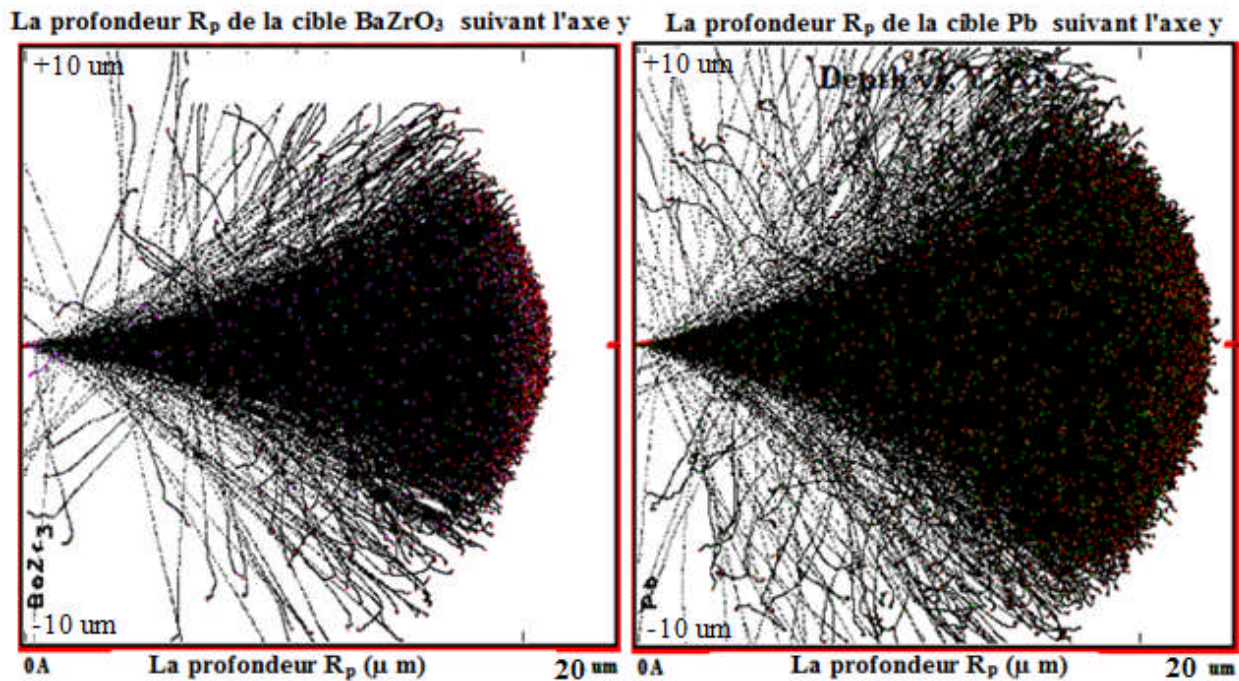
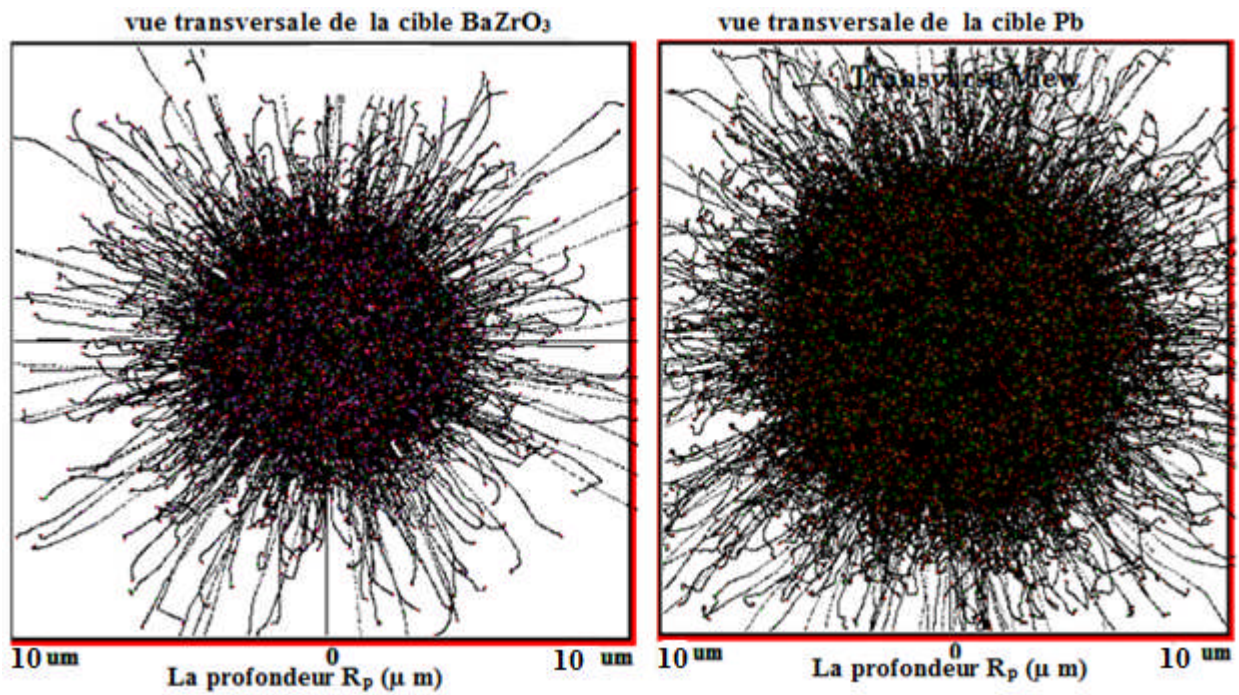
En général, dans les matériaux monoatomiques, et lorsqu'il s'agit d'un self bombardement le calcul est plus simple. Dans notre cas de calcul, les cibles sont des matériaux poly atomique (BaZrO₃, CaTiO₃), l'approche la plus simple pour traiter cette situation [4] consiste à considérer que pour un couple atome (de la cible) et un incident donné, la présence des atomes voisins n'influence pas à l'interaction, dans ce sens une correction est introduite dans le code de calcul SRIM2008 à la loi de Bragg par Ziegler et Manoyan pour prendre en compte les effets de liaisons [5].

Nous commençons ce chapitre par une description générale des résultats de simulation avec quelques profils de distribution (les parcours des projectiles, les ionisations, défauts, phonons,.....) qui accompagnent le bombardement ionique, puis nous traitons en premier lieu les effets dus aux bombardements par des particules alpha en profondeur des matériaux et en termine par le bombardement avec les noyaux de thorium avec des énergies dans le domaine de l'implantation ionique et on va étudier les différents mécanismes liés à ce bombardement. Enfin nous vérifions quelques résultats pour des doses déférents ($\varphi = 10000$ ions/cm² et $\varphi = 100000$ ions/cm²).

IV.2.a. Quelques vues de la cascade de collision :

Dans ce paragraphe, nous avons choisi l'énergie de bombardement à 6 MeV sous incidence normale à la surface du matériau, la cible est le BaZrO₃ et le plomb Pb. A travers les résultats qui suivent, nous voulons montrer une image approchée de tout ce qui se passe dans la cascade de collision.

Les *figures IV-1 et IV-2* montrent que cette cascade se situe à une profondeur de l'ordre de 17.8 μm , sous forme d'une poire pointue du coté de la surface et plus large vers la profondeur. Les premières constatations sont : qu'il y'a une différence dans les dispersions des parcours, dans le cas du Pb elle est plus large que dans le cas du BaZrO₃, nous reviendrons en détail sur ce phénomène dans le paragraphe « résultats et discussions ».

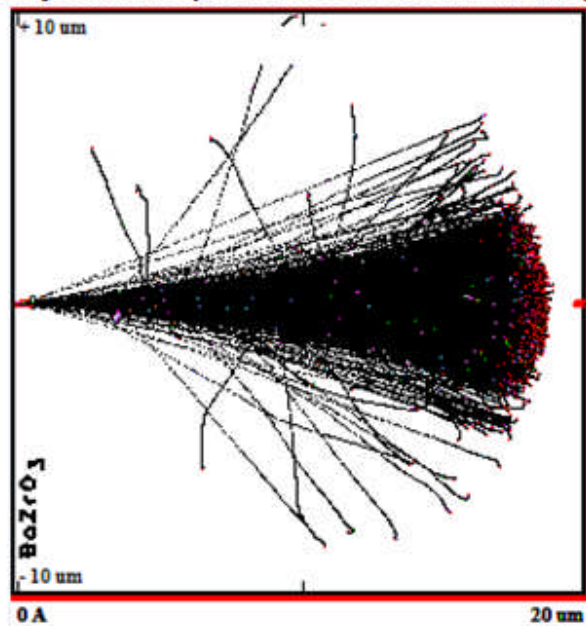


(a)

(b)

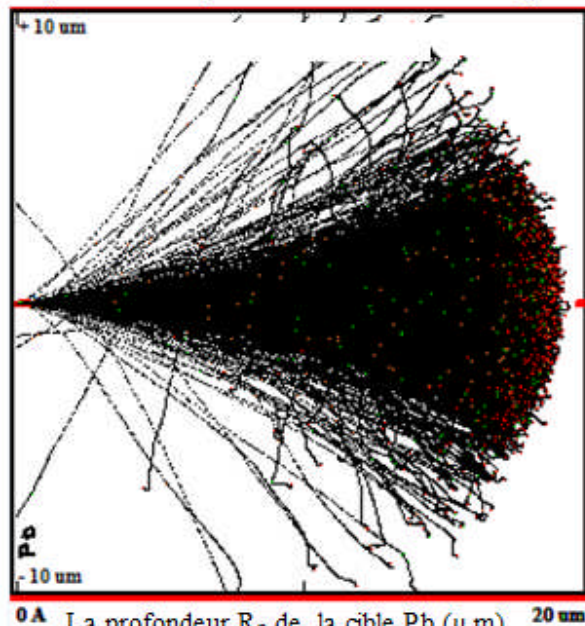
Figure IV-1 : Quelques vues de différents plans qui démontrent La cascade de collision en fonction de la profondeur pour une énergie de 6MeV pour le bombardement d'ion d'hélium dans le :(a) BaZrO₃, le (b) Pb pour une dose de $\varphi = 10^5$ ions/cm².

La profondeur R_p de la cible BaZrO₃ suivant l'axe y



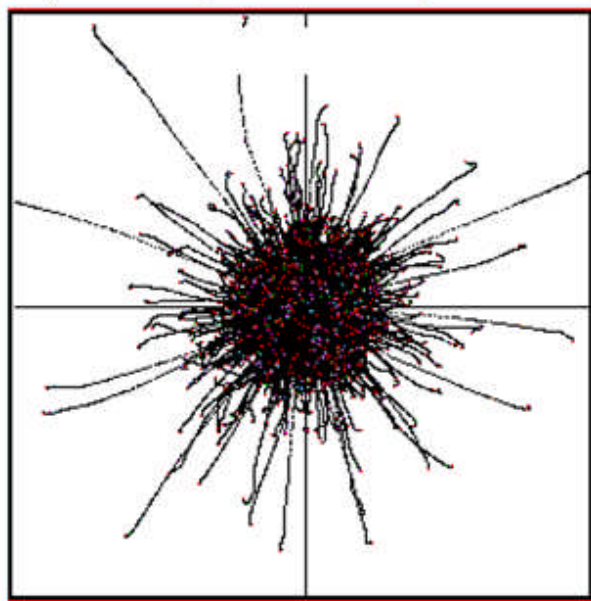
La profondeur R_p de la cible BaZrO₃ (μ m)

La profondeur R_p de la cible Pb suivant l'axe y



La profondeur R_p de la cible Pb (μ m)

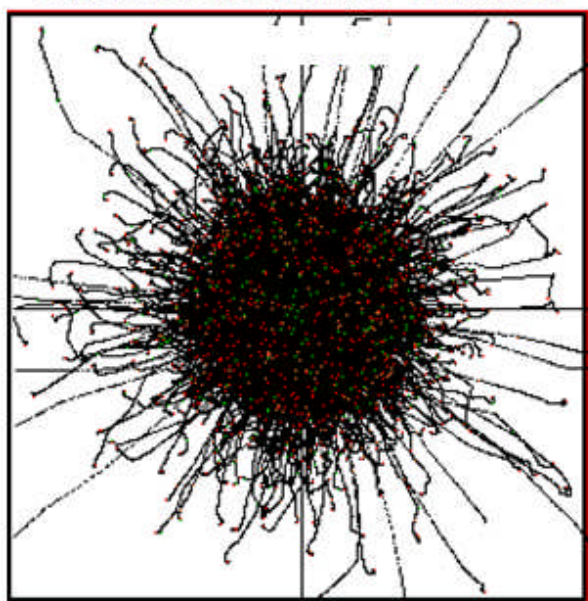
La profondeur R_p de la cible BaZrO₃ suivant l'axe x



La profondeur R_p de la cible BaZrO₃ (μ m)

(a)

La profondeur R_p de la cible Pb suivant l'axe x



La profondeur R_p de la cible Pb (μ m)

(b)

Figure IV -2: Quelques vues de différents plans qui démontrent La cascade de collision en fonction de la profondeur pour une énergie de 6 MeV pour le bombardement d'ion d'hélium dans le : (a) BaZrO₃, (b) Pb pour une dose de $\varphi = 10^4$ ions/cm².

IV.2.b. Profils de distribution des parcours d'He :

Les figures IV-3 représentent les profils de distribution qui ont une forme légèrement différente d'une gaussienne c'est-à-dire des distributions avec quatre moments qui sont le parcours moyen projeté ou pénétration R_p , la déviation standard ΔR_p qui représente l'écart type du pic, le Skewness γ qui est le coefficient de mesure l'asymétrie de la distribution, soit le positionnement du sommet de la courbe par rapport à R_p , le Kurtosis β qui mesure l'écrasement du pic ou l'extension de la queue de distribution en volume.

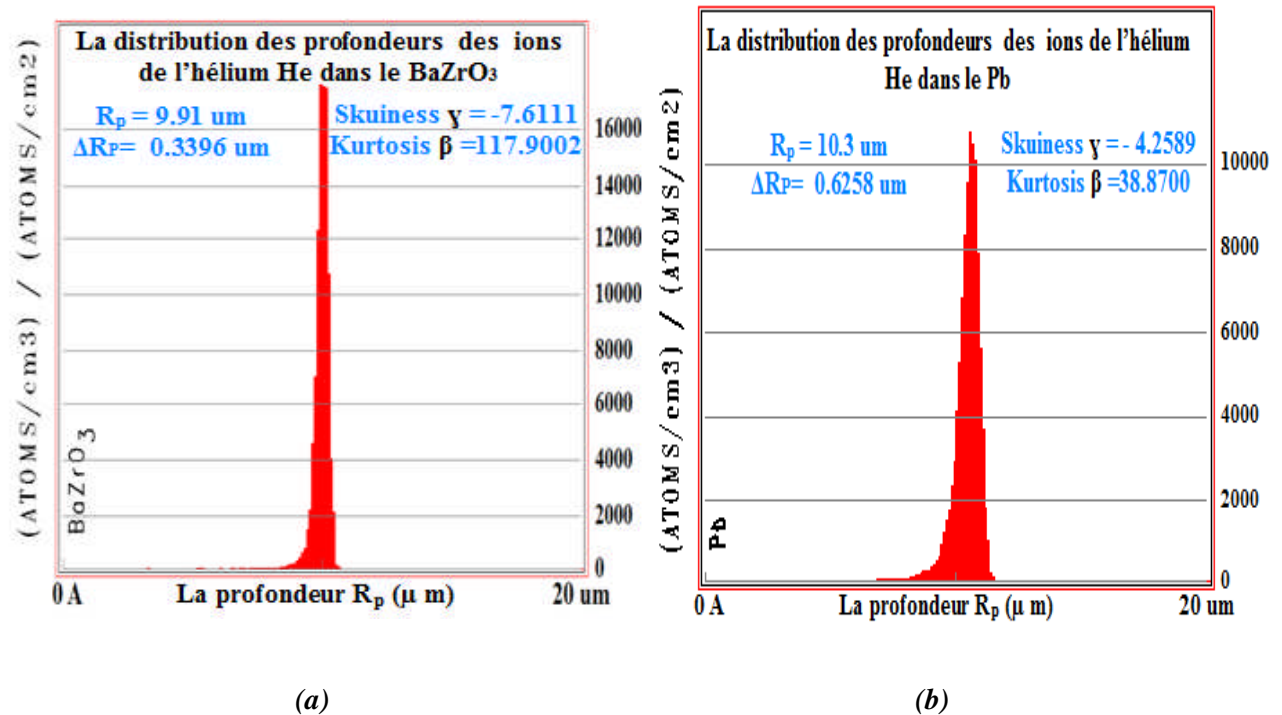


Figure IV -3: Distribution en profondeur des ions d'hélium pour une énergie de 4MeV

(a) dans le BaZrO₃, (b) dans le Pb.

IV.2.c. Perte d'énergie et création des désordres :

Comme nous l'avons cité dans le deuxième chapitre, les ions énergétiques pénétrant dans la matière perdent leurs énergies essentiellement par des chocs inélastiques qui conduisent à l'excitation ou l'ionisation du milieu traversé, et par les chocs élastiques avec les noyaux qui produisent des déplacements atomiques (création des défauts).

IV.2.c.1. Ionisation :

Les figures IV-4 montrent que les pertes d'énergie électronique ou les ionisations sont dues essentiellement aux chocs inélastiques des projectiles α avec les atomes cibles. La contribution des atomes de reculs de la cible à l'ionisation est négligeable. On peut calculer l'énergie dissipée sous forme d'ionisation (qui égale à l'énergie incidente \times par le taux d'ionisation) voir *tableau IV-4* on constate que l'ionisation dans BaZrO_3 est légèrement moins profonde que dans le Pb.

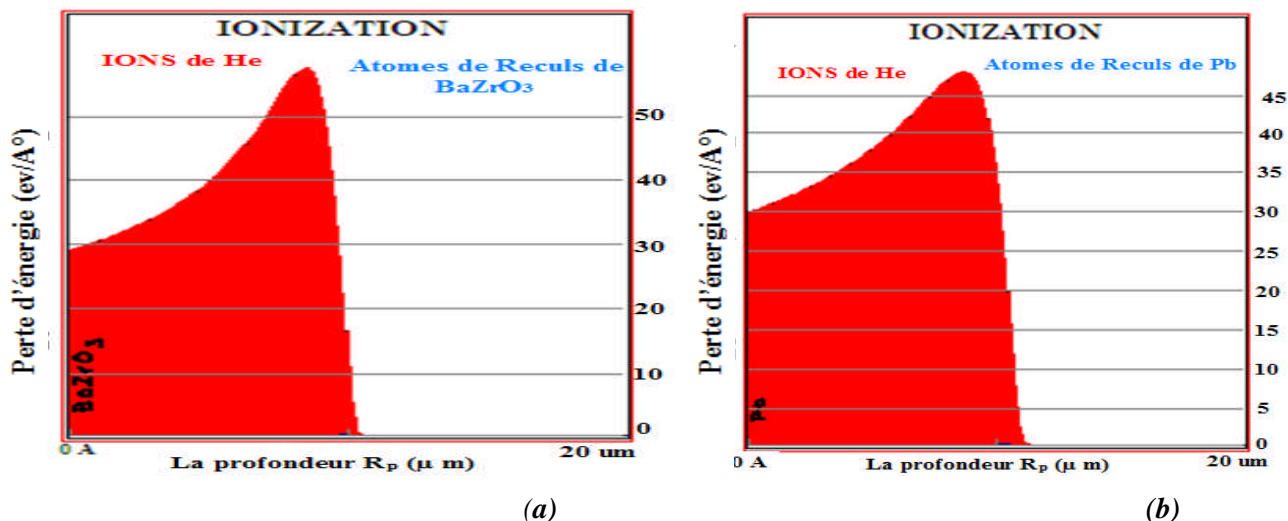


Figure IV -4 : Profil de perte d'énergie électronique pour une énergie de 4 MeV((en rouge : ions d'hélium, en bleu:(a) : atomes de recul BaZrO_3 , (b) : atomes de recul Pb).

IV.2.c.2. Les phonons :

Les atomes de recul créent beaucoup plus de phonons que les ions alpha et ceci est due aux rapports de masse entre les particules alpha et les atomes Ba, Zr, O et même dans le Pb, cette distribution de phonons est étroite dans BaZrO_3 que dans le Pb. on peut calculer l'énergie dissipée sous forme de phonons voir *tableau IV-4* avec, « énergie dissipée= taux de création de phonons \times énergie incidente ».

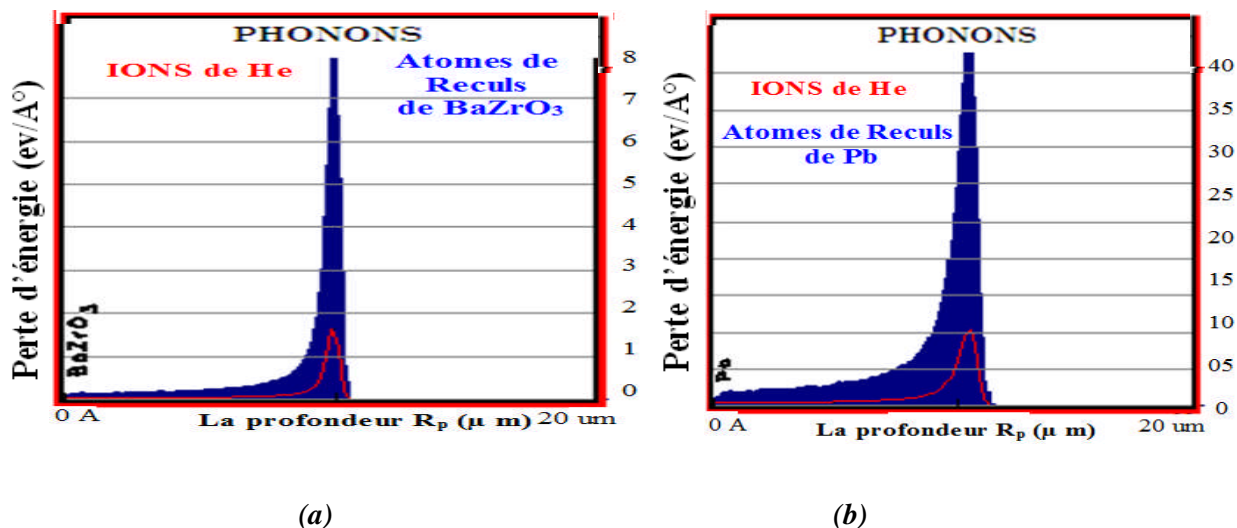


Figure IV - 5 : Profil de distribution des phonons pour une énergie de 4 MeV (en rouge : ions d'hélium, en bleu : (a) atomes de recul BaZrO_3 , (b) atomes de recul Pb))

IV.2.c.3. Profil de distribution des atomes :

Dans la cascade de collision tous les atomes sont en mouvement pendant un temps moyen de l'ordre de quelques dizaines de fs, les distributions des atomes au repos nous donne une idée sur les défauts créés suivant l'équation suivante (Déplacement= défauts + les atomes substitués) [4]. Il faut signaler que ces différents mécanismes se produisent en profondeurs de l'ordre de $R_p \approx 10 \mu\text{m}$ pour $E = 4\text{MeV}$. On remarque qu'on a beaucoup d'atomes de Pb en mouvement dans la cascade de collision que dans le BaZrO_3 .

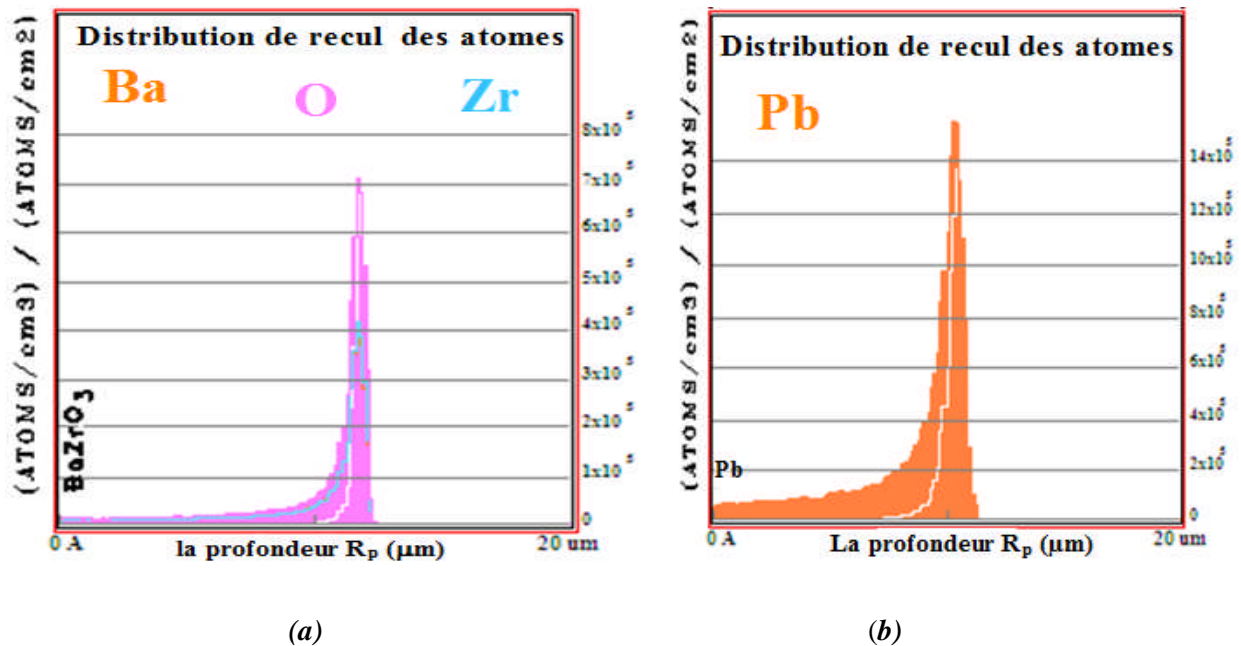


Figure IV -6 : Profil de Distribution de recul d'ion en fonction de la profondeur pour une énergie de 4MeV (en blanc : le recul d'ion, (a) : en orange ; le recul d'atome Ba, en bleu ; le recul d'atome Zr, en violet ; le recul d'atome O, (b) : en orange ; le recul d'atome Pb).

IV.2.c.4 Bilan des différents événements dans la cascade de collision :

Avant de commencer ce paragraphe on va définir quelques paramètres :

TD : Le nombre de déplacement total des atomes de la cible.

TV : Le nombre total de lacunes créées.

RC : Le nombre de remplacement (c'est les substitutions).

Il faut rappeler qu'on a l'équation suivante [4] : **TD= TV + RC**.

Les figures IV-6 donnent le bilan des différents événements (déplacement total, création de défauts et les remplacements), la différence entre les figures IV-6 a, b, et les figures IV-7 a et b, et d est que dans

chacune on montre les défauts créés par chaque élément de la cible dans la cascade, par exemple la figure IV-6 a, montre les défauts créés par l'oxygène de la cible, etc ...

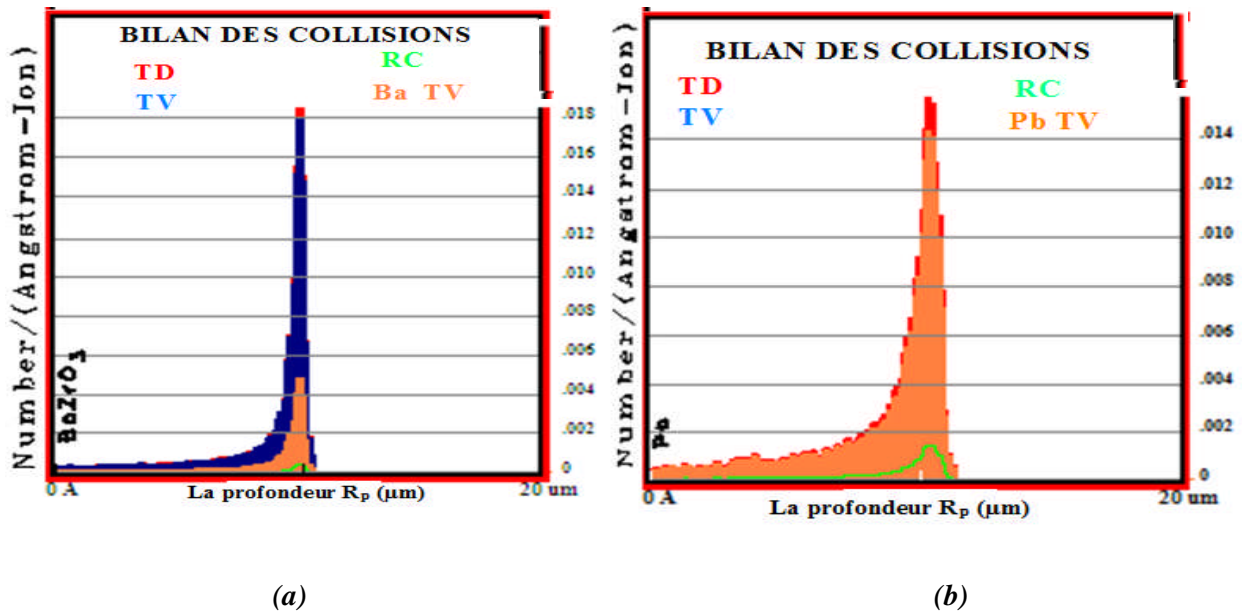


Figure IV -7: (a): Distribution des différents événements dans la cascade de collision au niveau de la cible (BaZrO_3) en fonction de la profondeur (en rouge Le nombre total des atomes de la cible déplacé, en bleu Le nombre total de lacunes créées; en vert Le nombre de remplacement; en orange le nombres des lacunes produites par le Ba (Ba TV)).

(b): Distribution des différents événements dans la cascade de collision au niveau de la cible (Pb) en fonction de la profondeur (en rouge Le nombre total des atomes de la cible déplacé (TD), en bleu Le nombre total de lacunes créées (TV); en vert Le nombre de remplacement (RC); en orange le nombres des lacunes produites par le Pb (Pb TV)).

Pour $E=4\text{Mev}$.

IV.3. Résultats et discussions du bombardement avec les ions d'hélium:

IV.3.1. Distribution des parcours :

Le nombre des particules alpha est de 10000, et l'énergie varie de 1MeV jusqu'à 6MeV. Les pénétrations des particules α varient de 2,06 à 17,8 μm et 2,30 à 17,7 μm respectivement dans le BaZrO_3 d'une densité volumique ρ égale à 6,242 g/cm^3 et dans le Pb ($\rho=11,3437\text{g/cm}^3$), voir *Tableau IV-2* et *figure IV-9*.

Energie (MeV)	Pénétration (1 ^{er} moment de distribution) R_p (μm)			Déviation standard (2 ^{ème} moment de distribution) Δ R_p (μm)			Skewness (3 ^{ème} moment de distribution) γ			Kurtosis (4 ^{ème} moment de distribution) β		
	BaZrO ₃	CaTiO ₃	Pb	BaZrO ₃	CaTiO ₃	Pb	BaZrO ₃	CaTiO ₃	Pb	BaZrO ₃	CaTiO ₃	Pb
1	2,06	2,26	2,3	0,1842	0,1355	0,3493	-2,6250	-3,4399	-1,5774	17,4792	34,597	7,2027
1,5	3,02	3,26	3,38	0,1998	0,1448	0,4034	-2,9511	-4,0768	-2,075	23,3302	43,006	10,999
2	4,12	4,39	4,57	0,2212	0,1575	0,4331	-3,6521	-4,8024	-2,5579	30,3785	43,8279	16,587
2,5	5,36	5,66	5,85	0,2374	0,1570	0,4734	-5,1895	-8,0525	-2,7330	71,0711	93,3107	18,4432
3	6,74	7,07	7,24	0,2564	0,2010	0,5441	-6,4135	-6,3981	-3,572	112,4553	139,8561	27,6032
3,5	8,26	8,62	8,74	0,3009	0,2041	0,5670	-6,7952	-8,0761	-3,7096	96,3429	92,9801	30,4053
4	9,91	10,3	10,3	0,3396	0,2487	0,6258	-7,6111	-10,6096	-4,2589	117,9002	224,0012	38,87
4,5	11,7	12,1	12,	0,3582	0,2135	0,6897	-8,2383	-5,1324	-5,2884	153,1052	82,2069	56,3275
5	13,6	14,09	13,85	0,4199	0,2420	0,7139	-9,0492	-6,4353	-4,9402	154,4327	116,8604	50,8304
5,5	15,6	16,1	15,74	0,4382	0,3047	0,7980	-7,6586	-16,938	-6,4025	109,3927	716,1733	79,2054
6	17,8	18,3	17,7	0,5078	0,3073	0,8420	-12,1283	-14,2870	-5,1211	261,2723	504,984	49,656

Tableau VI-2: Statistique des quatre premiers moments physiques (R_p , ΔR_p , γ et β) lors de l'implantation ionique dans le BaZrO₃ et dans le plomb Pb par des ions d'Hélium à des énergies variant entre 1MeV jusqu'à 6MeV « SRIM2008 ».

Les pénétrations dans BaZrO_3 sont relativement faibles et croient avec l'énergie de l'ion incident [6], et sont comparables avec le cas d'une cible de Pb (Voir *Figure IV-9*), la seule différence c'est le « Stragglings » c'est à dire la dispersion du parcours moyenne ou déviation standard qui est supérieur dans le cas du Pb que le BaZrO_3 et CaTiO_3 voir *figure IV-3* et le *tableau IV-2* et la *figure IV-8*.

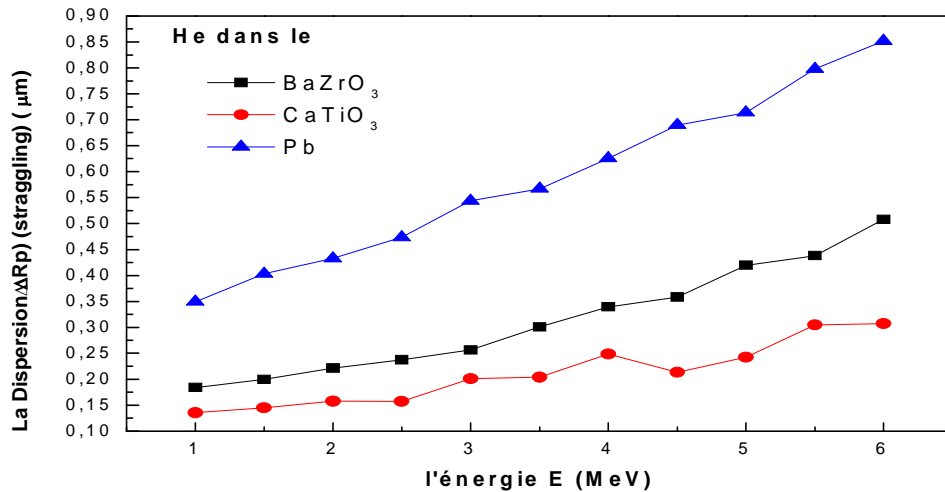


Figure IV -8 : La variation de la déviation standard ΔR_p en fonction de l'énergie dans le BaZrO_3 , CaTiO_3 et le Pb .

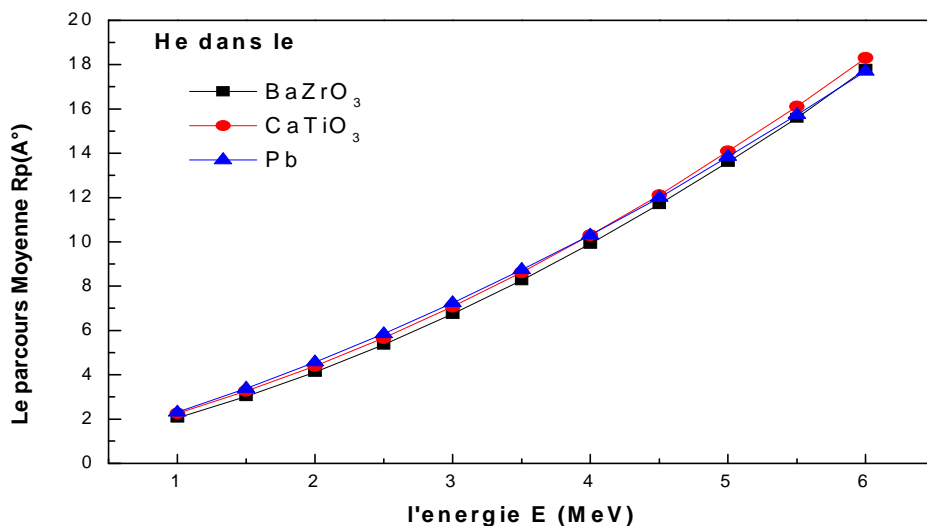


Figure IV -9 : Les profils de distribution des pénétrations des ions d'Hélium en fonction de l'énergie dans le BaZrO_3 , CaTiO_3 et le Pb « SRIM2008 ».

La zone affectée par l'irradiation est au minimum égale à $2R_p$ (si on prend l'approximation d'une distribution gaussienne), ce qui limite la zone superficielle irradiée de $4,12\mu\text{m}$ (1MeV) jusqu'à $35,6\mu\text{m}$ (6MeV).

Dans le cas des distributions symétriques ou gaussiennes (voir figures IV-10 et 11), on a uniquement les deux premiers moments le R_p et le ΔR_p , le 3^{ème} moment skewness γ qui donne l'asymétrie est $\gamma=0$, et 4^{ème} moment Kurtosis β qui donne l'écrasement du sommet de la courbe par rapport à R_p ou l'extension de la queue de distribution en volume $\beta=3$.

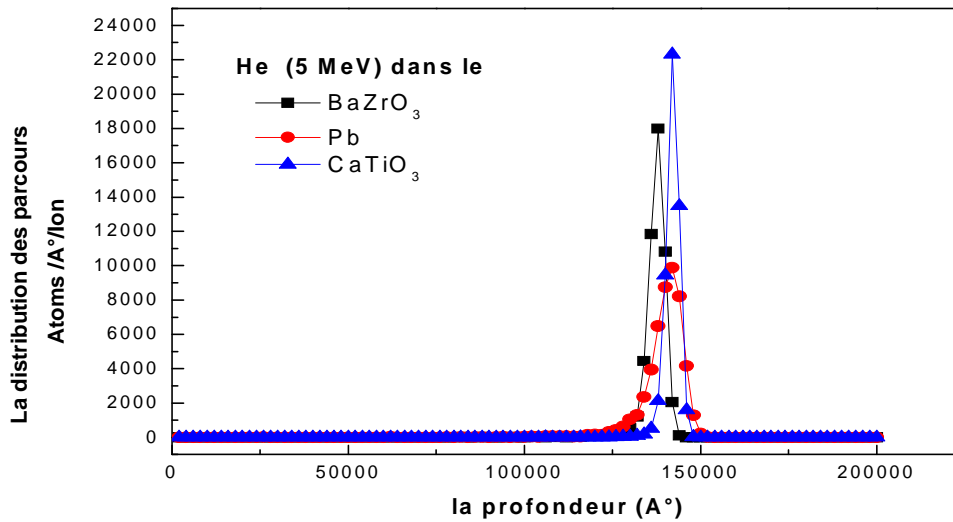


Figure IV -10 : Les profils de distribution des ions d'Hélium d'énergie égale à 5MeV en fonction de la profondeur dans le BaZrO₃, CaTiO₃ et le Pb « SRIM2008 ».

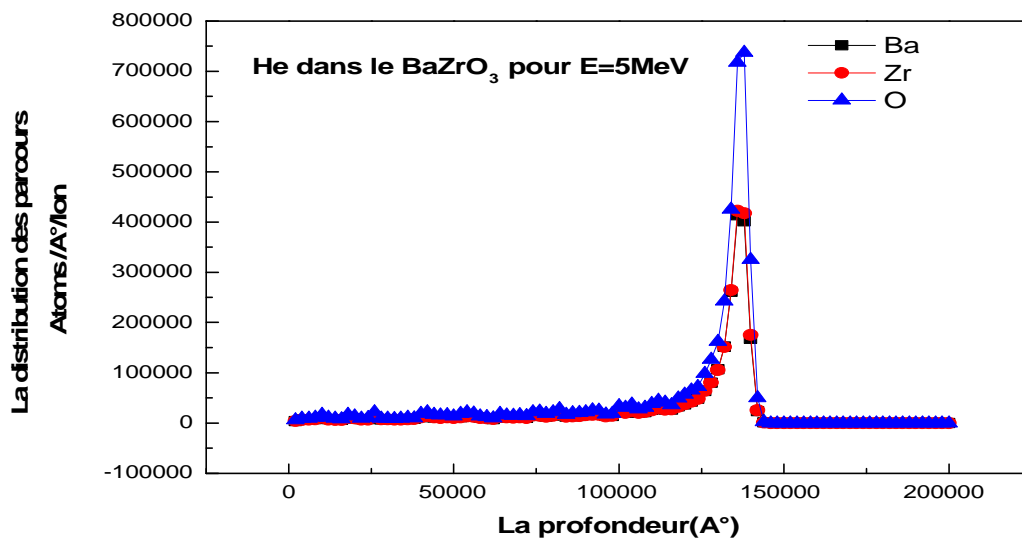


Figure IV -11 : Les profils de distribution des atomes de recule de la cible (BaZrO₃) implantée par des ions de He d'énergie égale à 5MeV en fonction de la profondeur.

Dans notre cas les coefficients γ et β ont des valeurs variables différentes de la distribution gaussienne voir tableau IV-2 et figures IV-12 et 13, on peut tirer les remarques suivantes :

- Les coefficients γ sont tous négatifs et décroissent avec l'augmentation de l'énergie incidente des particules alpha, suivant la courbe IV-12 ($-12,1283 < \gamma < -2,6250$ dans le BaZrO_3 ,

$-5,1211 < \gamma < -1,5774$ dans le Pb, $-14,2870 < \gamma < -3,4399$ dans le CaTiO_3 pour des énergies des particules alpha allant de 1 MeV jusqu'à 6 MeV), ce qui signifie qu'il y'a une asymétrie des distributions et cette asymétrie est plus prononcée avant qu'après Rp, c'est-à-dire que la fonction de distribution décroît plus vite qu'elle ne croit.

- Les coefficients β croissent avec l'énergie des particules alpha beaucoup plus dans le BaZrO_3 que dans le Pb. Le Kurtosis a les valeurs $34,597 < \beta < 504,984$ dans le CaTiO_3 , $17,4792 < \beta < 261,2723$ dans le BaZrO_3 et $7,2027 < \beta < 49,656$ dans le Pb pour des énergies des particules alpha allant de 1 MeV jusqu'à 6 MeV, ce qui signifie que les distributions des parcours sont de plus en plus écrasées.

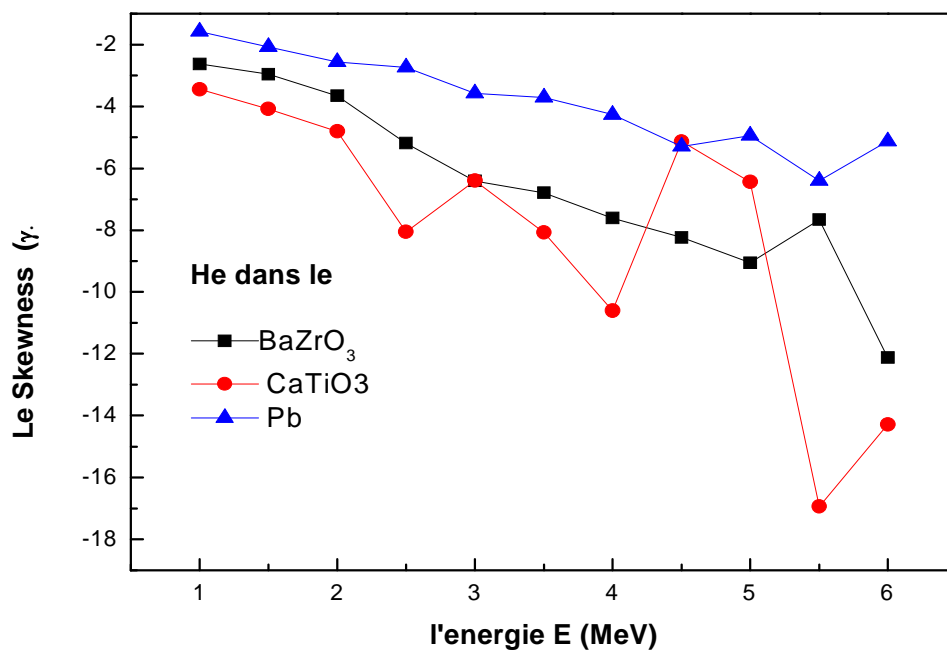


Figure IV 12: Variation du skewness des ions Hélium en fonction de l'énergie d'implantation dans le BaZrO_3 , CaTiO_3 et le Pb (SRIM2008).

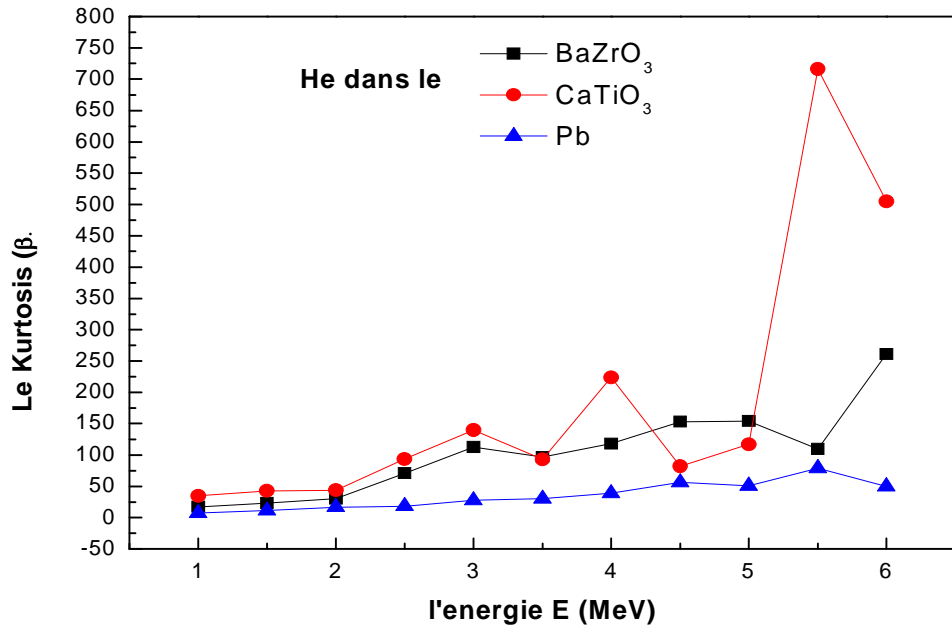


Figure IV -13: Variation du Kurtosis des ions Hélium en fonction de l'énergie d'implantation dans le BaZrO₃, CaTiO₃ et le Pb (SRIM2008).

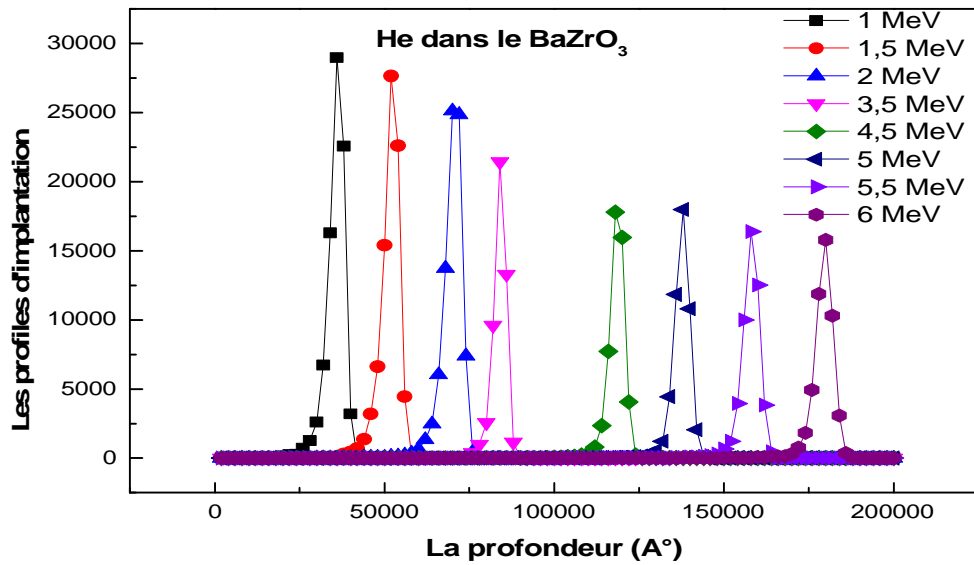


Figure IV -14: Les distributions d'implantations en fonction de la profondeur des ions d'He sur le BaZrO₃ pour différentes Energies à 0° d'incidence. ($\varphi = 10^4$ ions/cm² , $\varphi = 10^5$ ions/cm²).

IV.3.1.2. Variation de l'incidence de faisceau d'ions :

Energie (MeV)	Profondeur de Pénétration, R _p (μm)									
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	89°
1	2,06	2,03	1,93	1,78	1,58	1,32	1,03	0,71	0,39	0,16
1.5	3,02	2,97	2,84	2,61	2,31	1,94	1,51	1,04	0,5664	0,3119
2	4,12	4,05	3,87	3,57	3,15	2,65	2,06	1,41	0,7456	0,3562
2.5	5,36	5,28	5,03	4,64	4,11	3,44	2,68	1,83	0,9519	0,4016
3	6,74	6,64	6,33	5,84	5,16	4,33	3,37	2,31	1,19	0,4535
3.5	8,26	8,13	7,76	7,15	6,33	5,31	4,13	2,83	1,45	0,5106
4	9,91	9,77	9,32	8,58	7,59	6,37	4,95	3,39	1,75	0,5755
4.5	11,7	11,5	11	10,1	8,97	7,52	5,85	4	2,05	0,6477
5	13,6	13,4	12,7	11,7	10,3	8,75	6,81	4,66	2,39	0,7107
5.5	15,6	15,4	14,7	13,5	12	10	7,82	5,37	2,74	0,7836
6	17,8	17,5	16,7	15,4	13,6	11,4	8,89	6,10	3,11	0,8597

Tableau IV-3 : Distribution de Pénétration en fonction de l'angle d'incidence des ions d'Hélium dans le BaZrO₃ et fonction de variation de l'énergie de 1 MeV jusqu'à 6 MeV

$$(\varphi = 10^5 \text{ ions/cm}^2).$$

Maintenant si on fait varier l'angle d'incidence des particules alpha à différentes énergies allant de 1MeV jusqu'à 6MeV, on constate que les pénétrations diminuent et varient respectivement entre 13,6 et 2,39 entre l'incidence normale et l'incidence oblique à 80° à l'énergie incidente de 5MeV, de même pour les autres énergies des particules alpha ce qui implique que la cascade de collision se rapproche de plus en plus de la surface si l'angle d'incidence augmente (voir le Tableau IV-3 et la Figure IV-15) pour n'importe quelle dose

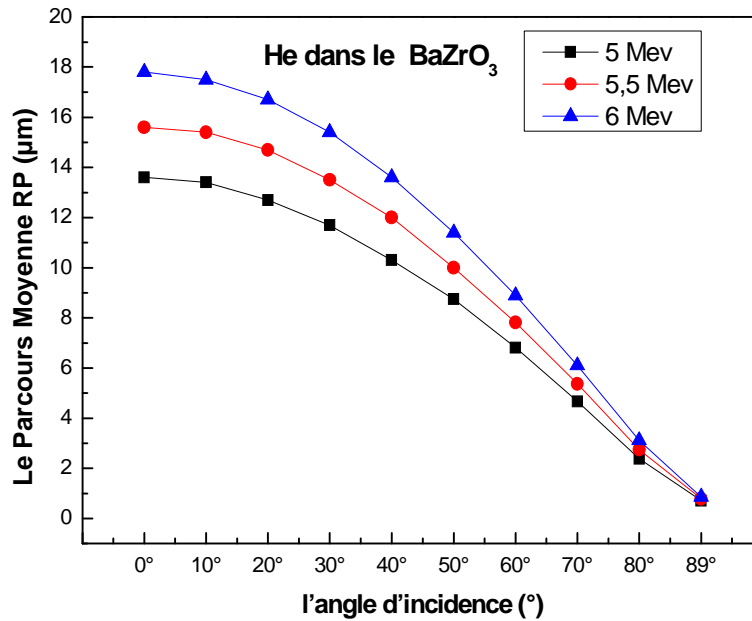


Figure IV -15 : La variation du parcours moyenne des ions d'Hélium d'énergie égale à (5 MeV, 5.5 MeV, 6 MeV) en fonction de l'angle incidence dans le BaZrO₃ pour une dose de

$$\varphi = 10^5 \text{ ions/cm}^2.$$

IV.3.1.3. La synthèse des résultats des parcours :

On va résumer dans ce paragraphe les principaux résultats concernant les distributions des particules alpha dans la profondeur des matériaux BaZrO₃, CaTiO₃ et le Pb.

La zone superficielle affectée par le bombardement est de l'ordre de $R_p + \Delta R_p$, c'est-à-dire si l'énergie incidente varie de 1 MeV à 6 MeV, cette zone varie de 2.06 µm à 17.8 µm dans le cas du BaZrO₃, de 2,26 µm à 18,3 µm dans le cas du CaTiO₃ et de 2.3 µm à 17.7µm dans le cas de Pb.

- La largeur de la cascade en profondeur est de l'ordre de $2 \Delta R_p$, à partir des valeurs des ΔR_p dans le tableau IV-2, on constate que la dispersion des parcours dans le Pb est plus grande que dans BaZrO₃.
- Si l'incidence des particules alpha varie de 0° à 80° la cascade de collision se rapproche de la surface ce qui implique que les pénétrations R_p décroissent.
- Et enfin voici les principaux résultats :

- ✓ Les R_p augmentent en fonction de l'énergie incidente des alphas.

$$\Delta R(Pb) > \Delta R(BaZrO_3) > \Delta R(CaTiO_3).$$

- ✓ Le paramètre d'asymétrie γ (ou le 3^{ème} moment de la distribution appelé Skewness) est toujours négatif et décroît en fonction de l'énergie incidente.

- ✓ Le paramètre d'aplatissement du sommet de la distribution β (ou 4^{ème} moment appelé Kurtosis), varie de 17,4792 à 261,2723 pour BaZrO₃, 34,597 à 504,984, pour CaTiO₃ et de 7,2027 à 49,656 pour le Pb.

IV.3.3. Perte d'énergie et création des désordres :

Comme nous l'avons cité au deuxième chapitre, les ions vont perdre de l'énergie durant leurs parcours dans la matière d'abord par des chocs inélastiques qui conduisent à l'excitation ou l'ionisation du milieu traversé, puis par collisions nucléaires avec les noyaux qui produisent des phonons (vibration des atomes) et des déplacements atomiques (création des défauts) [7], autrement dit les distributions des ionisations, des phonons et des défauts sont moins profondes que la distribution des parcours [8]. Les figures IV-16 et 17 nous montrent que les énergies d'irradiation des particules alpha (de 1 MeV à 6 MeV) nous situent dans la zone de perte d'énergie de Bethe- Bloch c'est-à-dire la perte d'énergie totale est presque électronique. La figure IV-17 montre qu'on a la même allure de perte d'énergie pour les trois cibles, en plus la perte d'énergie dans le Pb est moins intense que dans les deux autres cibles.

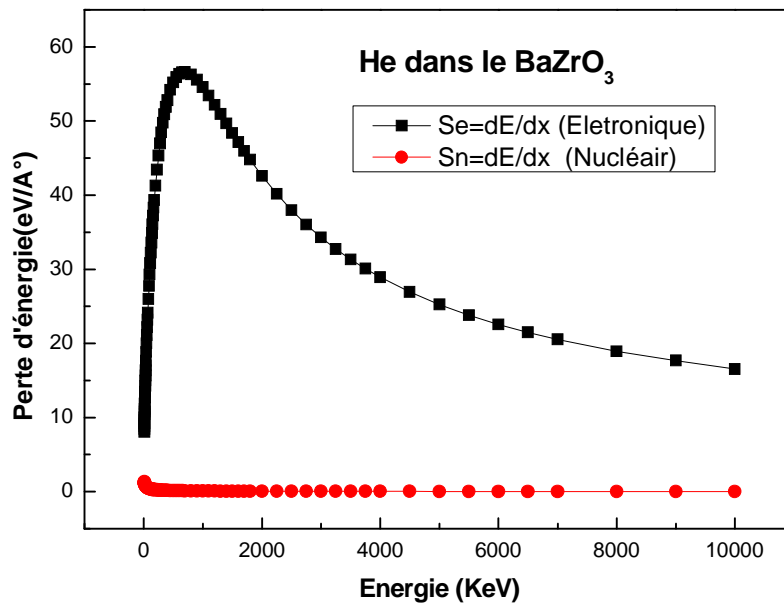


Figure IV -16: Distribution des pertes d'énergie électronique S_e et nucléaire S_n de l'ion Hélium sur le BaZrO₃ en fonction de l'énergie incidente calculée par SRIM 2008.

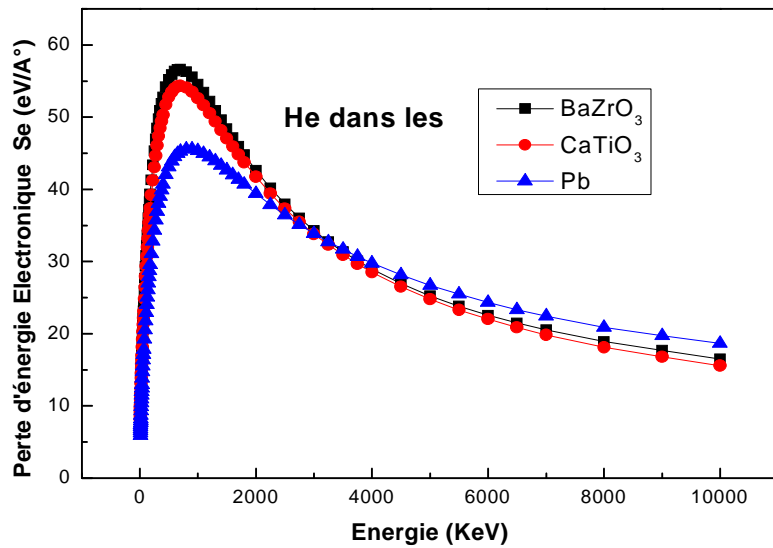


Figure IV -17 : Distribution des pertes d'énergie électronique S_e des ions d'hélium sur le $BaZrO_3$, $CaTiO_3$ et le Pb en fonction de l'énergie incidente calculée par SRIM 2008.

E (MeV)	L'énergie dissipée (KeV) sous forme :								
	d'Ionisation			des défauts			des Phonons		
	BaZrO ₃	Pb	CaTiO ₃	BaZrO ₃	Pb	CaTiO ₃	BaZrO ₃	Pb	CaTiO ₃
1	992,5	991,8	991,2	0,4	0,5	0,5	7,2	7,6	8,4
1,5	1492,05	1491	1490,7	0,45	0,6	0,6	7,5	8,4	8,7
2	1991,6	1990,6	1990,4	0,6	0,5	0,6	7,8	8,4	9
2,5	2491,25	2490	2490,25	0,5	0,5	0,75	8	9,25	9,25
3	2981,3	2989,5	2989,5	0,3	0,3	0,3	8,7	9,6	9,6
3,5	3490,55	3489,5	3489,5	0,35	0,35	0,35	8,75	10,15	10,15
4	3990	3988,8	3988,8	0,4	0,4	0,4	9,2	10,4	10,4
4,5	4490,1	4488,3	4488,75	0,45	0,45	0,45	9,9	10,8	10,35
5	4989,5	4988	4989	0,5	0,5	0,5	9,5	11,5	11
5,5	5489	5487,9	5488,45	0,5	0,5	0,55	9,9	11	11
6	5989,2	5987,4	5988,6	0,5	0,6	0,6	10,2	12	11,4

Tableau IV-4 : Le taux des pertes d'énergies sous formes Ionisation, Défauts et Phonons en fonction de l'énergie de particule chargée l'He sur le $BaZrO_3$.

D'après le tableau IV-4 et les figures IV-18, 19, 20 et 21, on constate que l'énergie sous forme d'ionisation augmente linéairement en fonction de l'énergie incidente des alpha *figure IV-19*, alors que l'énergie dissipée sous forme des phonons et de défauts est presque négligeable et reste constant, on peut conclure que la perte d'énergie des particules alpha est essentiellement sous forme d'ionisation et d'excitation « plus de 99% sous forme d'ionisation et moins de 1% est sous forme de phonons et de défauts ».

La contribution des atomes cibles (Ba, Zr, Ca, Ti, O et Pb) dans le processus de perte d'énergie est décrite dans les figures qui suivent. On constate que le taux de perte d'énergie par ionisation relative aux atomes de la cible est négligeable devant celui relative au ion projectile, en revanche dans le 1% de perte d'énergie nucléaire c'est-à-dire énergie dissipée sous forme de phonons et de défauts la contribution des atomes de la cible est dominante devant celle des ions alpha *figures IV-20 et 21*.

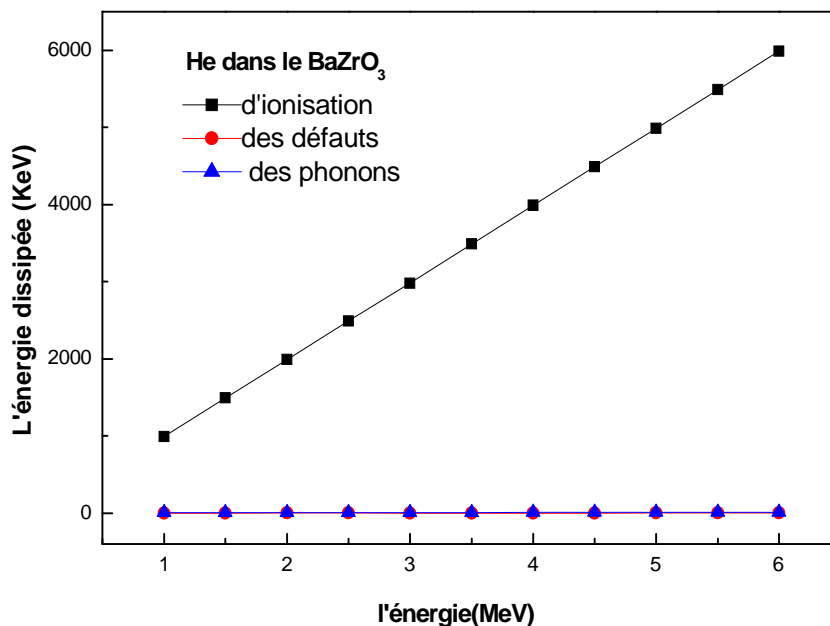


Figure IV -18: l'énergie transférée aux atomes de cible BaZrO₃ en fonction de l'énergie incident du projectile.

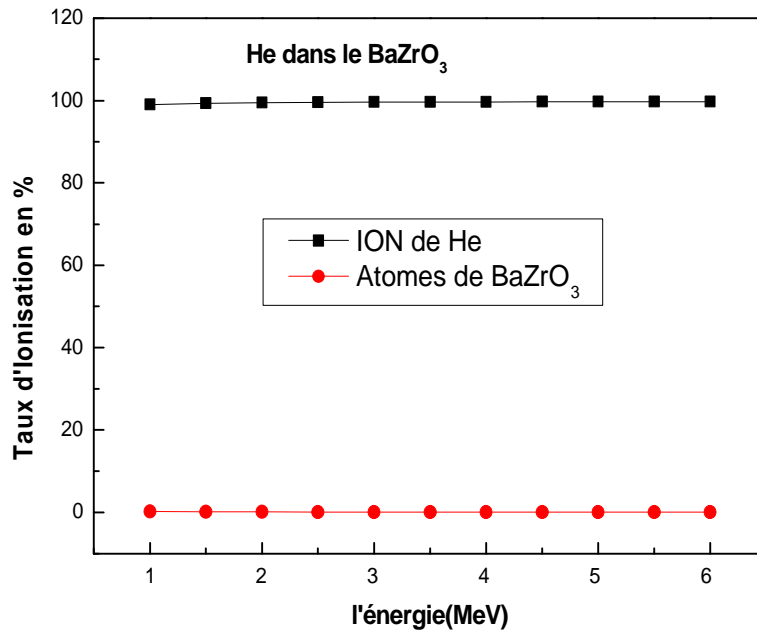


Figure IV -19: Le taux de l'énergie dissipé sous forme ionisation des ions Hélium et les atomes de recules de BaZrO₃ en fonction de l'énergie incident.

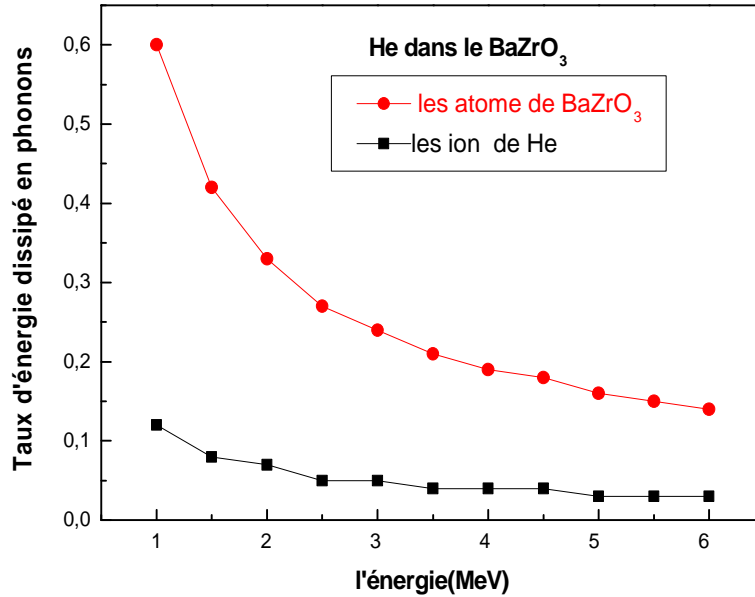


Figure IV -20: Le taux de l'énergie dissipé sous forme phonon des ions Hélium et les atomes de recules de BaZrO₃ en fonction de l'énergie incident.

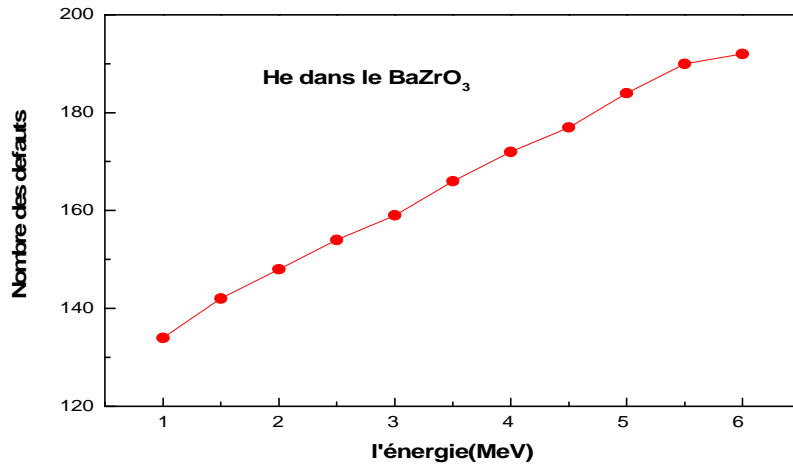


Figure IV -21 Le nombre des défauts (TV) crée par les ions d'He et les atomes de recul en fonction d'énergie dans le BaZrO₃.

IV.4. Résultats et discussions du bombardement avec les ions de Thorium:

Cette deuxième partie regroupe tous les résultats concernant l'irradiation par les noyaux de thorium induits par la désintégration de l'uranium 238. Ces noyaux sont émis spontanément par l'uranium, avec une énergie de l'ordre de 80keV et au nombre égal à celui des alphas. Dans notre étude nous avons variés l'énergie du thorium de 50 à 150 keV pour mettre en évidence la variation des différents mécanismes engendrés par la cascade de collision qui est très dense dans la zone superficielle d'épaisseur inférieur à 700 Å° *tableau IV-5*. La direction des noyaux de thorium est opposée aux alphas. Par la suite on va étudier :

- Les distributions des parcours.
- Le bilan des pertes d'énergie.
- Le bilan des déplacements.

IV.4.1. Distribution des parcours :

Les noyaux de thorium sont très lourds par rapport aux particules alpha et même par rapport aux atomes cibles (Ba, Ca, Ti, Zr, O et Pb), lorsqu'ils pénètrent dans la cible à des énergies variant de 50 à 150keV, ils se distribuent sous un profil qui ressemble à une gaussienne, mais avec quatre moments au lieu de deux moments de distribution pour la gaussienne voir *tableau IV-5 et figures IV-22 et 23*.

E (KeV)	Pénétration R_p (Å)			Déviation ΔR_p (Å)			Skewness γ			Kurtosis β		
	BaZrO ₃	Pb	CaTiO ₃	BaZrO ₃	Pb	CaTiO ₃	BaZrO ₃	Pb	CaTiO ₃	BaZrO ₃	Pb	CaTiO ₃
50	158	120	193	55	64	40	0,2588	0,6583	0,2703	2,9106	3,3577	3,0081
60	175	135	213	62	71	44	0,2789	0,6303	0,2714	2,8625	3,2553	3,0145
70	192	148	232	68	78	49	0,3120	0,6436	0,2602	2,9017	3,3194	2,9727
80	207	161	251	74	85	54	0,2771	0,6757	0,2739	2,9069	3,4478	3,0324
90	226	174	269	78	92	57	0,2664	0,6578	0,2534	2,8508	3,3799	3,0680
100	239	186	287	85	98	62	0,2634	0,6238	0,2661	2,8765	3,2426	3,0682
110	254	198	303	90	104	65	0,2381	0,6325	0,2686	2,8173	3,2584	2,9969
120	268	210	319	94	110	70	0,2391	0,6214	0,2604	2,8434	3,2510	2,9952
130	283	221	336	99	115	74	0,2357	0,6187	0,2546	2,8139	3,2441	3,0634
140	298	231	352	104	121	78	0,2260	0,6117	0,2867	2,8758	3,2215	3,0412
150	310	241	369	109	125	81	0,2268	0,6177	0,2808	2,7795	3,2834	2,9642

Tableau IV-5 : Statistique des quatre premiers moments physiques (R_p , ΔR_p , γ et β) lors de l'implantation ionique dans le Zirconate de Baryum

(BaZrO₃) le titanate de calcium (CaTiO₃) et dans le plomb (Pb) et par des ions de Thorium à des énergies variant entre 50KeV jusqu'à 150KeV « SRIM2008 ».

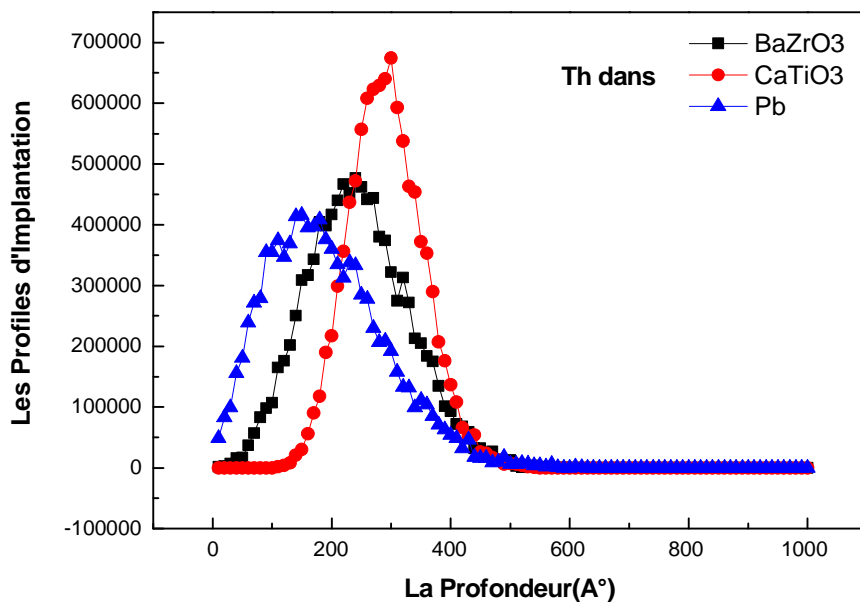


Figure IV -22: Les profils de distribution des pénétrations des ions de Thorium d'énergie égale à 100 KeV en fonction de la profondeur dans le BaZrO₃, CaTiO₃ et le Pb « SRIM2008 ».

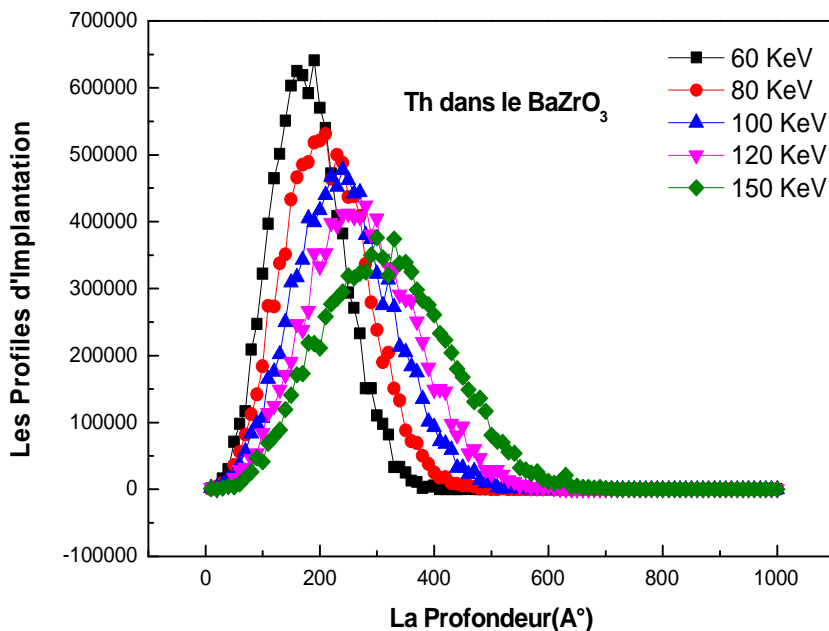


Figure IV -23: La distribution d'implantation en fonction de la profondeur de bombardement des ions d'He sur le BaZrO₃ pour différents Energies à 0° d'incidence.

On constate que les pénétrations des ions de thorium se distribuent dans la zone superficielle de l'ordre de $2 R_p$, qui varie de 316 \AA à 620 \AA dans le cas de BaZrO_3 et légèrement moins dans le cas du Pb voir figure IV-24 .La dispersion des parcours est légèrement large dans le cas du Pb que celle dans BaZrO_3 , et l'écart entre les deux ΔR_p est de l'ordre de 99 \AA à 50 keV et il augmente avec l'énergie ce qui signifie que le thorium se piège dans le BaZrO_3 (même cas dans le CaTiO_3) voir *tableau IV-5* et *figure IV-25* , soit en position interstitielle ou substitutionnelle dans une zone superficielle moins large et plus profonde que pour le cas du Pb voir *figure IV-22*.

Si on analyse les Skewness et les Kurtosis on conclut que presque toutes les valeurs de γ sont égal à $+0,25$ dans le BaZrO_3 , $+0,25$ dans le CaTiO_3 et $+0,6$ pour le Pb, alors que les valeurs de β sont de l'ordre de $2,85$ pour le BaZrO_3 , $2,95$ pour le CaTiO_3 et de $3,25$ dans le cas du Pb voir *tableau IV-5*. Il faut rappeler que dans le cas d'une distribution gaussienne les coefficients $\gamma = 0$ et $\beta = 3$, donc on peut estimer que les différentes distributions des parcours des noyaux de thorium dans le Pb et le BaZrO_3 (même cas dans le CaTiO_3) sont légèrement différentes d'une gaussienne.

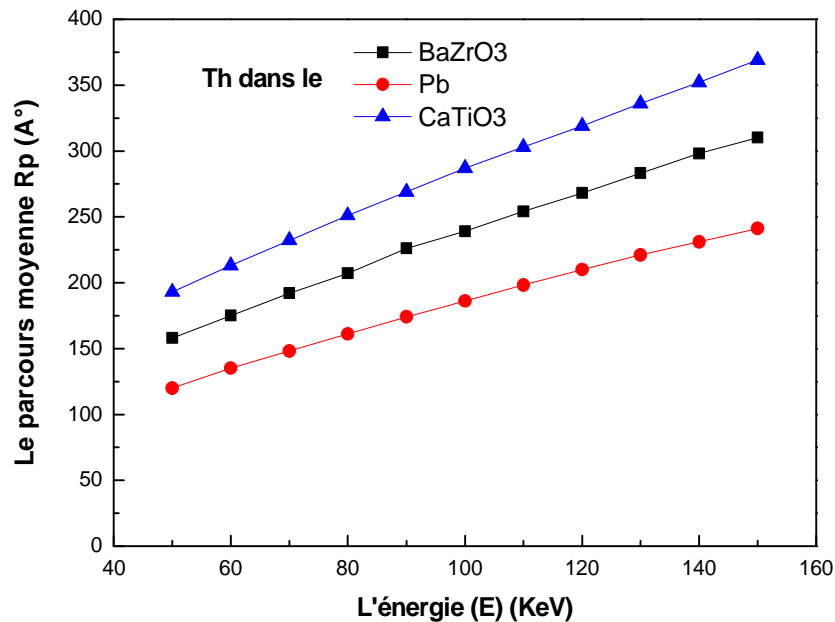


Figure IV -24: Les profils de distribution des pénétrations des ions de Thorium dans le BaZrO_3 , CaTiO_3 et le Pb « SRIM2008 ».

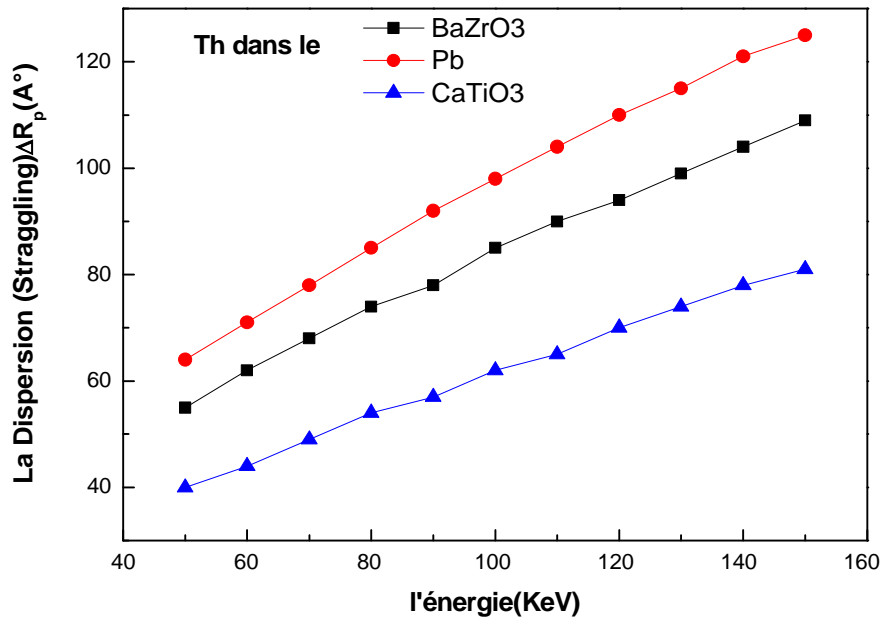


Figure IV-25: La variation de la déviation standard ΔR_p des ions de Thorium en fonction de l'énergie dans le $BaZrO_3$, $CaTiO_3$ et le Pb.

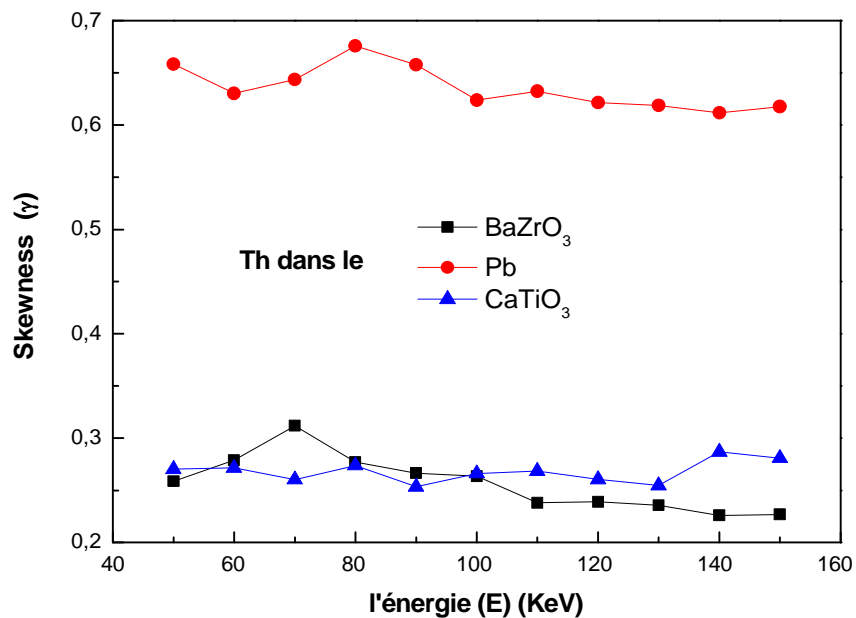


Figure IV -26: Variation du skewness des ions de Thorium en fonction de l'énergie d'implantation dans le $BaZrO_3$, $CaTiO_3$ et le Pb (SRIM2008).

Remarque: La figure IV-26,27 est présentée pour nous donner des statistiques.

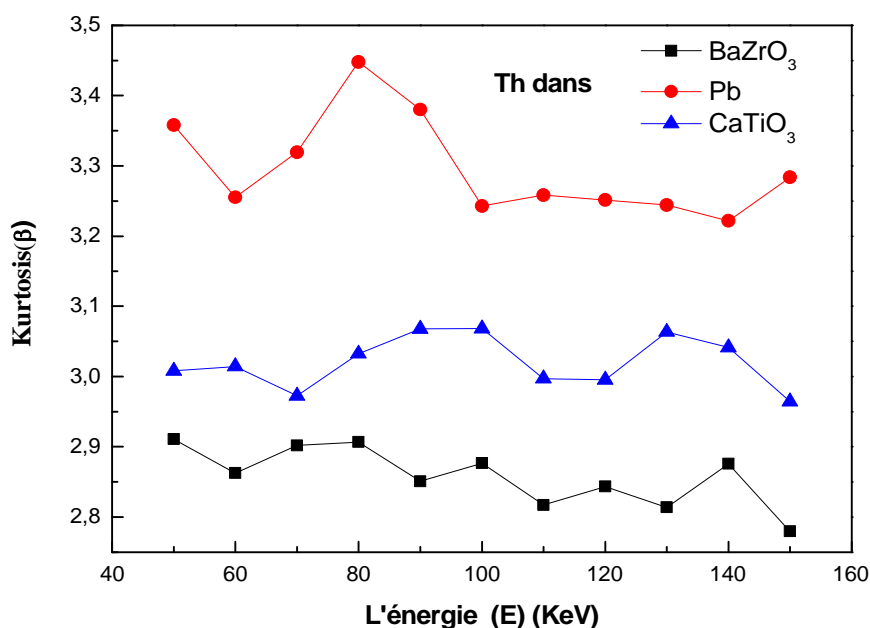


Fig-IV -27: Variation du Kurtosis des ions de Thorium en fonction de l'énergie d'implantation dans le BaZrO₃, CaTiO₃ et le Pb (SRIM2008).

Remarque: Les figures IV-26,27 est présentées pour nous donner des statistiques.

IV.4.2. Perte d'énergie et création des désordres :

Les énergies d'implantation utilisées dans notre étude (50 à 150keV) nous situe dans le domaine des pertes d'énergies L.S.S (Lindhard, Scharff et Schiott) [9], ou presque la totalité des pertes d'énergie est nucléaire *figures IV-28 et 29*. Ce qui donne beaucoup de création de défauts et de phonons, donc beaucoup de déplacement atomique. Si on fait le bilan des pertes d'énergies (*tableau IV-6*), on constate que l'énergie dissipée sous forme d'ionisation augmente avec l'énergie incidente du thorium, mais elle reste toujours inférieur à l'énergie dissipée par collision nucléaire (sous forme de défauts et de phonons) voir *figure IV-30*.

Les ions thorium créent beaucoup de désordre dans nos cibles vue le rapport de masse $\frac{M_{Th}}{M_{Cible}}$ important, maintenant si on fait le bilan de pertes d'énergies électroniques créées par l'ensemble des ions dans la cascade, *la figure IV-31* nous montre que les atomes de reculs (atomes cibles) contribuent beaucoup plus à la perte d'énergie électronique et nucléaire que les ions de thorium.

La figure IV-30 illustre le tableau IV-6, montre d'une part que l'énergie dissipée par collision nucléaire est supérieur à celle dissipée par collision électronique, d'autre part dans les collisions nucléaire, l'énergie dissipée sous forme de phonons est supérieur à celle dissipée sous forme de défauts [10].

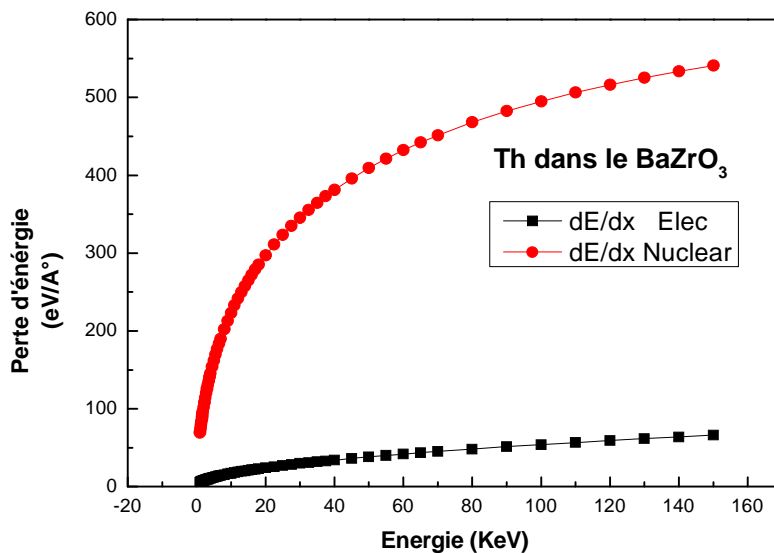


Figure IV -28: Distribution des pertes d'énergie électronique S_e et nucléaire S_n des ions Thorium sur le BaZrO₃ en fonction de l'énergie incidente calculée par SRIM(2008).

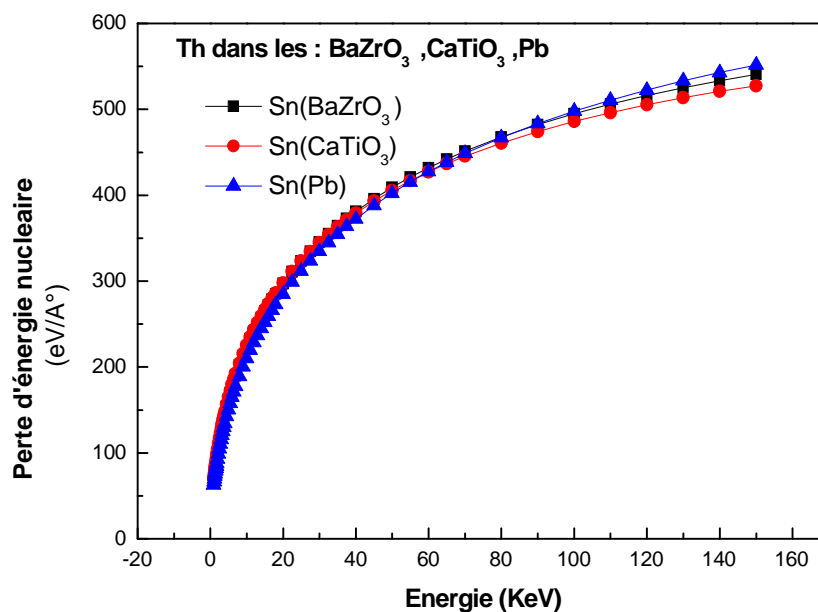


Figure IV -29: Distribution de la perte d'énergie nucléaire S_n de l'ion Thorium sur le BaZrO₃, CaTiO₃ et le Pb en fonction de l'énergie incidente calculée par SRIM 2008

E (KeV)	L'énergie dissipée (KeV) sous forme :								
	d'Ionisation			des Défauts			des Phonons		
	BaZrO ₃	Pb	CaTiO ₃	BaZrO ₃	Pb	CaTiO ₃	BaZrO ₃	Pb	CaTiO ₃
50	16,11	19,275	15,045	2,205	2,84	2,37	31,685	27,88	32,59
60	19,764	23,34	18,516	2,61	3,378	2,802	37,626	33,282	38,676
70	23,506	27,454	22,085	3,003	3,913	3,323	43,491	38,633	44,688
80	27,296	31,624	25,752	3,4	4,44	3,648	49,304	43,928	50,608
90	31,221	35,829	29,502	3,789	4,968	4,059	54,99	49,203	56,448
100	35,1	40,06	33,35	4,170	5,5	4,46	60,74	54,44	62,19
110	39,105	44,308	37,202	4,543	6,017	4,862	66,341	59,675	67,925
120	43,212	48,588	41,124	4,932	6,54	5,268	71,868	64,884	73,596
130	47,294	52,897	45,162	5,304	7,046	5,668	77,415	70,057	79,183
140	51,478	57,246	49,182	5,656	7,56	6,062	82,852	75,194	84,77
150	55,665	61,605	53,31	6,015	8,055	6,435	88,29	80,325	60,18

Tableau IV-6 : Le taux des pertes d'énergies sous formes Ionisation, Défauts et Phonons en fonction de l'énergie de particule chargée le Th sur le BaZrO₃.

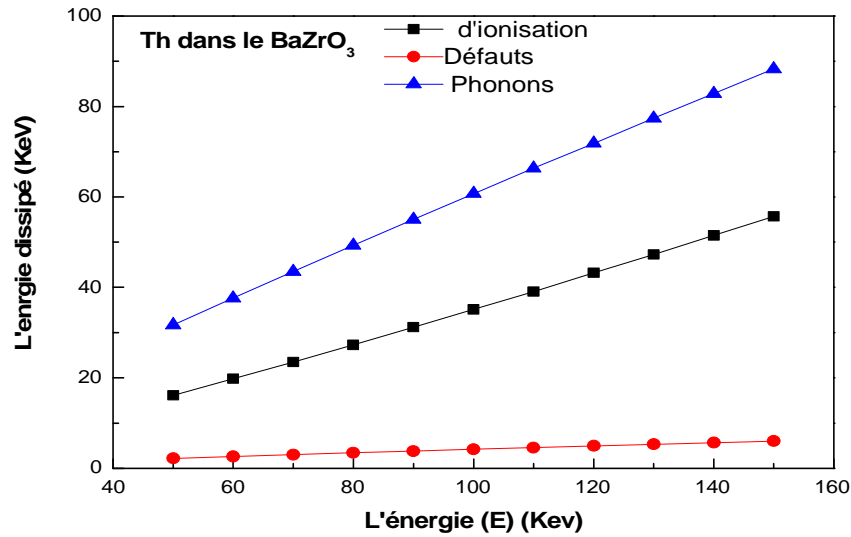


Figure IV -30: Le taux d'énergie dissipé sous forme ionisation, phonons et défauts des ions Thorium et les atomes de reculs de BaZrO₃ en fonction de l'énergie incident.

E (KeV)	Ionisation (E %)		Défauts (E %)		Phonon (E %)	
	ion	BaZrO3	ion	BaZrO3	ion	BaZrO3
50	8,01	24,21	0,29	4,12	0,65	62,72
60	8,17	24,77	0,26	4,09	0,59	62,12
70	8,37	25,21	0,24	4,05	0,55	61,58
80	8,46	25,66	0,22	4,03	0,51	61,12
90	8,73	25,96	0,21	4	0,49	60,61
100	8,81	26,29	0,19	3,98	0,46	60,28
110	8,94	26,61	0,18	3,95	0,44	59,87
120	9,14	26,87	0,18	3,93	0,42	59,47
130	9,22	27,16	0,17	3,91	0,41	59,14
140	9,40	27,37	0,16	3,88	0,40	58,78
150	9,51	27,60	0,15	3,86	0,38	58,48

Tableau IV-7 : Le taux d'énergie dissipé sous forme :- ionisation, phonon, défaut des ions Thorium et les atomes de reculs de BaZrO₃.

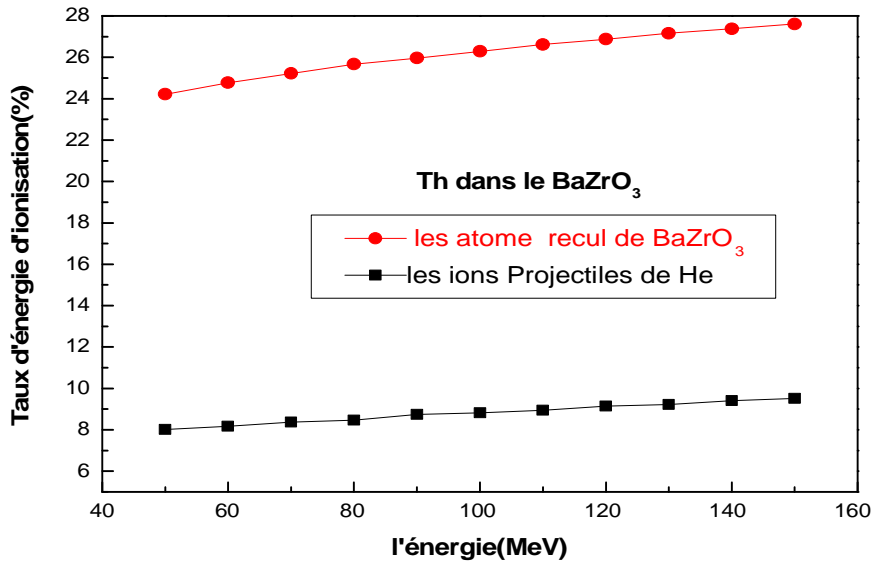


Figure IV -31: Le taux d'énergie dissipé sous forme ionisation des ions Thorium et les atomes de reculs de BaZrO₃ en fonction de l'énergie incident.

Si on fait le bilan des différents phénomènes de perte d'énergie :

Dans la cascade de collision, les atomes cibles créent d'avantages de phonons et de défauts que les ions thorium figure IV-32 et 33 [10-11-12].

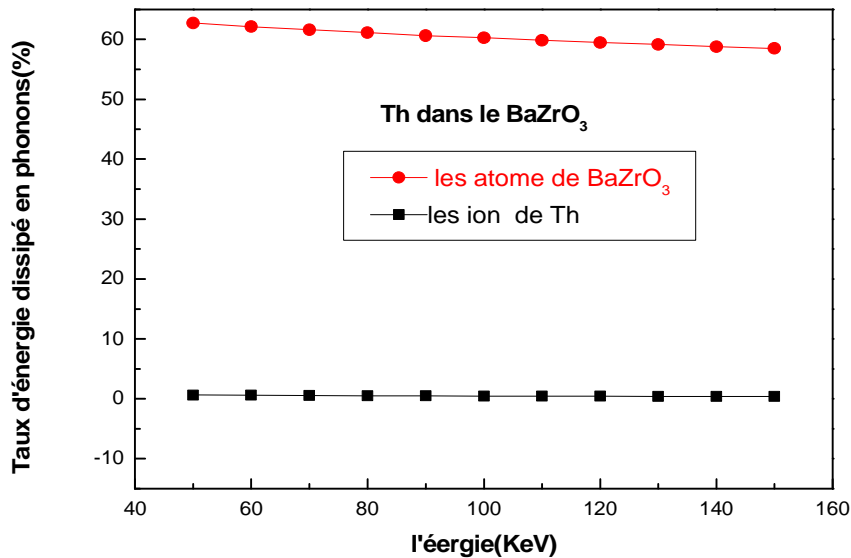


Figure IV -32: Le taux d'énergie dissipé sous forme phonon des ions Thorium et les atomes de reculs de BaZrO₃ en fonction de l'énergie incident.

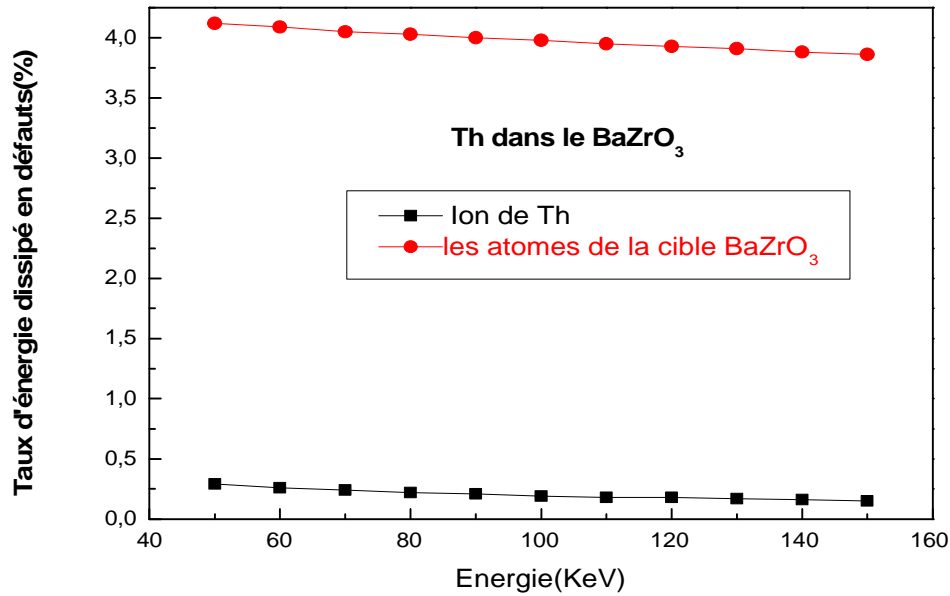


Figure IV -33: Le taux d'énergie dissipé sous forme de défaut des ions Thorium et les atomes de reculs de BaZrO₃ en fonction de l'énergie incident.

- Le nombre de déplacement des atomes cibles dans le Pb est supérieur à celui dans les deux cibles BaZrO₃ et CaTiO₃ figure IV-34.
- Le nombre de remplacements est supérieur dans la cible de plomb que les deux autres cibles BaZrO₃ et CaTiO₃ (les remplacements signifient le nombre d'atomes qui se substituent dans les sites vacants créés par la cascade de collision) figure IV-35.
- Le nombre de déplacement varie de entre 750 et 1000 déplacements par ion incident de thorium à 50keV, jusqu'à 2000 à 3000 déplacements à 150keV. Ces déplacements vont être répartis entre le nombre de défauts créé et les remplacements ($TD=TV+RC$), c'est-à-dire figure IV-34 = figure IV-35 + figure IV-36, et vue le nombre de remplacement est réduit la figure IV-34 ressemble à la figure IV-36. Les atomes cibles éjectées de leurs sites contribuent aussi aux déplacements figure IV-37.

E (KeV)	BaZrO ₃			CaTiO ₃			Pb		
	Nombre des défauts TV	Nombre des atomes déplace TD	Nombre des atomes Remplace RC	Nombre des défauts TV	Nombre des atomes déplace TD	Nombre des atomes Remplace RC	Nombre des défauts TV	Nombre des atomes déplace TD	Nombre des atomes Remplace RC
50	733	751	18	791	808	16	949,5	1044	95
60	866	887	21	935	954	19	1129,3	1242	113
70	998	1022	24	1077,1	1099	22	1309	1440	131
80	1129	1156	28	1216,4	1241	25	1484,5	1633	149
90	1257	1287	31	1353,4	1381	28	1660	1827	167
100	1385	1419	34	1489,1	1520	31	1834,6	2019	184
110	1512	1549	37	1624,3	1658	33	2009,3	2211	202
120	1635	1675	40	1758,3	1794	36	2182	2402	220
130	1759	1802	43	1889,4	1928	39	2356,5	2594	237
140	1882	1927	46	2020,7	2026	41	2536,6	2781	255
150	2003	2051	48	2149,1	2193	44	2698,3	2970	272

Tableau IV-8 : Le nombre de :-déplacement, remplacement (substitution), de défauts des atomes cibles (BaZrO₃, CaTiO₃ et le Pb) crée par le bombardement des ions Thorium.

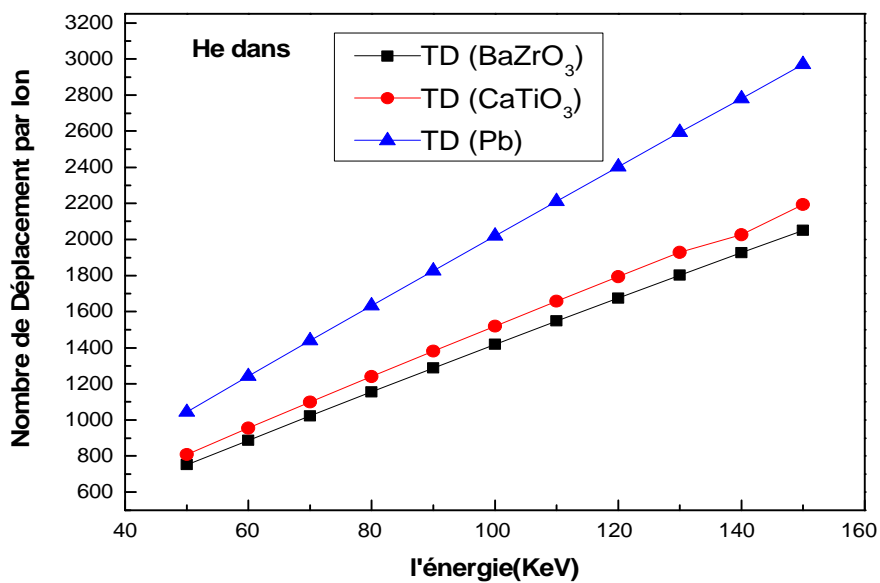


Figure IV -34: Le nombre de déplacement des atomes cibles ($BaZrO_3$, $CaTiO_3$ et le Pb) crée par le bombardement des ions Thorium en fonction d'énergie incident.

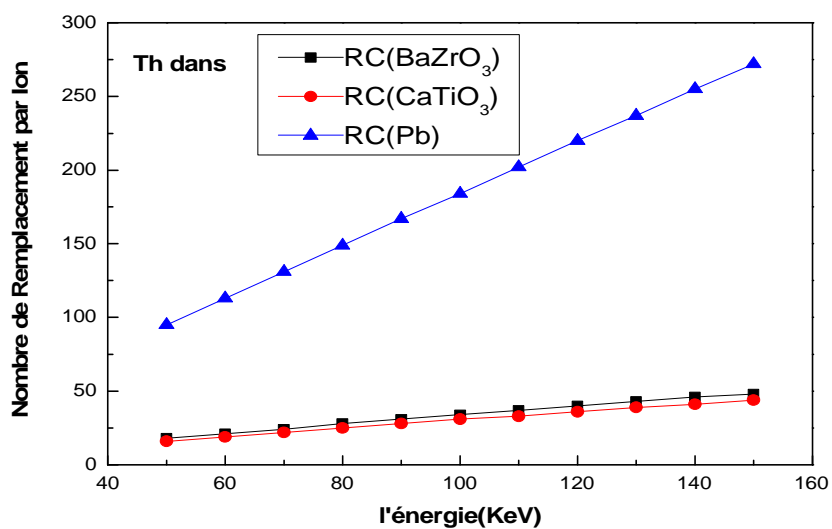


Figure IV -35: Le nombre de remplacement (substitution) des atomes cibles ($BaZrO_3$, $CaTiO_3$ et le Pb) crée par le bombardement des ions Thorium en fonction d'énergie incident.

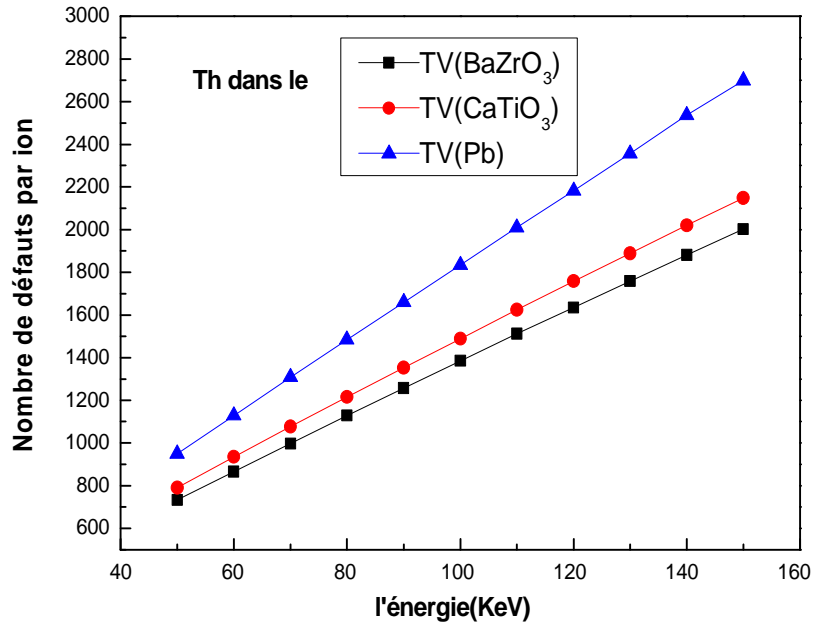


Figure IV -36: Le nombre de défauts dans les cibles ($BaZrO_3$, $CaTiO_3$ et le Pb) crée par le bombardement des ions Thorium en fonction d'énergie incident.

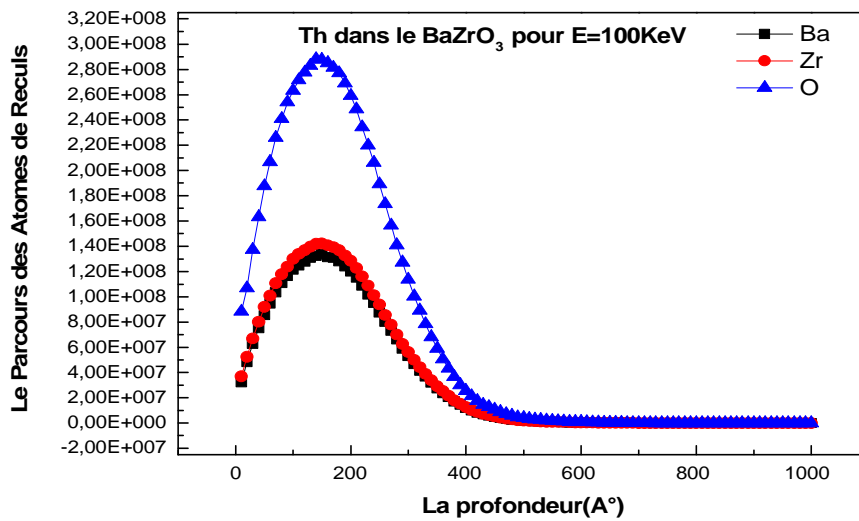


Figure IV -37: Les profils de distribution des parcours moyenne créés par les atomes recules de la cible ($BaZrO_3$) implantée par des ions de Th d'énergie égale a 100KeV en fonction de la profondeur.

IV.5. Comparaissant entre les calculs pour des doses déferant :

E MeV	BaZrO ₃				CaTiO ₃				Pb			
	10 ⁴		10 ⁵		10 ⁴		10 ⁵		10 ⁴		10 ⁵	
	Rp (μm)	ΔRp (μm)	Rp (μm)	ΔRp (μm)	Rp (μm)	ΔRp (μm)	Rp (μm)	ΔRp (μm)	Rp (μm)	ΔRp (μm)	Rp (μm)	ΔRp (μm)
1	2,06	0,1842	2,06	0,1863	2,26	0,1355	2,26	0,1352	2,3	0,3493	2,32	0,3459
1,5	3,02	0,1998	3,02	0,2049	3,26	0,1448	3,26	0,1454	3,38	0,4034	3,4	0,3976
2	4,12	0,2212	4,11	0,2261	4,39	0,1575	4,39	0,1603	4,57	0,4331	4,57	0,4373
2,5	5,36	0,2374	5,36	0,2405	5,66	0,1570	5,66	0,1706	5,85	0,4734	5,86	0,4834
3	6,74	0,2564	6,74	0,2665	7,07	0,2010	7,07	0,1845	7,24	0,5441	7,25	0,5371
3,5	8,26	0,3009	8,26	0,2909	8,62	0,2041	8,62	0,1970	8,74	0,5670	8,75	0,5713
4	9,91	0,3396	9,92	0,3318	10,3	0,2487	10,31	0,2248	10,3	0,6258	10,35	0,6285
4,5	11,7	0,3582	11,71	0,3528	12,1	0,2135	12,14	0,2426	12,	0,6897	12,05	0,6824
5	13,6	0,4199	13,62	0,3787	14,09	0,242	14,09	0,2537	13,85	0,7139	13,85	0,7026
5,5	15,6	0,4382	15,66	0,4306	16,1	0,3047	16,18	0,2811	15,74	0,7980	15,73	0,7992
6	17,8	0,5078	17,81	0,4751	18,3	0,3073	18,39	0,3033	17,7	0,8420	17,72	0,8562

Tableau IV-9: Statistique des deux premiers moments physiques (R_p , ΔR_p) lors de l'implantation ionique dans les cibles (BaZrO₃, CaTiO₃ et le Pb) par des ions d'Hélium à des énergies variant entre 1MeV jusqu'à 6MeV pour les deux dose ($\varphi = 10^4$ ions/cm², $\varphi = 10^5$ ions/cm²) « SRIM2008 ».

Les deux tableaux : IV-9, IV-10 regroupe les valeurs de parcours moyen R_p et les déviations standard ΔR_p , calculées pour les deux dose ($\varphi = 10^4$ ions/cm², $\varphi = 10^5$ ions/cm²) à des énergies variant entre : (de 50 KeV jusqu'à 150 KeV pour les ions de Thorium et de 1MeV jusqu'à 6 MeV pour les ions d'Hélium) par SRIM2008.

On constate que ces valeurs de calcul converge l'un de l'autre pour les deux valeurs des pénétrations R_p et les déviations standard ΔR_p calculés par SRIM 2008 voir les figures : IV-38, 39, 40, 41.

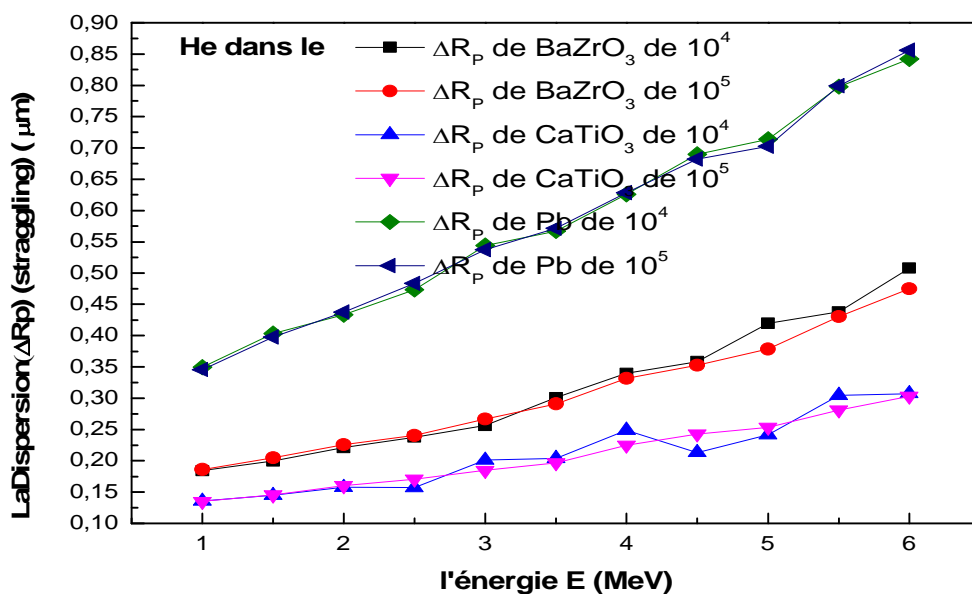
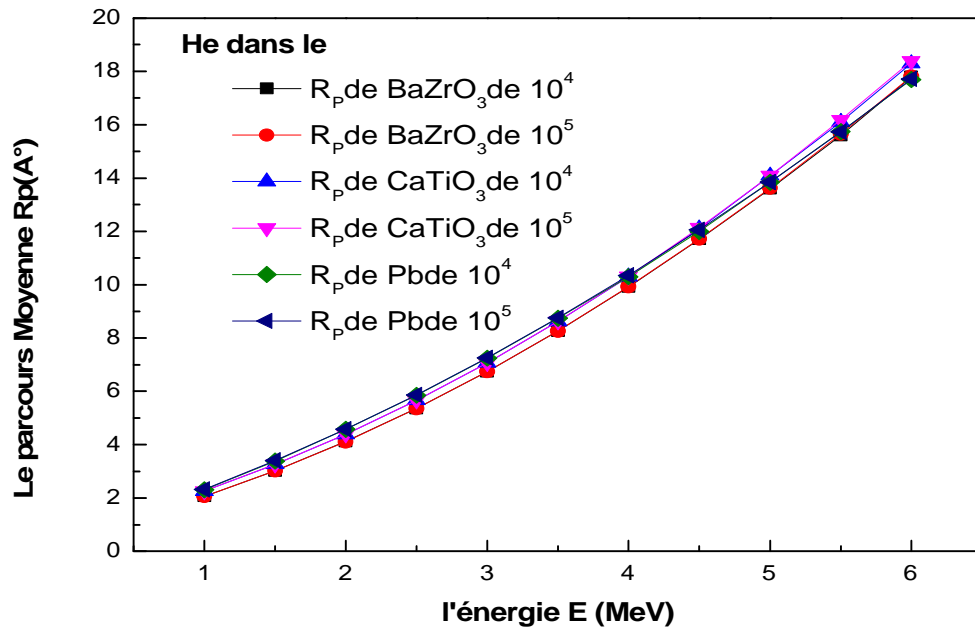


Figure IV-38: La variation de la déviation standard ΔR_p des ions d'Hélium en fonction de l'énergie dans le BaZrO_3 , CaTiO_3 et le Pb pour les deux dose ($\varphi = 10^4$ ions/cm², $\varphi = 10^5$ ions/cm²) à des énergies variant entre 1MeV jusqu'à 6MeV « SRIM2008 ».



FigureIV -39: Les profils de distribution des pénétrations des ions d'Hélium dans le BaZrO₃, CaTiO₃ et le Pb pour les deux dose ($\varphi = 10^4$ ions/cm², $\varphi = 10^5$ ions/cm²) à des énergies variant entre 1MeV jusqu'à 6MeV « SRIM2008 ».

E (KeV)	BaZrO ₃				CaTiO ₃				Pb			
	10 ⁴		10 ⁵		10 ⁴		10 ⁵		10 ⁴		10 ⁵	
	Rp (Å)	ΔRp (Å)	Rp (Å)	ΔRp (Å)	Rp (Å)	ΔRp (Å)	Rp (Å)	ΔRp (Å)	Rp (Å)	ΔRp (Å)	Rp (Å)	ΔRp (Å)
50	158	55	158.3	55.58	193	40	193.3	39.77	120	64	121	64.58
60	175	62	175	62.02	213	44	213.4	44.53	135	71	135.1	71.84
70	192	68	192.3	67.94	232	49	232.7	49.20	148	78	148.3	78.65
80	207	74	208.4	73.61	251	54	251.2	53.79	161	85	161.3	85.4
90	226	78	226	79.2	269	57	269.1	57.95	174	92	174.2	92.13
100	239	85	239.5	84.86	287	62	286.6	62.35	186	98	186.1	98.26
110	254	90	254.8	90.15	303	65	304.1	65.35	198	104	198	104.2
120	268	94	269.3	95.08	319	70	320.7	70.39	210	110	209.8	110.2
130	283	99	283.2	100	336	74	336.9	74.17	221	115	221.3	115.8
140	298	104	297.1	105.2	352	78	353.4	78.21	231	121	232.6	121.5
150	310	109	311.2	110.2	369	81	369	82.02	241	125	243.6	127

Tableau IV-10: Statistique des deux premiers moments physiques (R_p , ΔR_p) lors de l'implantation ionique dans les cibles (BaZrO₃, CaTiO₃ et le Pb) par des ions de Thorium à des énergies variant entre 50 KeV jusqu'à 150 KeV pour les deux dose ($\varphi = 10^4$ ions/cm², $\varphi = 10^5$ ions/cm²) « SRIM2008 ».

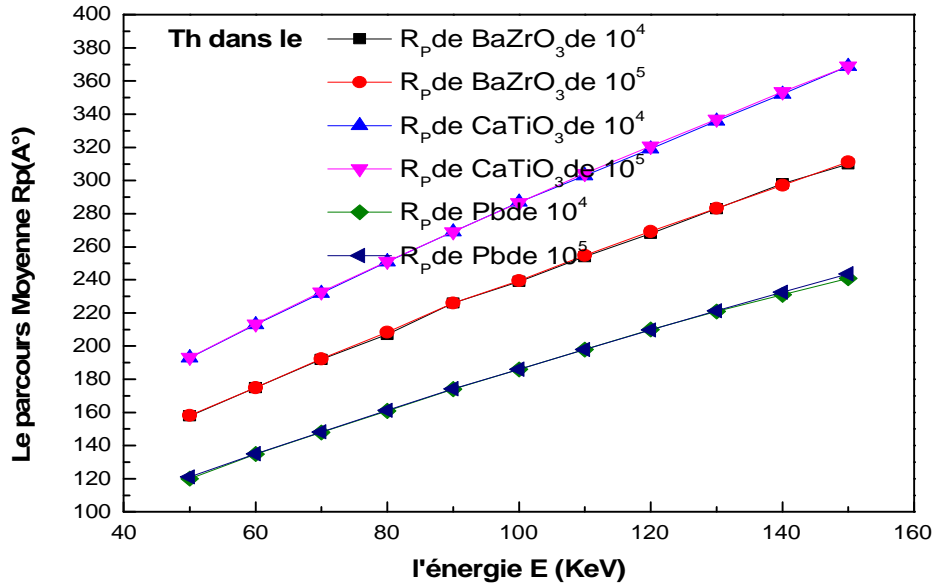


Figure IV-40: Les profils de distribution des pénétrations des ions de Thorium dans le BaZrO₃, CaTiO₃ et le Pb pour les deux dose ($\varphi = 10^4$ ions/cm², $\varphi = 10^5$ ions/cm²) à des énergies variant entre 50 KeV jusqu'à 150 KeV « SRIM2008 ».

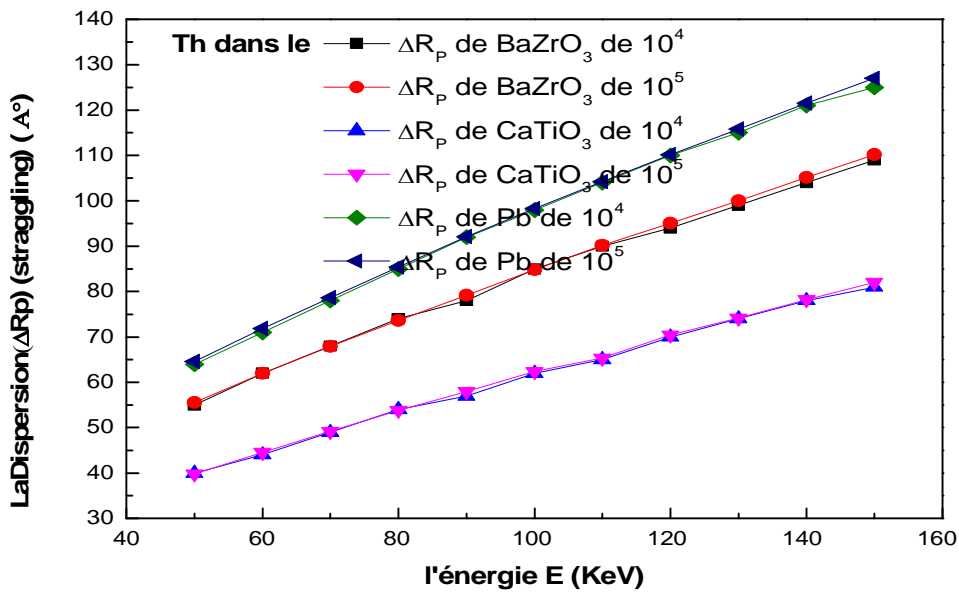


Figure IV-41: La variation de la déviation standard ΔR_p des ions de Thorium en fonction de l'énergie dans le BaZrO₃, CaTiO₃ et le Pb pour les deux dose ($\varphi = 10^4$ ions/cm², $\varphi = 10^5$ ions/cm²) à des énergies variant entre 50 KeV jusqu'à 150 KeV « SRIM2008 ».

IV.6. Résumé des résultats et conclusions :

Le tableau IV-11, représente le cas de la désintégration de l'uranium 238 en particules alpha d'énergie de l'ordre 4.2 MeV et un noyau de thorium d'énergie de 80 KeV, pour des doses déférents ($\varphi = 10^4$ ions/cm², $\varphi = 10^5$ ions/cm²) les résultats trouvés confirment bien notre analyse.

Ion	dose (ions /cm ²)	Energie (KeV), Angle d'incidence (degré)	Se(E)		Sn(E)				Ionisation Totale (%)	Energie Elastique Totale (%)
			IONISATION		LACUNES		PHONONS			
			Ion (%)	Cascade (%)	Ion (%)	Cascade (%)	Ion (%)	Cascade (%)		
He	10 ⁴	4,2MeV, 0°	99,71	0,06	0,0	0,01	0,04	0,18	99,77	0,23
Th		80KeV, 0°	8,46	25,66	0,22	4,03	0,51	61,12	34,12	65,88
He	10 ⁵	4,2MeV, 0°	99,71	0,06	0,0	0,01	0,04	0,18	99,77	0,23
Th		80KeV, 0°	8,52	25,67	0,22	4,02	0,51	61,06	34,19	65,81

Tableau IV-11: Distribution des pertes d'énergies électroniques et nucléaires dans le BaZrO₃ bombardé par des ions d'Hélium et de Thorium pour les deux dose

($\varphi = 10^4$ ions/cm², $\varphi = 10^5$ ions/cm²).

1°)- pour l'ion d'Hélium :

On à les mémés résultats pour les deux doses ($\varphi = 10^4$ ions/cm², $\varphi = 10^5$ ions/cm²).

- 99,77 % de l'énergie incidente (4.2MeV) dissipée sous forme d'ionisations et excitations.
- 0,23 % de l'énergie est dissipée par des déplacements atomiques.

2*)- pour L'ion de Thorium :

1)- $\varphi = 10^4 \text{ ions/cm}^2$

- 34,12 % de l'énergie est dissipée sous forme de pertes électroniques.
- 65,88 % de l'énergie est dissipée par les déplacements atomiques.

1)- $\varphi = 10^5 \text{ ions/cm}^2$

- 34,19 % de l'énergie est dissipée sous forme de pertes électroniques.
- 65,81 % de l'énergie est dissipée par les déplacements atomiques.

On a presque les mêmes valeurs pour les deux doses.

Les noyaux de reculs concernant la désintégration de l'uranium (le thorium) d'énergie est

de l'ordre de 80 KeV, de masse très grande comparée à la masse des différents constituants des pérovskites, et au nombre égal à celui des alpha émis ~ 12500 noyaux de thorium par seconde.

Ces noyaux se distribuent dans la zone superficielle d'épaisseur environ $2R_p \sim 414 \text{ \AA}$ ($E = 80 \text{ KeV}$, $R_p = 207 \text{ \AA}$, *tableau IV-5*), comparé à la zone affectée par les particules alpha (He) qui de l'ordre de 106200 \AA ($10,620 \text{ \mu m}$, $E=4.2 \text{ MeV}$), on constate que plus de 60% de l'énergie de thorium est dissipée par des collisions élastiques, par des déplacements des atomes cibles, en plus ces atomes une fois dans la cascade de collision contribuent beaucoup plus à la création de désordre dans les cibles pérovskites *figures IV-31- 33*.

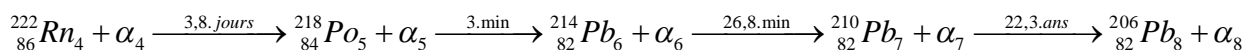
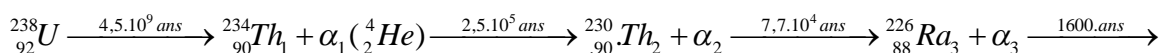
Les particules alpha accélérées à des énergies de 1 à 6 MeV dans les cibles étudiées (BaZrO_3 , CaTiO_3 et Pb) sont thermalisées par des chocs successifs et cèdent plus de 99% de leurs énergies par des chocs inélastiques avec les électrons (voir *tableau IV-11*) sous forme d'ionisations et excitations, et le reste de l'énergie est dissipé en fin de parcours par des chocs élastiques avec les atomes cibles. Le nombre de déplacement de ces atomes cibles par ion incident varie entre 120 et 200, voir *figure IV-21*.

Nos résultats de calculs confirment bien les études expérimentales réalisées par [13, 14, 15] sur le bombardement avec des ions d'hélium dans les céramiques. Voici les conclusions qu'on peut tirer :

- ✓ Les particules alpha se distribuent en profondeur d'une façon asymétrique (voir *figure IV-15* et s'accumulent en contraignant la matrice pérovskite ou même formant des bulles [16], dans ces deux cas, il y'a forte chance pour que l'accumulation d'He après une certaine dose de saturation conduit à la fissuration [3] et même à une amorphisation partielle [17]. Il faut préciser que les auteurs [3, 16,17] ont réalisé leurs travaux expérimentalement, avec des doses des particules alpha de 10^{16} à 10^{19} ions α/g réalisées au bout d'un temps de quelques heures, alors que dans la nature, les matériaux pérovskites sont exposés à des doses de la radioactivité naturelle qui sont dans le cas de l'uranium de 12500 particules alpha et 12500 noyaux de

thorium par seconde, et pour arriver à des doses expérimentales pour un gramme d'uranium il faut un temps de plusieurs milliers d'années ou il faut une quantité d'uranium très grande.

- ✓ les distributions des alphas dans les matériaux pérovskites diffèrent de celles dans le plomb par la dispersion des parcours, c'est-à-dire que la largeur de la zone affectée par l'irradiation dans le cas du Pb est supérieure à celle dans le cas des céramiques utilisées dans nos calculs, donc, ces matériaux céramiques peuvent mieux arrêter les alphas que le plomb *tableau IV-2*.
- ✓ On a deux types d'irradiations :
 - 1) **L'irradiation externe** qui est le but de notre étude « double bombardement des pérovskites avec les α et les noyaux de thorium 234 ».
 - 2) **L'irradiation interne** qui est la suite des désintégrations dans la série radioactive de l'uranium c'est-à-dire, le Thorium 234 donne des α et un noyau de thorium 230 et ainsi de suite:



Nous pouvons supposer que les 8 processus de désintégrations ci-dessus énumérés, contribuent de la même manière, ce qui nous donne une image approchée des effets combinés du phénomène global des désintégrations. C'est ainsi que les noyaux de thorium vont à leurs tours donner des α d'énergie de l'ordre de 4,5 MeV et des noyaux de thorium 230 d'énergie < 100 KeV et ainsi de suite jusqu'à l'élément stable qui est le plomb 206.

Pour le processus externe, nous distinguons en fait deux zones bien séparées le long de l'épaisseur de la matrice Pérovskite pour une dose de $\varphi = 10^4 \text{ ions/cm}^2$:

La première zone qui s'étend de 0 à 414 Å où nous avons une distribution exclusive des noyaux de Th²³⁴ qui sont entièrement piégés.

La deuxième zone qui s'étend de 106200 à 109290 Å ($R_p + \Delta R_p = 106200 + 3090 = 109290 \text{ Å}$) où s'accumulent les alphas.

Par conséquent, l'ensemble des effets combinés donne une première zone affectée par les noyaux lourds « Th234, Th230,Pb206 » de 0 à 3412 Å ($414 \times 8 = 3412$), et une deuxième zone qui s'étend donc de 106200 à 112702 Å ($109290 + 3412 = 112702 \text{ Å}$).

- ✓ Et nous concluons en disant que la zone globale affectée par tous le processus de désintégration pendant des milliers d'années est inférieure à 12 μm
- ✓ La zone intermédiaire entre 3412 Å et 106200 Å est pratiquement non affectée.

Les noyaux de thorium sont piégés en positions interstitielles et substitutionnelles. Les actinides ayant un rayon ionique comparable à celui de Ba et Ca, peuvent de ce fait occuper leurs positions (Th : 95 pm, Ba : 135, Ca : 100).

Références :

- [1] <http://www.elementschimiques.fr/?fr/elements/z/56>
- [2] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and M. D. Ziegler, available from *www.SRIM.org* (2008)
- [3] C. Sabathier, Effet de l'irradiation dans une Perovskite : utilisation de cette matrice pour le conditionnement des actinides, Thèse de doctorat, Université Paris XI ORSAY, N° D'ordre : 7246, juillet 2003.
- [4] Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U., The stopping and Range of Ions in Solids, New York: Pergamon Press, 1985, 321 p.
- [5] J. F. Ziegler, T. M. Manoyan, the Stopping of ions in compounds. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. B, U35, P 215-228 (1988).
- [6] N.Moncoffre, Mat Sc Eng 1987. 90,99.
- [7] F. Z. Benkenfoud, A. Belaidi, S. Hiadsi, A. Zanoun, Nitrogen phosphorus ions implantation in iron based alloys, envoy 20/08/1999. Au Algerian Journal of Advanced Physics AJAM36/2000, December 2000.
- [8] S. Hiadsi, A. Belaidi, F. Z. Benkenfoud, D. Kadri, Nitrogen and Phosphorus Implantation in alloy amorphous ($\text{FeCrC}_{12}\text{P}_8$) Algerian Journal of Advanced Materials. 06/09/99.
- [9] Lindhard J., Scharff M. and Shiott H. E., Range concepts and heavy ion ranges., Mat. Phys. Medd., 33 (1963), 14.
- [10] F. Z. Benkenfoud, S. Hiadsi, A. Zanoun, A. Belaidi. Study of Evolution the Thermal Phase at Low Energy in Stainless Steel. Phy. Chim. New 17 (2004) 85-92.
- [11] S. Hiadsi, L. Halles, A. Mokedem, A. Allali. Les mecanismes lies aux cascades de collisions dans le Fer. SIPE7 CUBechar Oct 2004.
- [12] S. Hiadsi, G. Marest, J. Tousset, P. Guiraldenq, Ngyen Du. Implantation ionique d'azote en surface dans des rubans métalliques amorphe types Fe-CR-P-C en vue d'améliorer leurs résistances à l'usure. 12^{eme} Congrès Mondial des traitements de surface octobre 1988.

[13] Ouchani S., J.-C. Dran and Chaumont J., Applied Geochemistry, 13 (1997) 707-714,

"Exfoliation and diffusion following helium ion implantation in fluoroapatite : implications for radiochronology and radioactive waste disposal."

[14] Ziegler J. F., Biersack J. P., Stopping and Range of Ions in Matter, SRIM 2003.10.

[15] Ouchani S., J.-C. Dran and Chaumont J. ; Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 132 (1997)

447-451, "Evidence of Ionization Annealing Upon Helium Ion Irradiation of Pre-Damaged Fluoroapatite".

[16] Ouchani S., J.-C. Dran and Chaumont J., Applied Geochemistry, 13 (1997) 707-714,

[17] Philippe .Carrez, Evolution des Silicates Interstellaires et Circumstellaires : le Rôle des

Irradiations., Thèse de doctorat, USTL France, N° D'ordre : 3155, 27 septembre 2002.



« Il ne faut conclure que quand on ne peut pas faire autrement ».

Louis Pasteur

**« La science est une série
D'erreurs corrigées »**

Certains oxydes pérovskites sous forme cristalline, plus particulièrement la zirconite de baryum (BaZrO_3), le titanate de calcium (CaTiO_3), et le plomb (Pb), sont des matrices potentielles pour le confinement des produits de fission (Thorium, des actinides mineurs.... Etc). Ce travail concerne l'étude des propriétés physico-chimiques de ces matrices, avec un accent particulier sur leur comportement vis-à-vis de l'irradiation et leur capacité à confiner les produits de fission. Les irradiations à basse énergie et l'incorporation d'analogues stables de produits de fission (Th, He) dans des monocristaux de (BaZrO_3) et (CaTiO_3) (phase cubique stabilisée avec ABO_3) et (Pb) ont été réalisées avec une modélisation numérique. En utilisant comme outil informatique le logiciel SRIM-2008 qui est basé sur la méthode de Monte-Carlo. Pour caractériser le désordre créé par l'irradiation (Th, He), et pour étudier le relâchement des produits de fission. Nous avons aussi déterminé la nature du désordre créé. Les résultats numériques indiquent que l'irradiation de (Pb), (BaZrO_3), (CaTiO_3) avec comme ions lourds le Thorium de quelques centaines de keV (50-150 KeV) et ion léger comme le noyau de l'hélium de quelques MeV (1-6 MeV) crée un désordre structural important dans les matrices cristallines dans une zone superficielle d'épaisseur de 414 Å à des énergies de l'ordre 80 KeV pour les ions de Thorium est de 106200 Å à des énergies de l'ordre 4.2 MeV pour les ions d'hélium. Le désordre total (amorphisation) n'est jamais atteint dans le cas des deux matériaux à structure pérovskites (la zirconite de baryum (BaZrO_3) et le titanate de calcium (CaTiO_3)), contrairement au plomb (Pb). Ces résultats montrent également l'influence déterminante de la concentration en produits de fission sur leur relâchement dans les matériaux étudiés, avec une forte augmentation du relâchement quand la concentration excède une valeur seuil, ou en présence de défauts produits par une irradiation avec des ions lourds de thorium (Th) et légère l'hélium (He).

Finalement, nous nous proposons les perspectives suivantes :

- La réalisation expérimentale des résultats obtenus (requis) durant la simulation.
- Etudier l'effet de la température sur ces matériaux (BaZrO_3 , CaTiO_3 , Pb), vu son effet non négligeable dans ce genre d'étude.