

Caractérisation de la diffusion : mesures par faisceaux d'ions rapides (II)

Diffusion élémentaire à l'échelle submicrométrique via les techniques nucléaires (IBA)

Thierry SAUVAGE, CNRS/CEMHTI, Orléans

MOTS CLES

Découverte des techniques IBA (Ion Beam Analysis)

Techniques IBA : Des techniques pour l'étude des mécanismes de diffusion

Exemple d'application « Diffusion He dans le verre nucléaire »

Diffusion élémentaire à l'échelle submicrométrique via les techniques nucléaires (IBA)

- Fondamentaux des techniques IBA (Ion Beam Analysis)
- Mise en œuvre des techniques nucléaires et Paramètres expérimentaux
- Analyse qualitative d'un spectre de particules nucléaires
- Analyse quantitative d'un spectre de particules nucléaires
- Caractéristiques d'un spectre de particules nucléaires et simulation d'un spectre
- Exemple d'application : Mobilité de l'hélium au sein du verre nucléaire inactif SON68

Diffusion élémentaire à l'échelle submicrométrique via les techniques nucléaires (IBA)

➤ Fondamentaux des techniques IBA (Ion Beam Analysis)

Interactions ions rapides - matière

Introduction aux techniques IBA

Quelle est l'ordre de grandeur de la profondeur analysée par techniques IBA ?

Quels rayonnements sont émis lors d'une interaction d'ions d'énergie du MeV avec la matière ?

INTERACTION IONS MATIERE

Pouvoir d'arrêt d'ions de l'ordre du MeV

⇒ Perte d'énergie $\Delta E = \left(\frac{dE}{dX} \right)_{A_m B_n} \cdot X$ (keV)

Avec $\frac{dE}{dX}$: Perte d'énergie linéique keV / (10^{15} at/cm²) ou keV / (g/cm²)

X Epaisseur du composé $A_m B_n$ (10^{15} at/cm²) ou (g/cm²)

⇒ Pouvoir d'arrêt $S_{A_m B_n} = - \left(\frac{dE}{dX} \right)_{A_m B_n}$ (keV / (10^{15} at/cm² ou g/cm²))

⇒ Epaisseur X déterminée par technique IBA ⇒ 10^{15} at/cm²

⇒ Conversion de X de at/cm² en cm X/N_v Avec N_v : densité atomique (at/cm³)

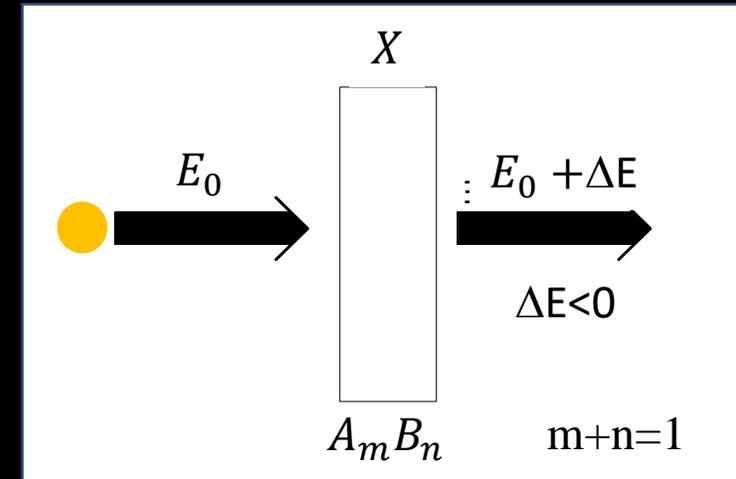
$$N_v = \frac{N_a \cdot \rho}{M_{A_m B_n}}$$

Pour le composé $A_m B_n$ avec $m+n=1$ $S_{A_m B_n} = m \cdot S_A + n \cdot S_B$

N_a : Nombre d'Avogadro
 ρ : densité volumique (g/cm³)
 $M_{A_m B_n}$ Masse moléculaire (g)

S(E) primordial pour la définition de résolution en profondeur des techniques IBA

Il est dépendant du milieu traversé et du couple Masse et Energie du projectile



Deux processus de perte d'énergie $S = S_{\text{Nucléaire}} + S_{\text{Electronique}}$

- **Collision élastique Noyau / Noyau $S_{\text{Nucléaire}}$**

Interaction coulombienne, plus ou moins écrantée par nuages électroniques de l'ion incident et atome cible

Peu de chocs, Transfert d'énergie et déviation angulaire importants, déplacements d'atomes ...

Cascades nucléaires

- **Collision inélastique Noyau / Electrons $S_{\text{Electronique}}$**

Nombreux chocs, Faible déviation angulaire excitation électronique, ionisation

Cascades électroniques

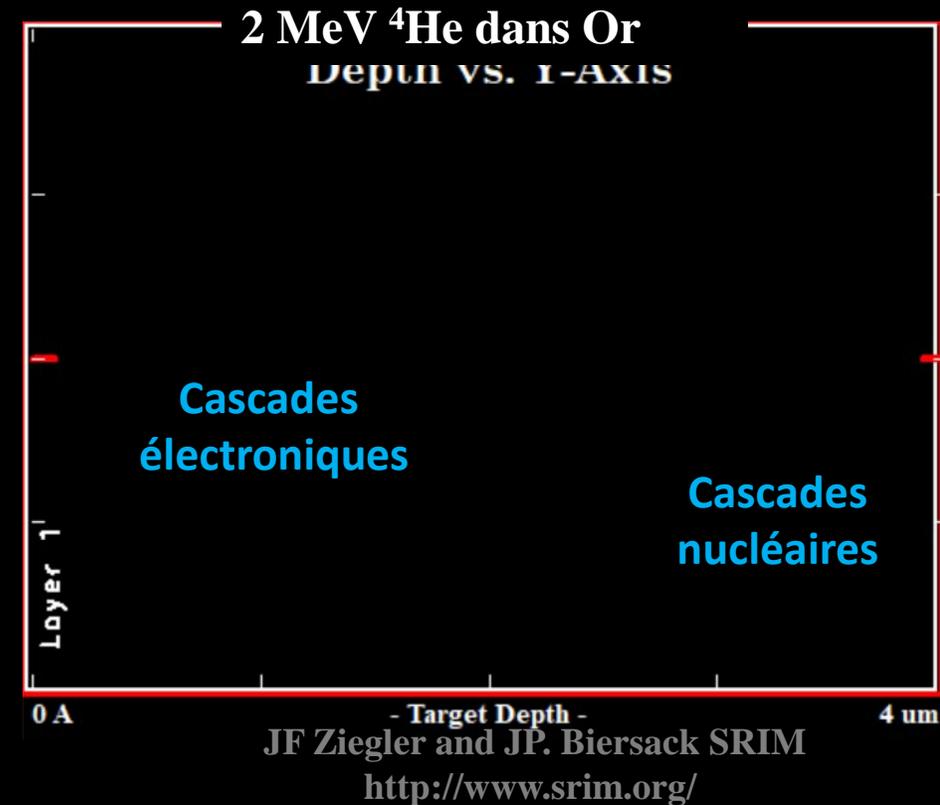
Plusieurs régimes

- **Haute E** Ion incident épluché de ses électrons, Charge ponctuelle Z_1e , Interaction par potentiel coulombien avec électrons atome cible

- **Energie de l'ordre du MeV / uma** Compétition entre capture et ionisation de l'ion incident, Pic de Bragg,

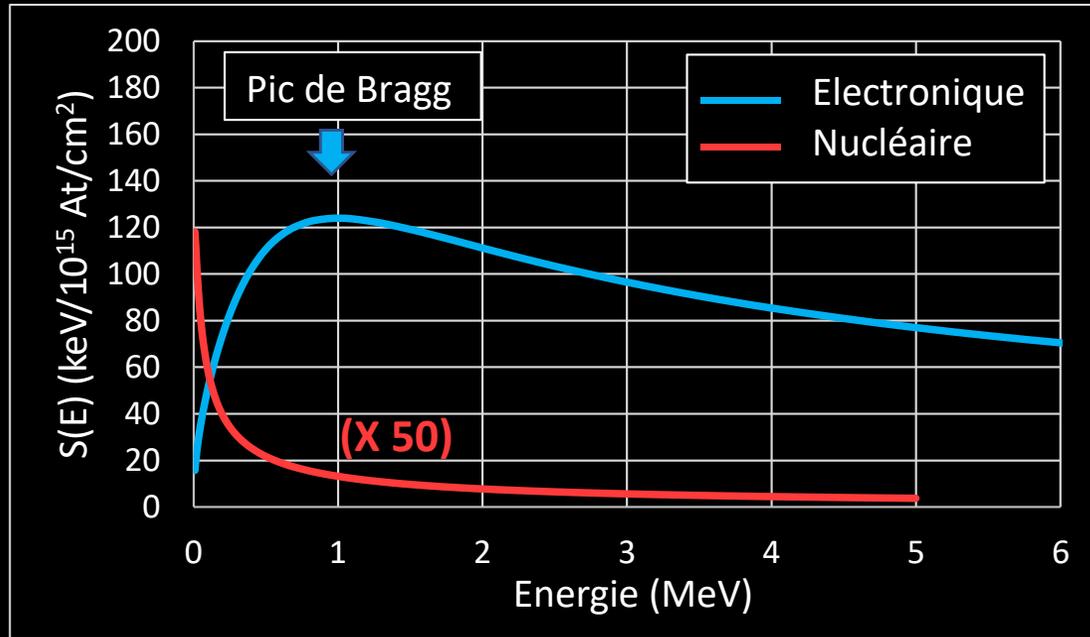
- **Basse énergie** Neutralisation de l'ion et formation d'une quasi-molécule. Perte d'énergie par réarrangement des niveaux électroniques lors de formation de la quasi-molécule

+ **Capture par réaction nucléaire**

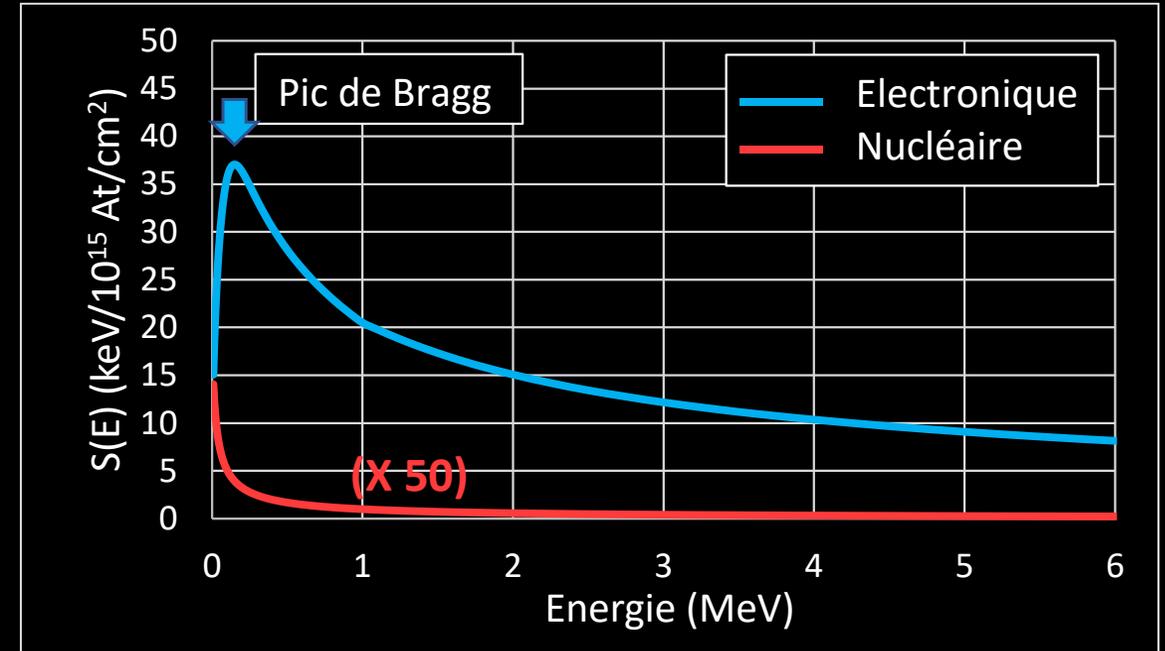


Qui est majoritaire de $S_{\text{Nucléaire}} + S_{\text{Electronique}}$?

Particules α dans Or



Particules protons dans Or



A 2 MeV, $\frac{S_{\text{Electronique}}}{S_{\text{Nucléaire}}} = 720$

Quelle que soit E, $S_{\text{Electronique}} > S_{\text{Nucléaire}}$

$[S_{\text{Elec.}}]_{\text{Alphas}} > [S_{\text{Elec.}}]_{\text{Protons}}$

Formule de Bethe $\left(\frac{dE}{dX}\right)_{\text{Elec}} \propto Z_1^2 Z_2$

Z_1 : Numéro atomique du projectile
 Z_2 : Numéro atomique de l'élément cible

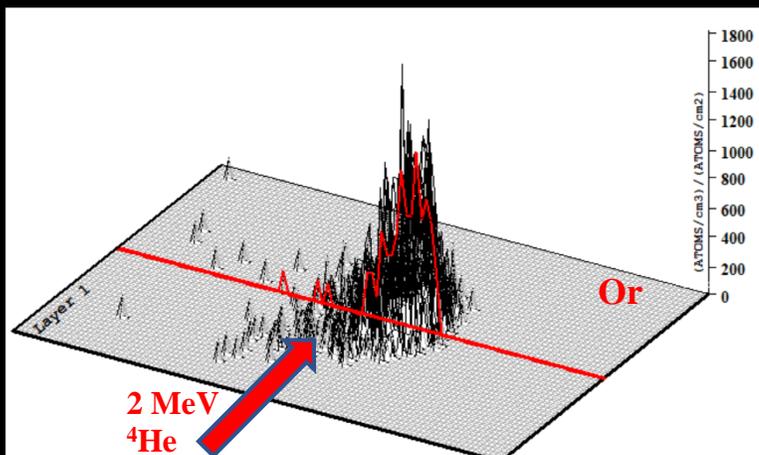
Notion de parcours

Implantation de l'ion dans le matériau quand $v = 0$

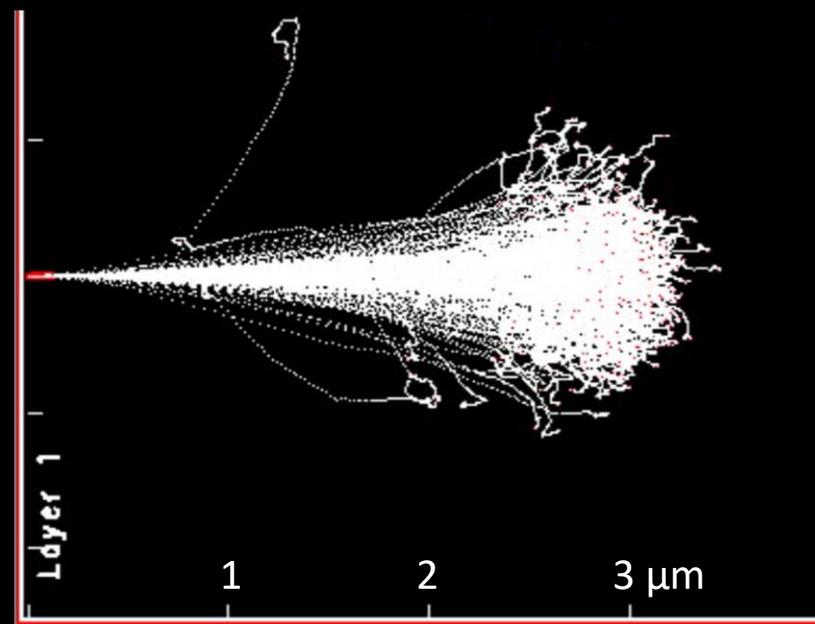
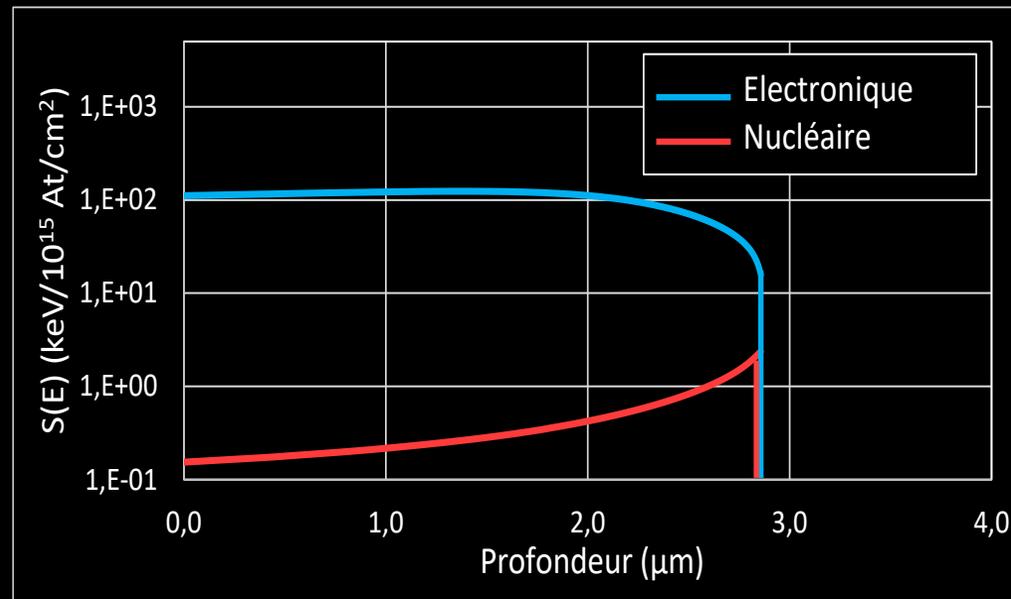
Parcours projeté
$$R_p(E_0) = \int_0^{E_0} \left(\frac{1}{S(E)} \right) dE$$

$$R_p = 2,9 \pm 0,3 \mu\text{m} = (17,1 \pm 1,8) \cdot 10^{18} \text{ at/cm}^2$$

Ordre grandeur Profondeur analysée par IBA
= qq μm (alphas) à qq dizaines de mions (protons)



2 MeV ^4He dans Or



Notion de Stragglng en énergie d'ions de l'ordre du MeV

Fluctuations statistiques du transfert d'énergie

$$(E_0 + \Delta E) \pm \sigma$$

$$\sigma_{Bohr}^2 = 260 \cdot Z_1^2 \cdot Z_2 \cdot \Delta x$$

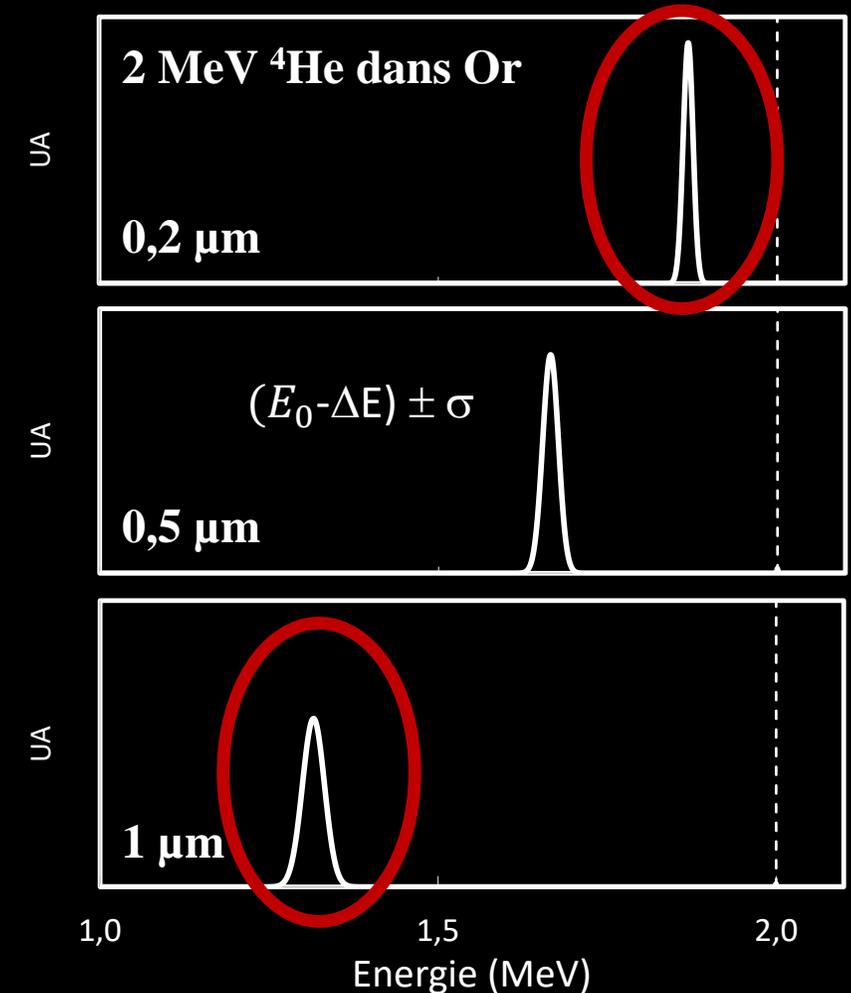
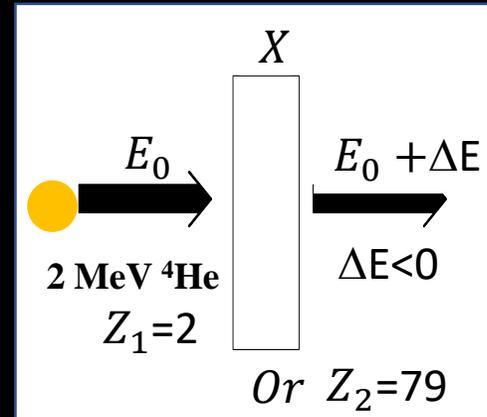
Δx Epaisseur [10^{15} atomes / cm^2]

⇒ Valide pour perte d'énergie intermédiaire

⇒ Distribution d'énergie gaussienne

⇒ Noyaux pénétrant dans gaz d'électrons libres ET $v_{\text{Noyau}} \gg v_{e^-}$

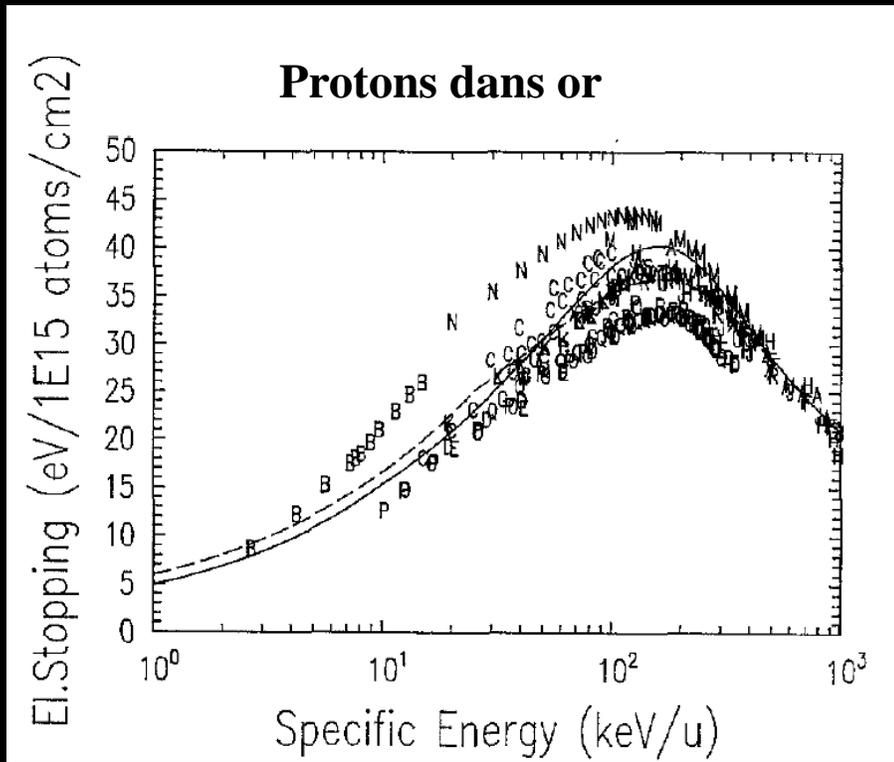
⇒ Effet S(E) négligé



Détérioré la résolution en profondeur des techniques IBA

Connaissance des pouvoirs d'arrêt
 ⇒ Primordial pour la quantification des spectres IBA

Expériences

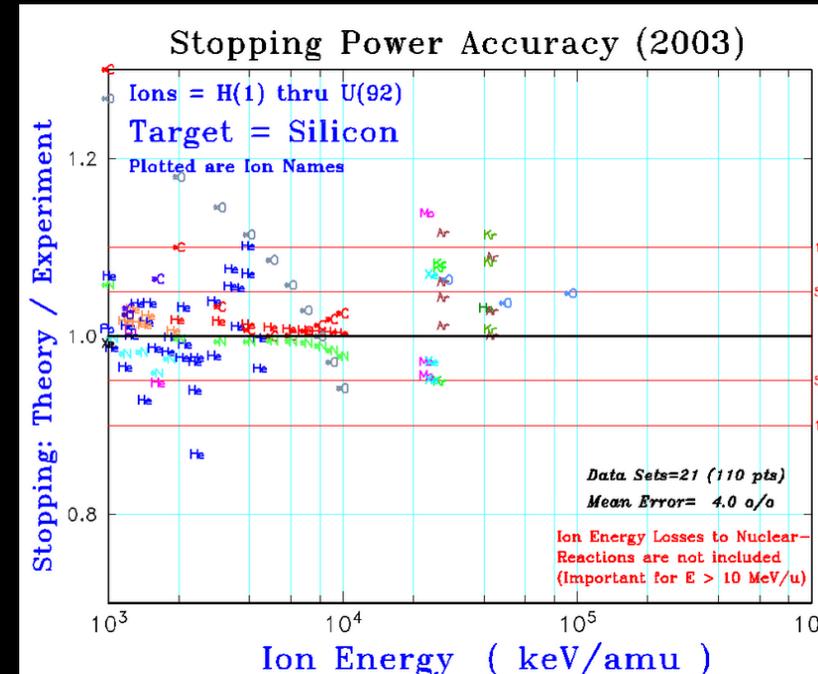


P. BAUER Nucl. Inst. and Meth. B45 (1990) 673-683

Précision du pouvoir d'arrêt SRIM $< \pm 5\%$
 Meilleure pour ions H et He

Logiciel SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter)

Simulation Monte-Carlo avec tirage aléatoire du paramètre d'impact pour chaque ion



INTRODUCTION DES TECHNIQUES IBA (ION BEAM ANALYSIS)

⇒ Classement en sous ensembles de spectroscopies

Spectroscopie de rayons X

PIXE

Spectroscopie de rayons γ

PIGE

Spectroscopie de particules nucléaires

RBS NRBS ERDA NRA

⇒ Classement en fonction de distance d'impact D_{\min}

Rayon a d'écran de Thomas-Fermi par Firsov

$$a = \frac{0,8853 \cdot a_0}{\left(\frac{1}{Z_1^2} + \frac{1}{Z_2^2}\right)^{2/3}} \text{ Avec } a_0 \text{ rayon de Bohr } a_0 = 0.529 \text{ \AA}$$

Si $D_{\min} \gg a$ Collision inélastique noyau – e⁻ **PIXE**

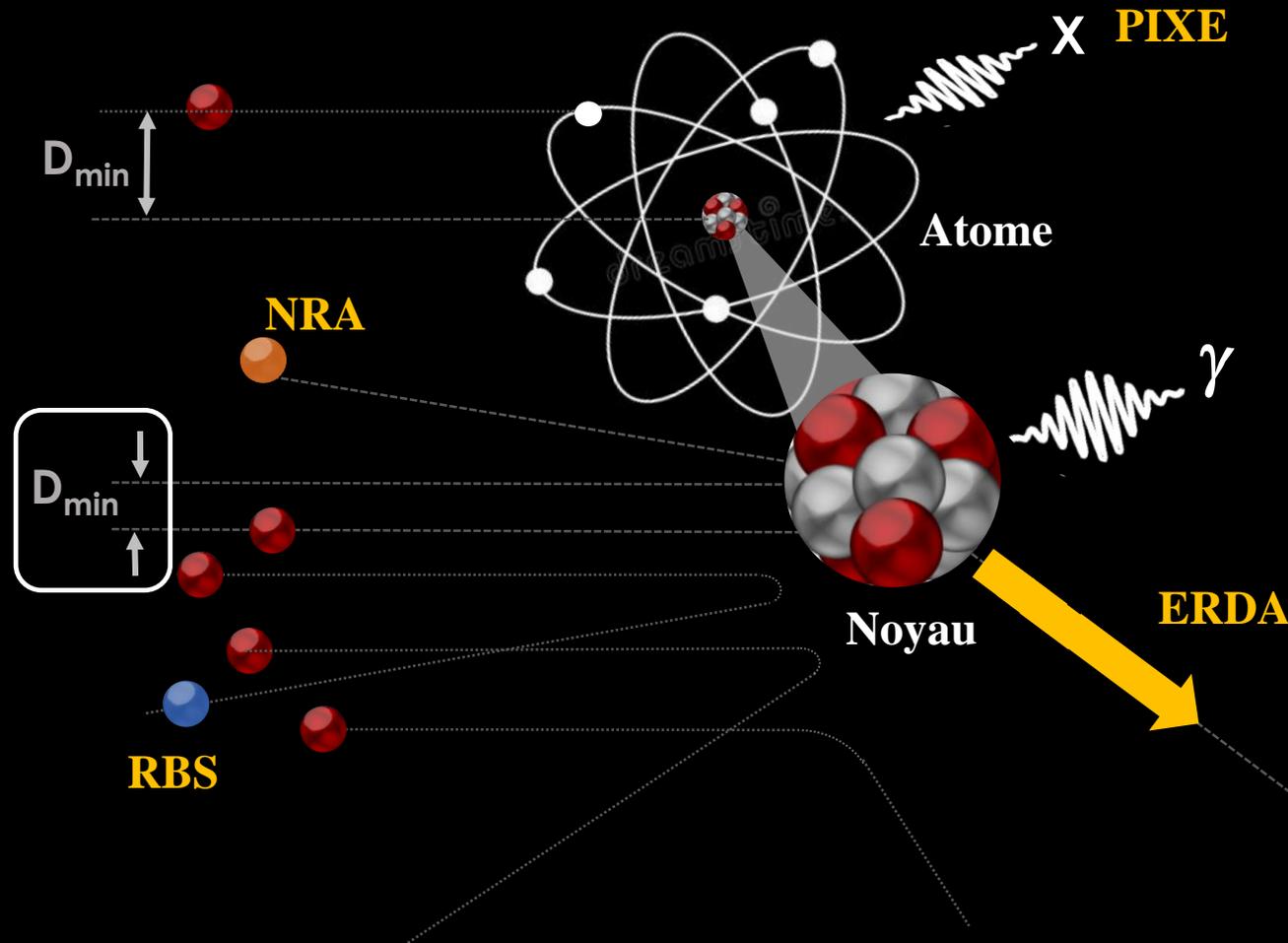
Polarisation du nuage électronique
Excitation électronique, ionisation

Si $D_{\min} \leq a$ Collision coulombienne élastique noyau – noyau

RBS

Si $D_{\min} \ll a$ Collision élastique mais contribution du potentiel attractif du noyau **NRBS ou EBS ERDA**

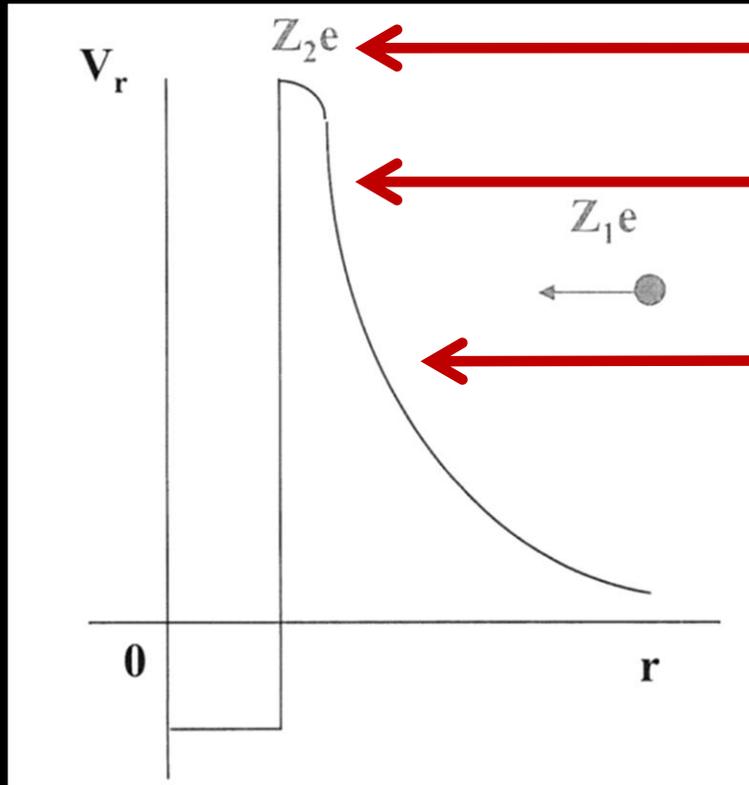
$D_{\min} \rightarrow 0$ Collision inélastique noyau – noyau et réactions nucléaires **PIGE NRA**



REACTION NUCLEAIRE ET BARRIERE COULOMBIENNE

Différents scénarios de choc entre M_1 et M_2 en fonction du couple (D_{\min}, E)

☞ Vaincre la barrière coulombienne E_b pour produire des réactions nucléaires



$E > E_b$ Réaction nucléaire

NRA

$E < E_b$ Réaction nucléaire par effet tunnel

NRA

$E < E_b$ Collision élastique

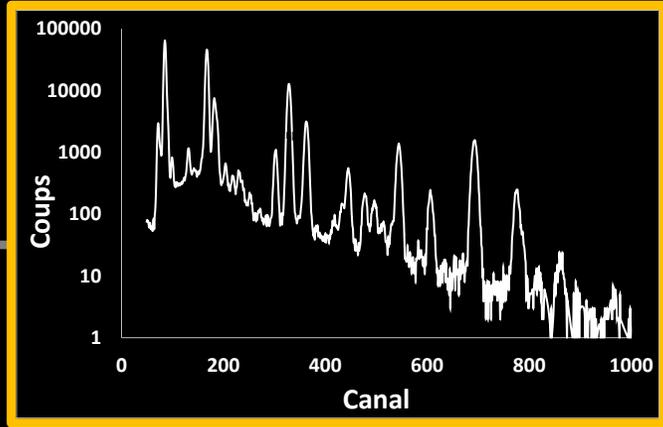
RBS

Barrière coulombienne

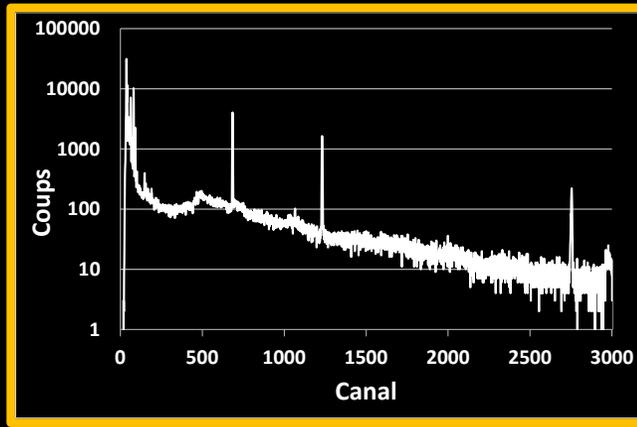
$$E_b \propto \frac{Z_1 \cdot Z_2}{(M_1^{1/3} + M_2^{1/3})}$$

Produire des réactions nucléaires sur des noyaux lourds = Augmenter l'énergie du projectile

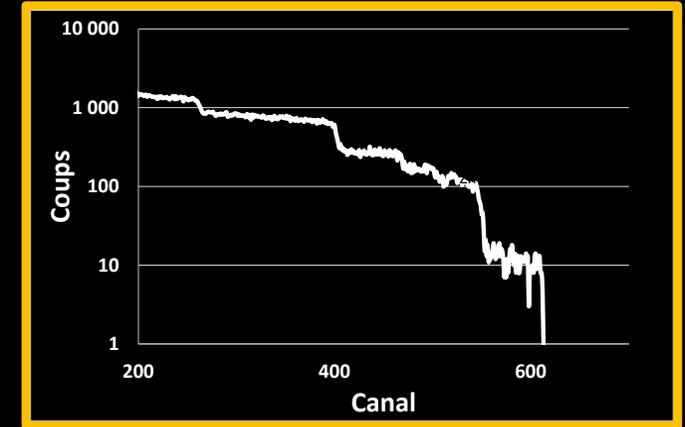
COUPLAGE DE TECHNIQUES IBA



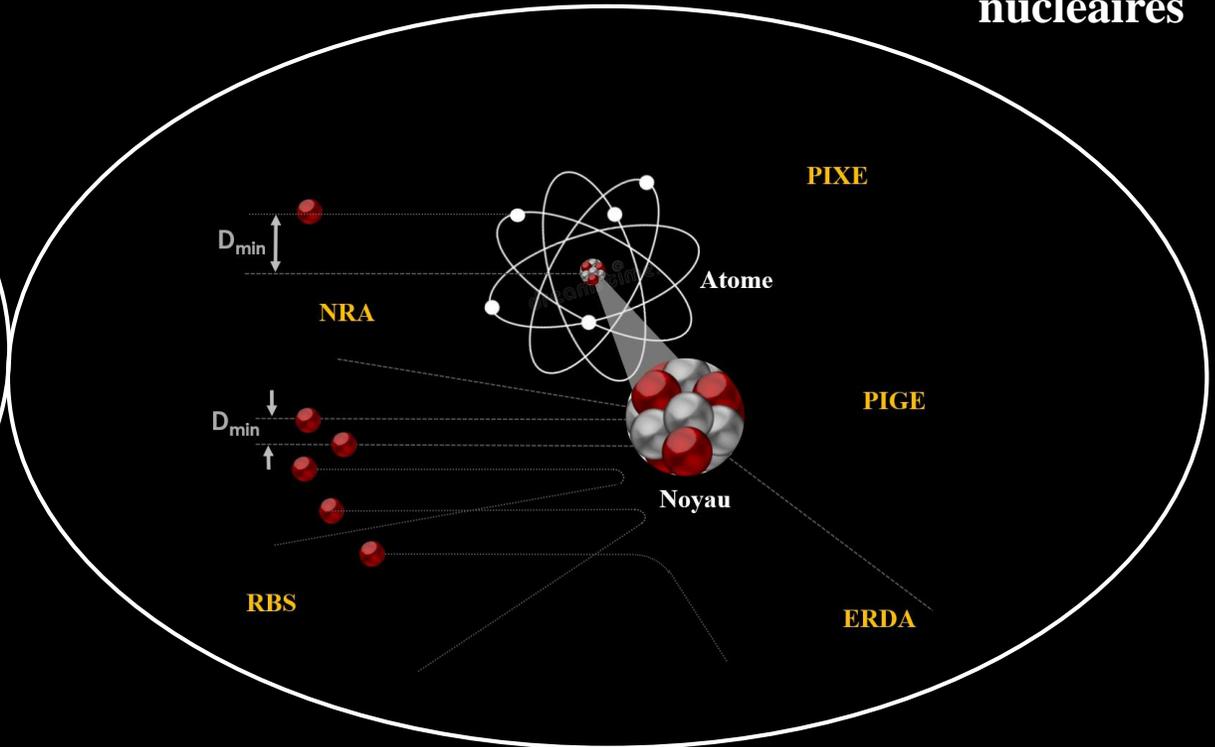
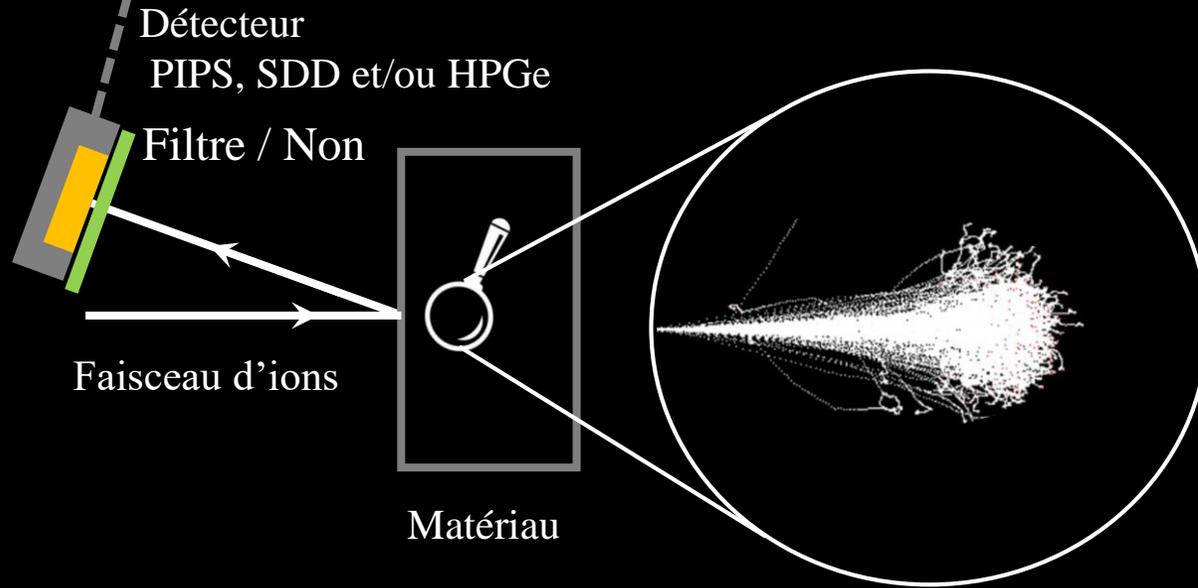
PIXE Spectroscopie de rayons X



PIGE Spectroscopie de rayons γ



RBS Spectroscopies de particules nucléaires



⇒ Que porte le signal détecté comme informations ?

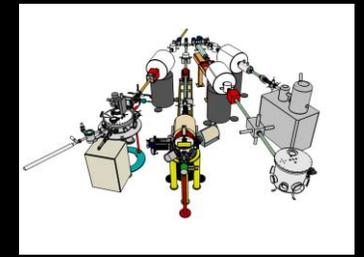
Diffusion élémentaire à l'échelle submicrométrique via les techniques nucléaires (IBA)

- Fondamentaux des techniques IBA (Ion Beam Analysis)
- **Mise en œuvre des techniques nucléaires et Paramètres expérimentaux**

Où peut on réaliser en France des expériences de caractérisation par IBA ?

Comment réaliser une analyse par spectroscopie de particules nucléaires ?

MISE EN OEUVRE DES TECHNIQUES IBA



⇒ Accélérateur CEMHTI



Pelletron 3 MV

Ions H^+ , HH^+ , D^+ , DD^+ , $^3He^+$, $^4He^+$

0.3-3 MeV

50 μ m to 10 mm

0,5 nA à 25 μ A

⇒ Trois Dispositifs expérimentaux pour IBA

Mini-Beam Line

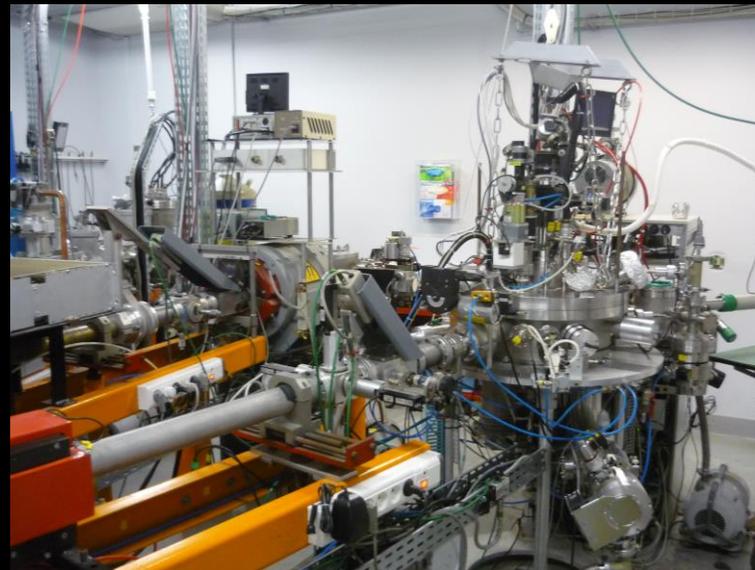
Mots-clés : Taille faisceau 50 μ m , Techniques PIXE, PIGE, RBS, ...

IBIC (Ion Beam Implantation and Channeling) experimental device

Mots-clés : Techniques de canalisation NRA and RBS

DIADDHEM setup (DISpositif d'Analyse de la Diffusion du Deutérium et de l'HElium dans les Matériaux)

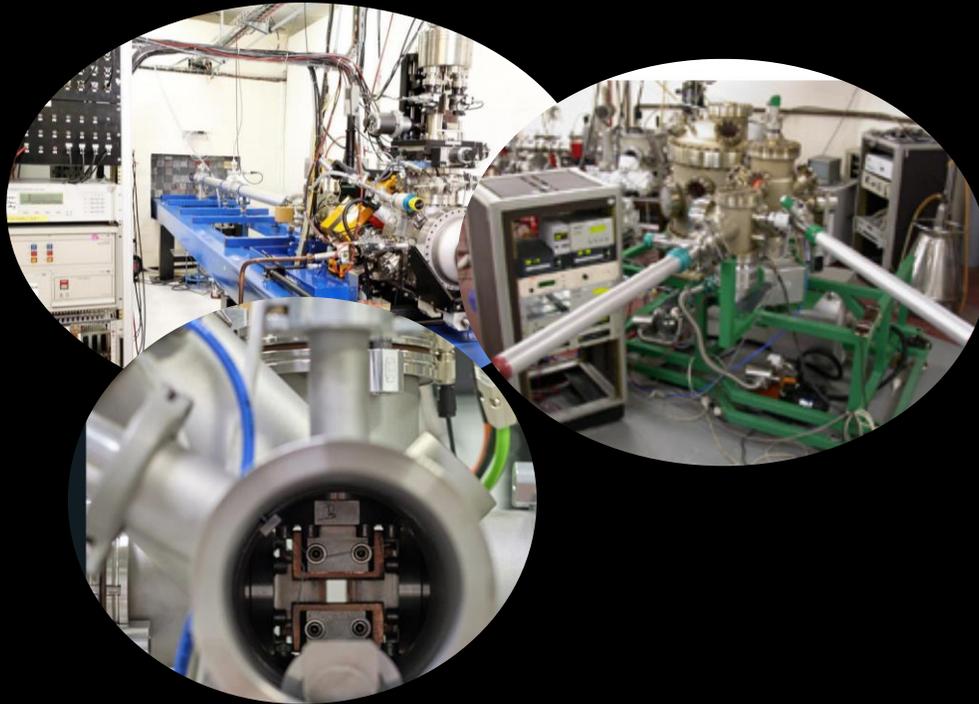
Mots-clés : Techniques NRA and RBS en temps reel, recuit in situ en T et sous atmosphere contrôlée



Chambres d'analyse sous vide secondaire

CENTRES IBA EN FRANCE

8 centres (CEMHTI, SAFIR, LEEL, JANNUS Saclay et Orsay, CENBG, C2RMF, ICUBE)



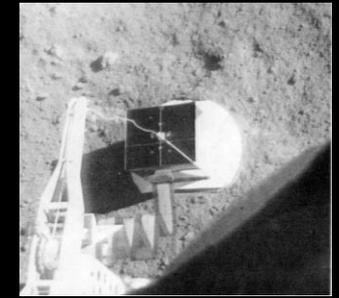
- Faisceau micrométrique
- Faisceau ions lourds
- MEIS
- Faisceau extrait
- ./..

IBA SUR LE TERRAIN

First “chemistry data ” on the moon

September 11, 1967

NASA, Pasadena, California

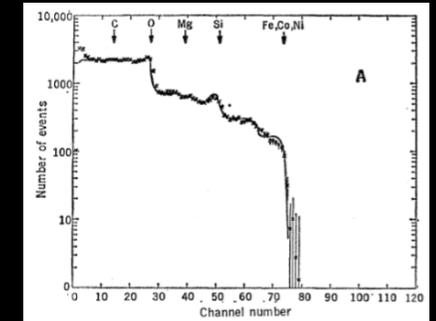


Picture taken by Surveyor V camera

Sensor head (7 x 6 x 5 inches, 2 kg) was lowered about 30 inches to the surface by a nylon line.

Six radiation sources (Curium 242) bombard the surface with alpha particles. Radiation detectors in the sensor head measure the energies of the backscattered alpha particles and protons from the surface.

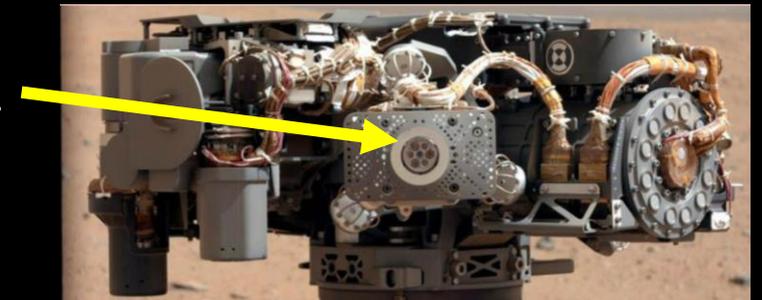
Chemical Analysis of the Moon at the Surveyor V
Landing Site 10.1126/science.158.3801.635



Chemical elements in rocks and soils of Mars

Rover Sojourner / Mars Pathfinder (1996)

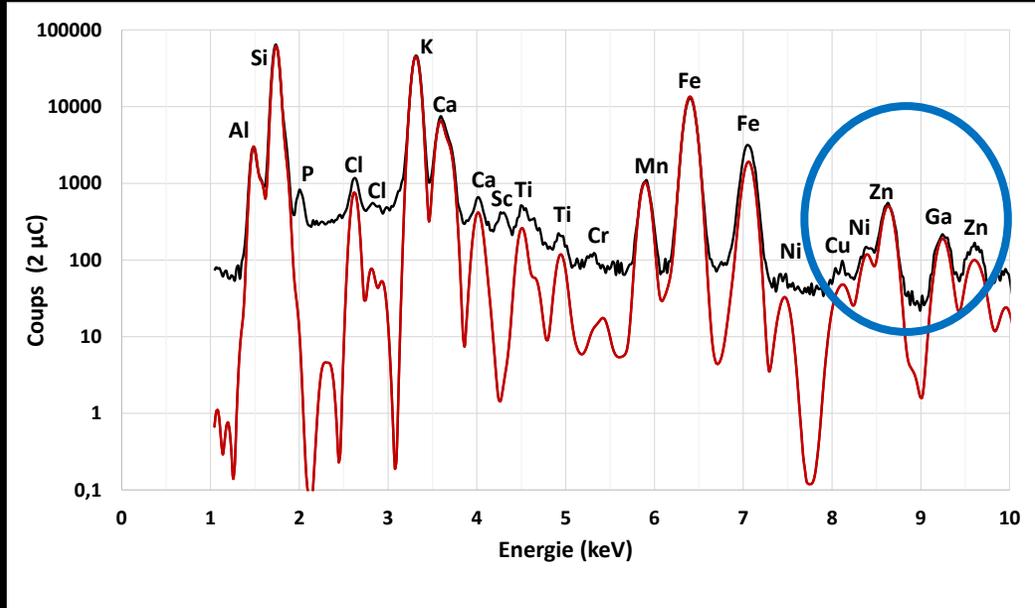
Alpha Particle X-
Ray Spectrometer
(APXS)
Rover Curiosity
(2011)



SPECTRES IBA SUR VERRES

Verre MACUSANI

Spectre PIXE 2,8 MeV protons



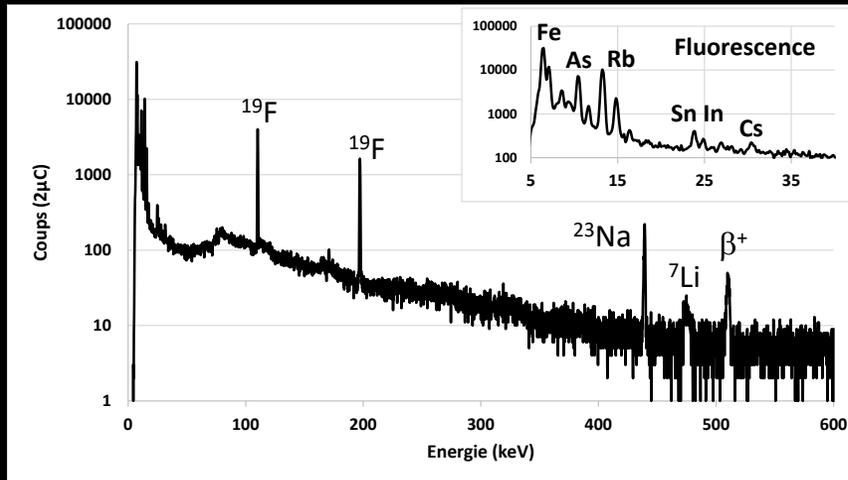
Analyse EDX

SiO ₂	72.26(0.51)
Al ₂ O ₃	15.79(0.22)
FeO	0.54(0.05)
MnO	0.03(0.03)
MgO	0.02(0.03)
CaO	0.19(0.03)
Na ₂ O	4.29(0.14)
K ₂ O	3.83(0.06)
TiO ₂	0.07(0.06)
F ¹⁰	1.33 ⁹
Total	98.35

M. Pichavant et al, Geochemical Society, Editor B. O. Mysen No.1, 1987

PIXE = Grande sensibilité pour éléments intermédiaires et lourds

Spectre PIGE 2,8 MeV protons



PIGE pour éléments légers $Z < 14$

PIGE et PIXE = Techniques complémentaires

Signal discret \Rightarrow Pas de profil en profondeur

Cartographie sur coupe transverse de MX pour grande longueur de diffusion ($>100 \mu\text{m}$)

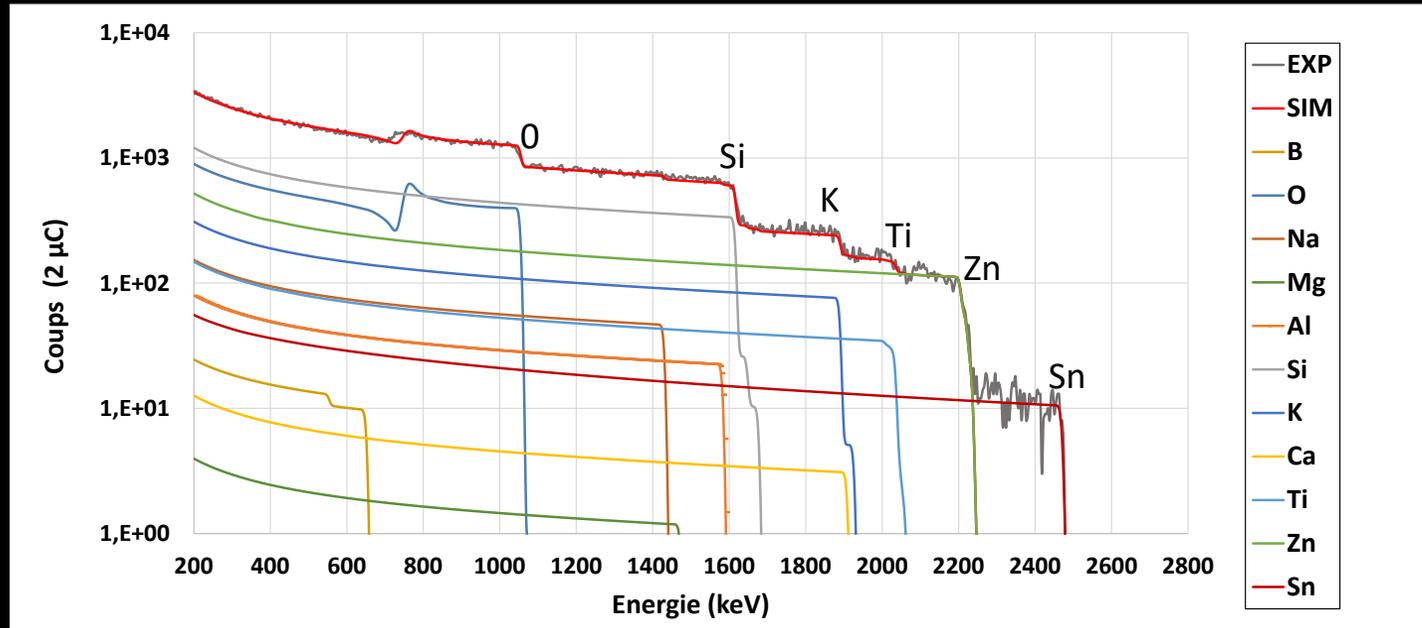
Autre possibilité pour PIGE

Résonance de probabilité de réactions nucléaires pour PIGE (Résolution en profondeur en fonction de l'isotope)

Verre VWR
Borosilicate/TiO₂

Spectre RBS
2,8 MeV Alphas

Verre Float
Présence de Sn
0,05 %at. / 0,2 μm



Analyse fournisseur

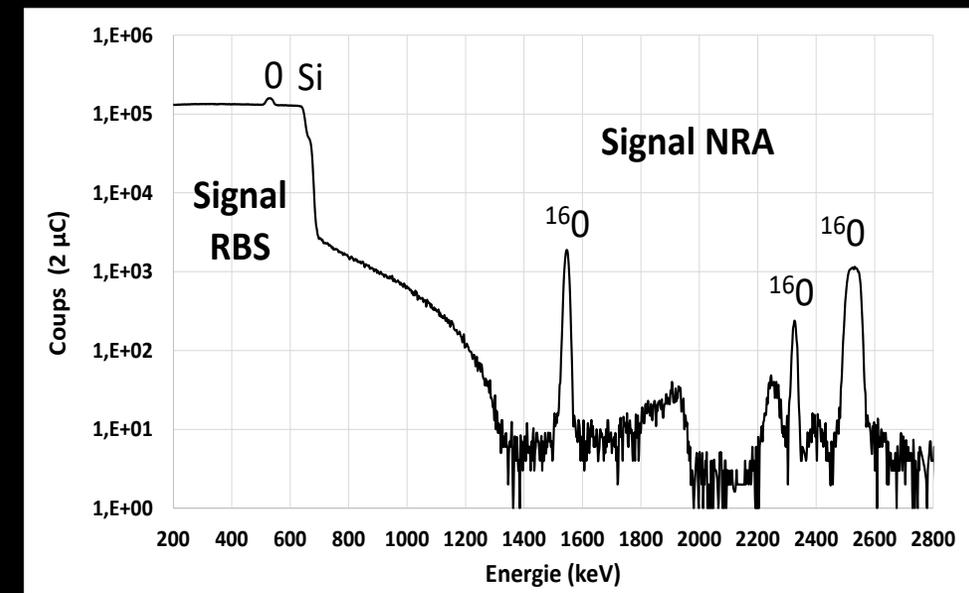
VWR	%at.
Si	21,28
B	5,86
Al	1,65
Na	4,68
Ca	0,01
Ba	0
Zn	1,7
K	2,73
Mg	0,01
Ti	0,94
O	61,13

Signal continu pour RBS Profil en profondeur avec résolution 10-30 nm
AVEC Interférences spectrales pour verres de composition complexe

La spectroscopie de particules nucléaires excelle pour la caractérisation de couches minces.

Forte complémentarité RBS et NRA

Couche SiO₂/Si
Spectre NRA
0,9 MeV D⁺



PARAMETRES EXPERIMENTAUX D'UN SPECTRE DE PARTICULES NUCLEAIRES

Géométrie d'analyse RBS, NRBS et NRA

⇒ Géométrie IBM

α Angle d'incidence du faisceau / Normale Cible

β Angle de sortie particule détectée / Normale Cible

θ Angle de diffusion

$$\alpha + \beta + \theta = 180^\circ$$

⇒ Angle solide de détection $\Omega = \frac{S}{d^2}$ (sr)

S: surface active du détecteur (mm²)

d: distance détecteur à cible (mm)

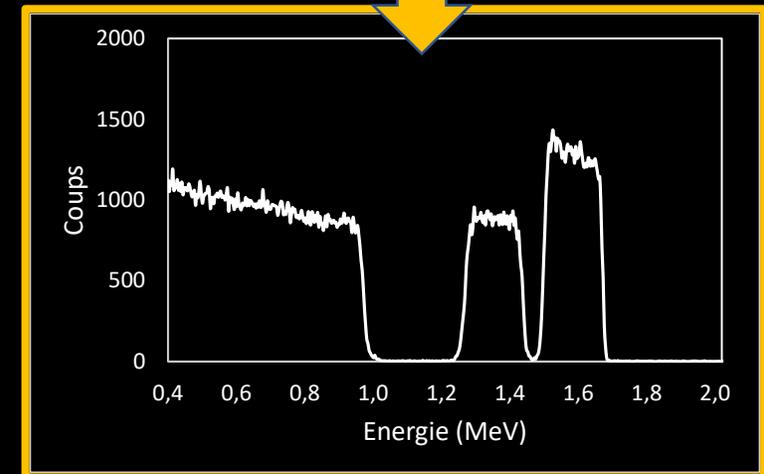
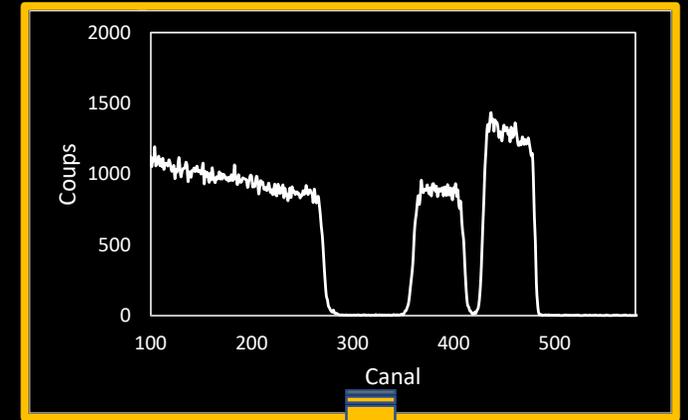
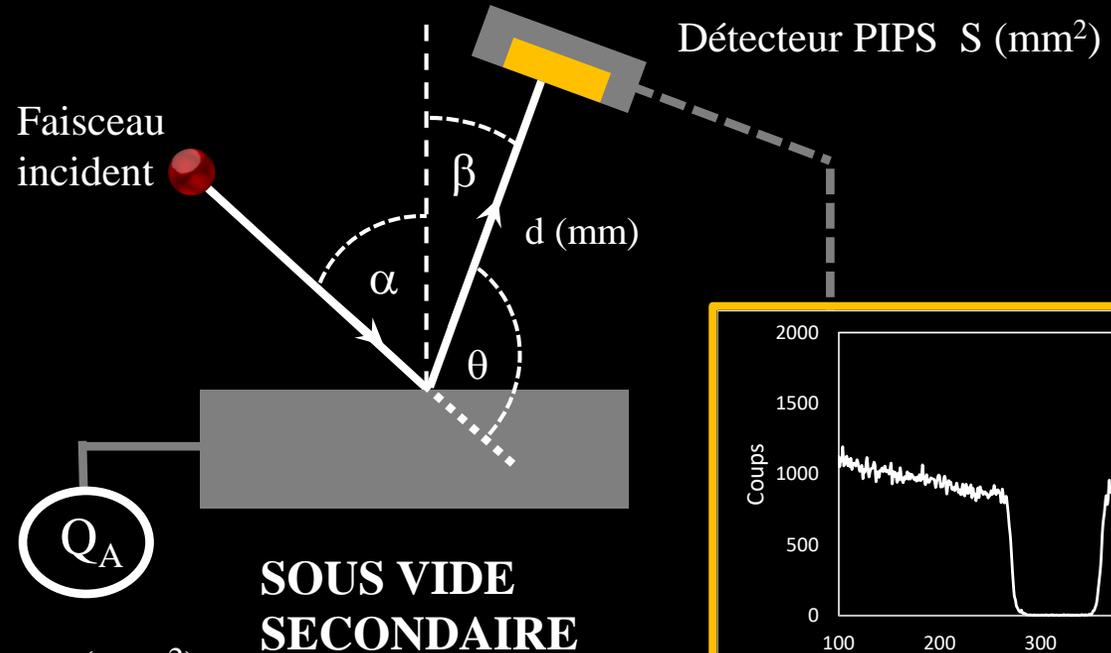
⇒ Mesure expérimentale de la charge Q_A (C) d'analyse

Nombre de particules Q impactant la cible $Q = \frac{Q_A}{n \cdot q_e}$

$n \cdot q_e$: charge de l'ion incident avec q_e la charge élémentaire (C)

Ordre de grandeur 10^{11} part. incidentes par seconde

$10^3 - 10^4$ part. détectées par seconde RBS 2 MeV (25 mm², 90 mm)



PARAMETRES EXPERIMENTAUX D'UN SPECTRE DE PARTICULES NUCLEAIRES

Géométrie d'analyse ERDA

⇒ Géométrie IBM

α Angle d'incidence du faisceau / Normale Cible

β Angle de sortie particule détectée / Normale Cible

θ Angle de diffusion

$$\alpha + \beta + \theta = 180^\circ$$

⇒ Angle solide de détection $\Omega = \frac{S}{d^2}$ (sr)

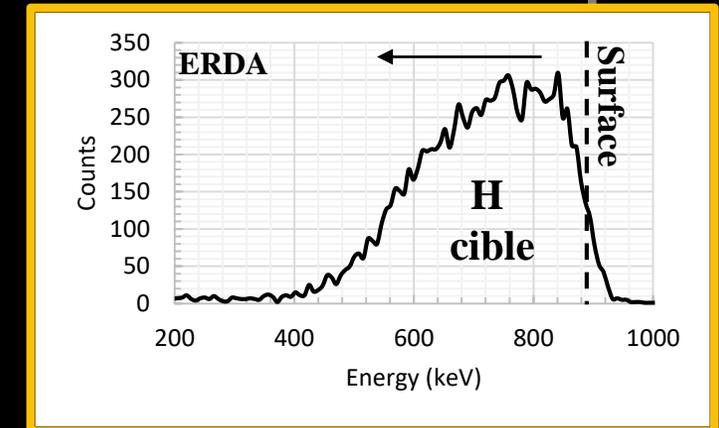
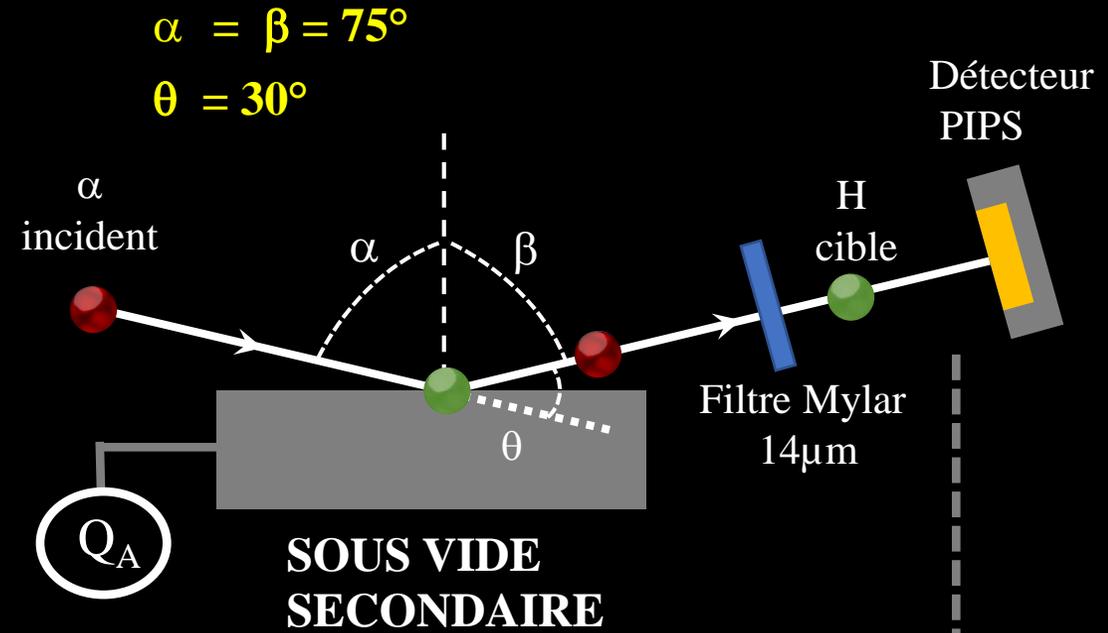
S: surface active du détecteur (mm²)

d: distance détecteur à cible (mm)

⇒ Mesure expérimentale de la charge Q_A (C) d'analyse

Nombre de particules Q sur cible $Q = \frac{Q_A}{n \cdot q_e}$

$n \cdot q_e$: charge de l'ion incident avec q_e la charge élémentaire (C)



Diffusion élémentaire à l'échelle submicrométrique via les techniques nucléaires (IBA)

- Fondamentaux des techniques IBA (Ion Beam Analysis)
- Mise en œuvre des techniques nucléaires et Paramètres expérimentaux
- **Analyse qualitative d'un spectre de particules nucléaires**

Notions de réactions nucléaires

Notions de cinématique de réactions nucléaires

Qu'est ce une réaction nucléaire ?

Peut on calculer sans expériences préalable l'énergie des produits de réactions nucléaires ?

REACTION NUCLEAIRE ET NOMENCLATURE

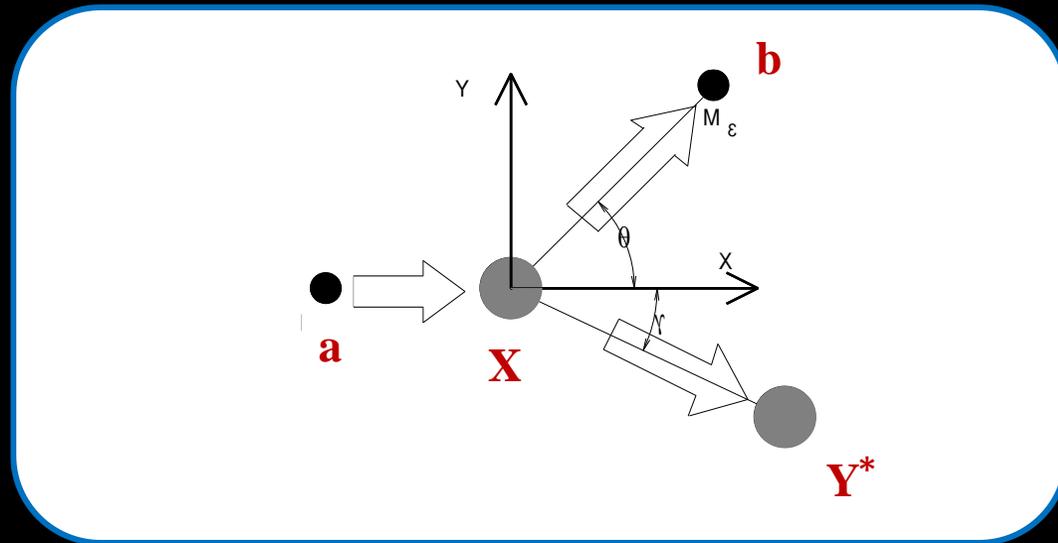
DEFINIR et ECRIRE UNE REACTION NUCLEAIRE

Une réaction nucléaire résulte de la collision d'une particule (protons, neutrons, ...) avec les noyaux d'une cible.

Une réaction nucléaire entre une particule projectile a et un noyau cible X s'écrit



- Avec
- a Particule projectile
 - X Noyau cible
 - b Particule légère **Détection**
 - Y^* Noyau lourd résiduel à un état excité ou non

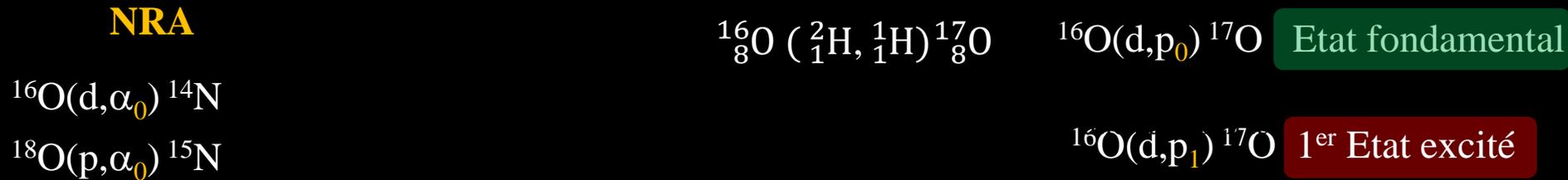


DIFFERENTS TYPES DE REACTIONS NUCLEAIRES

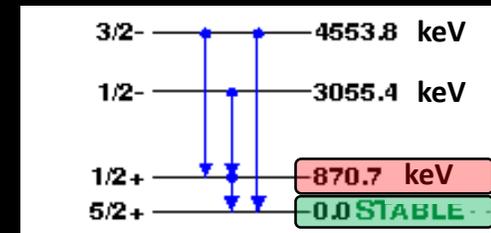
TYPE DE REACTIONS NUCLEAIRES

- ▶ Collision élastique $X(a,a)X$ Mêmes particules en entrée et en sortie
RBS $^{16}\text{O}(\alpha,\alpha)^{16}\text{O}$ OU $^{16}_8\text{O}(\ ^4_2\text{He},\ ^4_2\text{He})^{16}_8\text{O}$ **ERDA** $^1_1\text{H}(\ ^4_2\text{He},\ ^1_1\text{H})\ ^4_2\text{He}$
- ▶ Collision inélastique **PIGE** $X(a,a'\gamma)X$ Noyau lourd résiduel à **état excité**
- ▶ Capture radiative **PIGE** $X(a,\gamma)Y$ Particule incidente capturée et émission de rayons γ
- ▶ Réaction nucléaire de transmutation $X(a,b_n)Y$ Noyau lourd final différent du noyau initial / **état excité ou non**

◆ Directe Tous les nucléons de X ne participent pas à la réaction



National Nuclear Data Center
<https://www.nndc.bnl.gov/>



◆ Noyau composé $X + a \Rightarrow [C] \Rightarrow b + Y$ Désexcitation du noyau composé C via un γ et émission de b



▶ Fusion **NRA** $X(a,b)Y$ Fusion des deux noyaux et émission particule légère b

CINEMATIQUE D'UNE REACTION NUCLEAIRE A 4 CORPS

⇒ Conservation de l'énergie totale

$$(M_1c^2 + T_1) + M_2c^2 = (M_3c^2 + T_3) + (M_4^*c^2 + T_4)$$

avec $M_4^*c^2 = M_4c^2 + E_4^*$ E_4^* Etat d'excitation de Y

⇒ Connaissance des niveaux d'énergie d'excitation National Nuclear Data Center
(www.nndc.bnl.gov)

⇒ Introduction du bilan énergétique Q

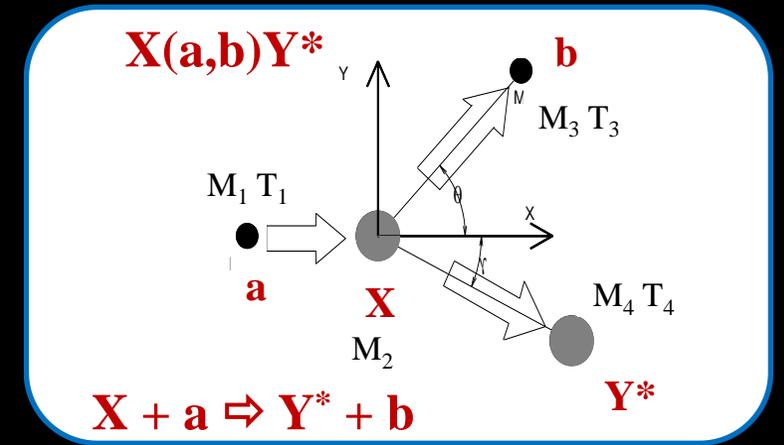
$$Q = (M_1c^2 + M_2c^2) - (M_3c^2 + M_4^*c^2) = T_3 + T_4 - T_1$$

⇒ Introduction de l'énergie totale E_T $E_T = T_1 + Q$

$Q = 0$ Conservation énergie cinétique $T_1 = T_3 + T_4$

$Q > 0$ Réaction nucléaire exoénergétique

$Q < 0$ Réaction nucléaire endoénergétique



⇒ Conservation de la quantité de mouvement $\vec{p}_1 = \vec{p}_3 + \vec{p}_4$

Calcul des énergies de b et Y issues de la réaction nucléaire (Formalisme simplifié)

$$\frac{T_3}{E_T} = B \left(\cos(\theta) + \sqrt{\frac{D}{B} - \sin^2(\theta)} \right)^2$$

$$\frac{T_4}{E_T} = A \left(\cos(\gamma) + \sqrt{\frac{C}{A} - \sin^2(\gamma)} \right)^2$$

$$\sin(\gamma) = \sqrt{\frac{M_3 T_3}{M_4 T_4}} \sin(\theta)$$

Jeu de paramètres

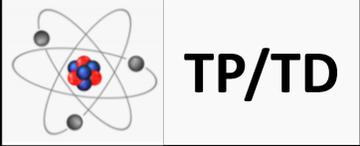
$$A = \frac{M_1 M_4}{(M_1 + M_2)(M_3 + M_4)} \frac{T_1}{E_T}$$

$$B = \frac{M_1 M_3}{(M_1 + M_2)(M_3 + M_4)} \frac{T_1}{E_T}$$

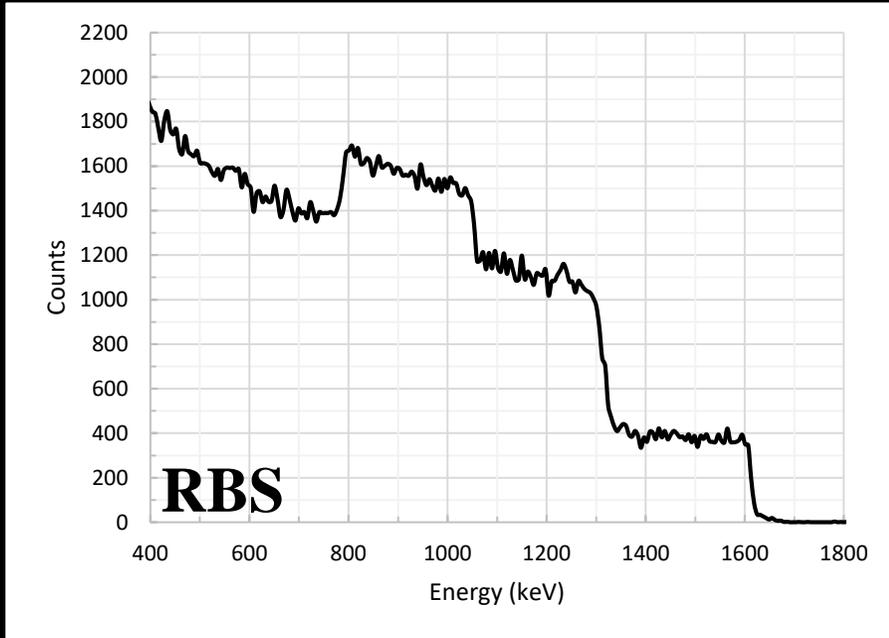
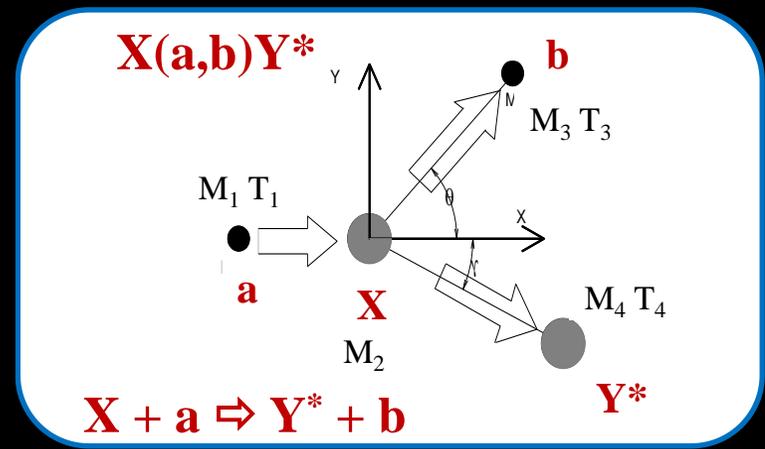
$$C = \frac{M_2 M_3}{(M_1 + M_2)(M_3 + M_4)} \left(1 + \frac{M_1 Q}{M_2 E_T} \right)$$

$$D = \frac{M_2 M_4}{(M_1 + M_2)(M_3 + M_4)} \left(1 + \frac{M_1 Q}{M_2 E_T} \right)$$

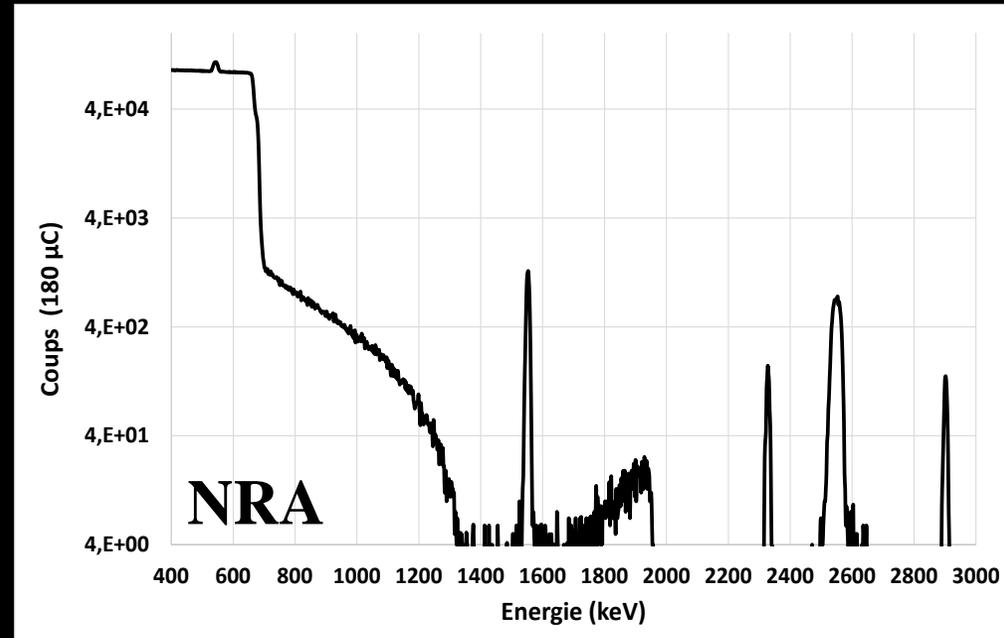
CINEMATIQUE D'UNE REACTION NUCLEAIRE A 4 CORPS



Analyse de spectres IBA



α^+ 2800 keV
 $\theta=155^\circ$
 $\alpha=0^\circ$
 $\beta=25^\circ$



D^+ 900 keV
 $\theta=166^\circ$
 $\alpha=0^\circ$
 $\beta=14^\circ$

Diffusion élémentaire à l'échelle submicrométrique via les techniques nucléaires (IBA)

- Fondamentaux des techniques IBA (Ion Beam Analysis)
- Mise en œuvre des techniques nucléaires et Paramètres expérimentaux
- Analyse qualitative d'un spectre de particules nucléaires
- **Analyse quantitative d'un spectre de particules nucléaires**

Section efficace d'une réaction nucléaire

Pourquoi la technique RBS est une méthode absolue ?

Quelle est la sensibilité de détection de la technique RBS ?

Section efficace de Rutherford

Qu'est ce qu'une section efficace?

La section efficace différentielle $\frac{d\sigma(T,\theta)}{d\Omega}$ est la probabilité pour que la particule légère b issue de la réaction nucléaire soit émise à un angle θ , à l'intérieur d'un angle solide $d\Omega$, pour une énergie cinétique T de la particule incidente

Unité : barn/sr avec 1 barn = 10^{-24} cm²

$\frac{d\sigma(T,\theta)}{d\Omega}$ joue sur la sensibilité de détection des techniques IBA

Qu'est ce que la section efficace Rutherford σ_R ?

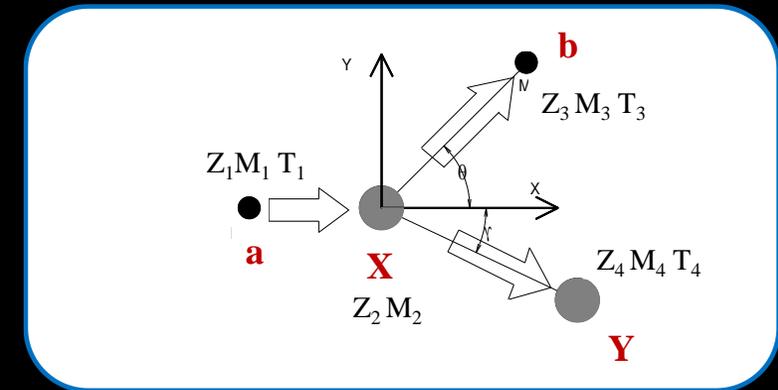
Diffusion par potentiel coulombien pur \Rightarrow Rétrodiffusion Rutherford

Ecrantage par le nuage électronique négligé

Distance d'approche suffisamment grande pour forces nucléaires négligeables

Dans système du laboratoire
$$\frac{d\sigma_R(T,\theta)}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4T}\right)^2 \frac{4 \left[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_2 \cos \theta \right]^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (\text{cm}^2/\text{sr})$$

$$\frac{d\sigma_R(T,\theta)}{d\Omega} \propto \frac{Z_1^2 Z_2^2}{T^2}$$



Pour RBS, la sensibilité de détection est meilleure pour les éléments lourds que pour les éléments légers

Quel est le domaine de validité de σ_R ?

Domaine de validité de section efficace de Rutherford σ_R

❑ A Faible énergie car écrantage partiel des charges nucléaires par électrons de l'atome cible

$$\sigma < \sigma_{RUTH} \text{ quelques \%}$$

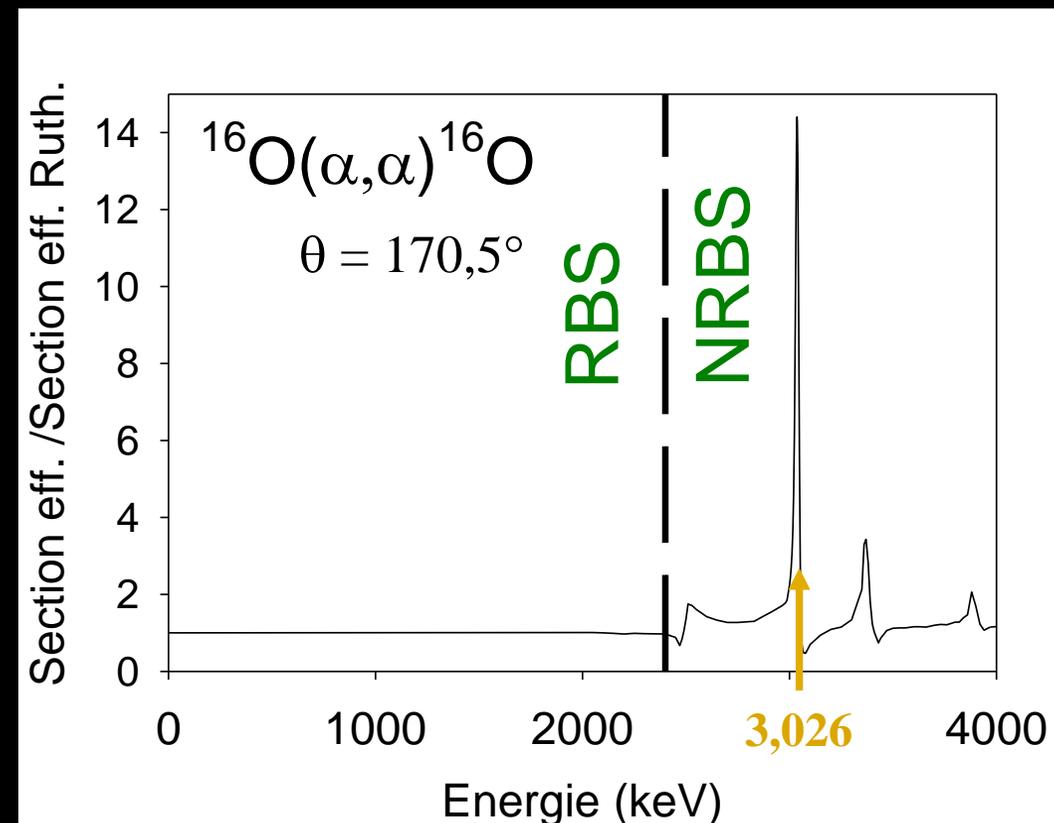
$$\begin{aligned} 1 \text{ MeV alphas } \theta > 90^\circ & \quad \sigma / \sigma_{RUTH} = 0,998 \text{ pour O} \\ & \quad \sigma / \sigma_{RUTH} = 0,967 \text{ pour Au} \end{aligned}$$

J. L'Ecuyer, JA Davies, N. Matsunami. Nucl. Instr. and Meth. B, 160 (1979), p. 337

❑ A Haute énergie car présence des forces nucléaires

$$\sigma < \sigma_{RUTH} \text{ ou } \sigma > \sigma_{RUTH} \text{ Facteur jusqu'à 100}$$

⇒ Pour une analyse RBS, choisir une énergie alphas pour que la diffusion soit purement coulombienne

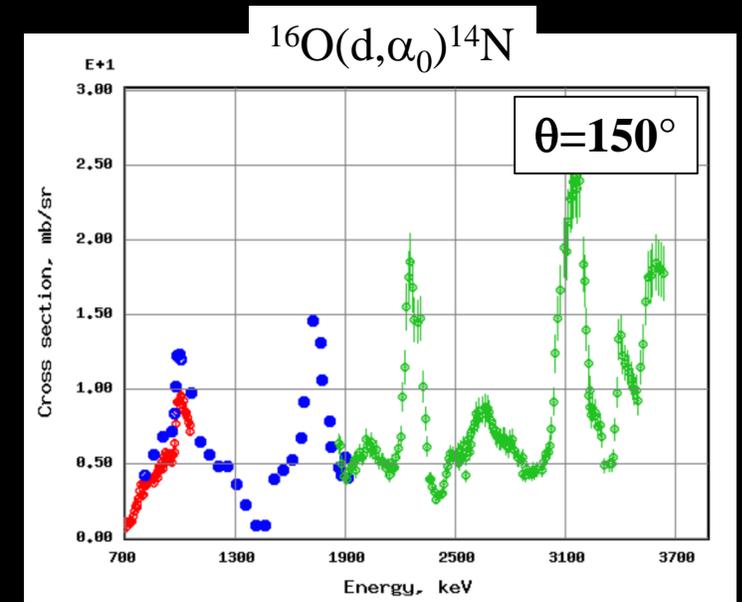
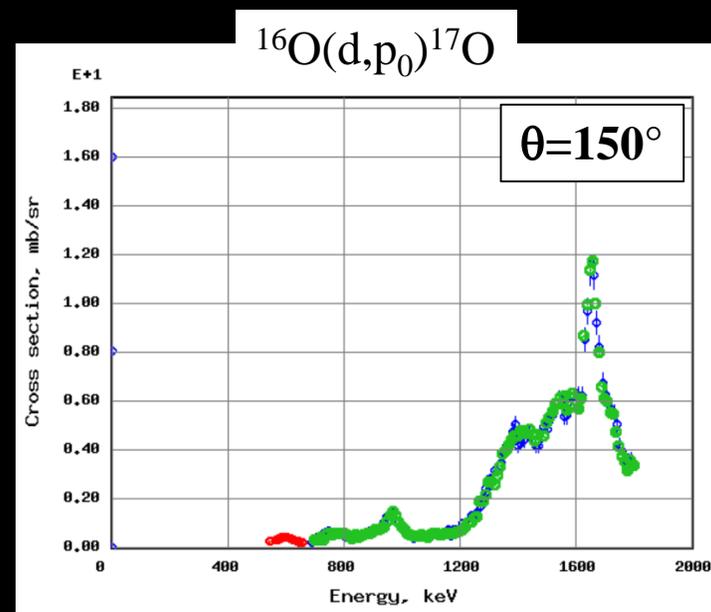
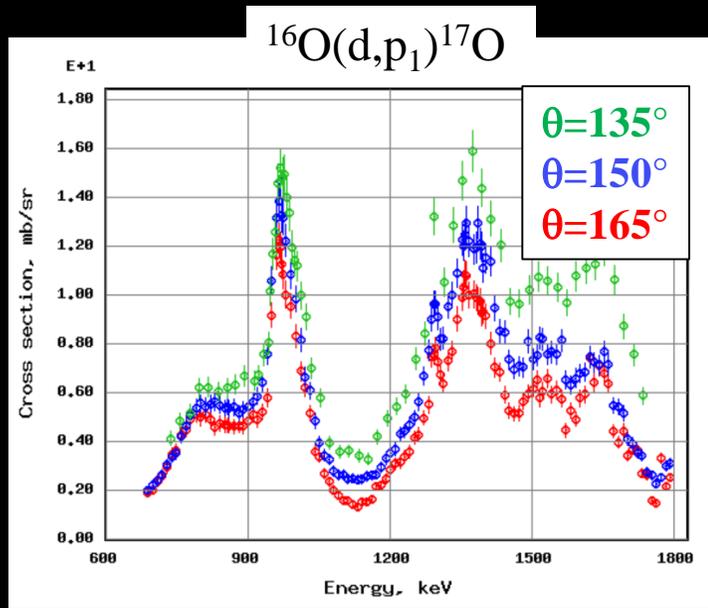


Sinon utilisation de sections efficaces expérimentales

SIGMACALC <http://sigmacalc.iate.obninsk.ru/>

J.A. Leavitt, L.C. McIntyre Jr., M.D. Ashbaugh, J.G. Oder, Z. Lin, B. Dezfouly-Arjomandy, Nucl. Instrum. Meth. B 44 (1990) 260

Section efficaces expérimentales



SIGMACALC <http://sigmacalc.iate.obninsk.ru/>

- Anisotropie de la section efficace de $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$
- Parfois, existence d'une congruence de section efficace à un angle θ donné, $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$
- Parfois écart important entre data, $^{16}\text{O}(d,\alpha_0)^{14}\text{N}$
Mesure de standards pour vérification de la section efficace

QUANTIFICATION D'UN SIGNAL D'UN SPECTRE IBA

Technique PIXE

Aire sous pic photoélectrique de rayons X à l'énergie E_X de l'élément A

$$A(T_1) = \left[Q \cdot \left(N_{av} \cdot \frac{C_A}{M_A} \right) \right]_{\text{Source}} \cdot \left[(\omega \cdot k) \cdot \int_0^{T_1} \frac{\sigma(T)}{S(T)} \cdot TR_z(E_X) dT \right]_{\text{Emission}} \cdot [TR(E_X) \cdot \varepsilon_{int}(E_X) \cdot \Omega]_{\text{Détection}}$$

Q : Nombre de particules incidentes **Source**

N_{av} : Nombre d'Avogadro

C_A : Concentration de l'élément A (g/g)

M_A : Masse atomique de l'élément A (g)

ω : Rendement de fluorescence de l'élément A **Emission**

k : Intensité relative de la raie E_X

$\sigma(T)$: Section efficace d'ionisation (cm^2/sr)

$S(T)$: Pouvoir d'arrêt de particule incidente ($\text{MeV}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$)

$TR_z(E_X)$: Auto-atténuation photons E_X dans MX $TR_z(E_X) = e^{-\mu_o(E_X) \cdot X_o}$

$\mu_o(E_X)$: Coefficient atténuation dans MX à énergie E_X (cm^2/g)

X_o : Epaisseur MX à traverser pour photons (g/cm^2)

$\varepsilon_{int}(E_X)$: Efficacité intrinsèque du détecteur

Ω : Angle solide de détection (sr)

$TR(E_X)$: Taux atténuation RX dans filtres devant détecteur $TR(E_X) = [TR_{ff} + (1 - TR_{ff}) \cdot e^{-\mu_{Al} X_{Al}}] \cdot e^{-\mu_{Be} X_{Be,f}} \cdot e^{-\mu_{Be} X_{Be,d}}$

TR_{ff} : Transmission du funny filter

X_{Al} , $X_{Be,f}$, $X_{Be,d}$: Epaisseurs Al du filtre, Be du filtre, Be fenêtre d'entrée détecteur (mg/cm^2)

$\mu_{Al}(E_X)$, $\mu_{Be}(E_X)$: Coefficient atténuation massique des photons dans Al et Be (cm^2/g)

$\mu_{Al}(E_X)$: Coefficient d'atténuation massique des photons dans Al (cm^2/g)

Détection

Technique PIXE

$$A(T_1) = \left[Q \cdot \left(N_{av} \cdot \frac{C_A}{M_A} \right) \right]_{\text{Source}} \cdot \left[(\omega \cdot k) \cdot \int_0^{T_1} \frac{\sigma(T)}{S(T)} \cdot TR_z(E_X) dT \right]_{\text{Emission}} \cdot [TR(E_X) \cdot \varepsilon_{int}(E_X) \cdot \Omega]_{\text{Détection}}$$

Technique PIGE

Aire sous pic photoélectrique du γ à l'énergie E_γ de l'isotope i de l'élément A

$$A(T_1) = \left[Q \cdot \left(N_{av} \cdot \frac{C_A}{M_A} \right) \cdot f_i \right]_{\text{Source}} \cdot \left[f_\gamma \cdot \int_0^{T_1} \frac{\sigma(T)}{S(T)} dT \right]_{\text{Emission}} \cdot [TR(E_\gamma) \cdot \varepsilon_{int}(E_\gamma) \cdot \Omega]_{\text{Détection}}$$

Q : Nombre de particules incidents **Source**

N_{av} : Nombre d'Avogadro

C_A : Concentration de l'élément A (g/g)

M_A : Masse atomique de l'élément A (g)

f_i : Abondance de l'isotope i de l'élément A

f_γ : Fraction gamma à E_γ du produit lourd issu de la réaction **Emission**

$\sigma(T)$: Section efficace de la réaction nucléaire (cm²/sr)

$S(T) = -\frac{dT}{dx}(T)$: Pouvoir d'arrêt particule incidente (MeV/(g.cm⁻²))

$\varepsilon_{int}(E_\gamma)$: Efficacité intrinsèque du détecteur

$TR(E_\gamma)$: Taux atténuation des rayons γ dans filtres devant détecteur

$[TR(E_\gamma) \cdot \varepsilon_{int}(E_\gamma) \cdot \Omega] = [\varepsilon_{exp}(E_\gamma)]$ avec utilisation de sources radioactives étalons

Ω : Angle solide de détection (sr)

Détection

Encore plus simple pour les techniques RBS, NRA et ERDA

Technique PIGE

$$AA(T_1) = \left[Q \cdot \left(N_{av} \cdot \frac{C_A}{M_A} \right) \cdot f_i \right]_{\text{Source}} \cdot \left[f_\gamma \cdot \int_0^{T_1} \frac{\sigma(T)}{S(T)} dT \right]_{\text{Emission}} \cdot [TR(E_\gamma) \cdot \varepsilon_{int}(E_\gamma) \cdot \Omega]_{\text{Détection}}$$

Techniques RBS, NRA et ERDA

$$A(T_1) = \left[Q \cdot \left(N_{av} \cdot \frac{C_A}{M_A} \right) \cdot f_i \right]_{\text{Source}} \cdot \left[\int_0^{T_1} \frac{\sigma(T, \theta)}{S(T)} dT \right]_{\text{Emission}} \cdot [\Omega]_{\text{Détection}}$$

Q: Nombre de particules incidentes **Source**

N_{av} : Nombre d'Avogadro

C_A : Concentration de l'élément A (g/g)

M_A : Masse atomique de l'élément A (g)

f_i : Abondance de l'isotope i de l'élément AAA

$\sigma(T, \theta)$: Section efficace de la réaction nucléaire à θ (cm²/sr) **Emission**

$S(T)$: Pouvoir d'arrêt particule incidente (MeV / (g.cm⁻²))

Ω : Angle solide de détection (st) **Détection**

Analyse d'une couche mince (Section efficace non résonante) par RBS, NRA et ERDA

$\sigma(E, \theta)$ et $S(T) = \text{constantes}$ $\left[\int_0^{T_1} \frac{\sigma(T, \theta)}{S(T)} dT \right]_{\text{Emission}} = [\sigma(T_1, \theta) \cdot dx]_{\text{Emission}}$

$$A(T_1) = Q \cdot \left(N_{av} \cdot \frac{C_A}{M_A} \right) \cdot f_i \cdot \sigma(T_1, \theta) \cdot dx \cdot \Omega$$

$\frac{g}{g}$

$\frac{g}{cm^2}$

Si on pose $N = \left(N_{av} \cdot \frac{C_A}{M_A} \right) \cdot f_i \cdot dx$

$$A(T_1) = N \cdot \sigma(T_1, \theta) \cdot Q \cdot \Omega$$

N: Nombre de noyaux i de l'élément A par cm²

Sensibilité de la technique RBS

A partir de l'aire A_i du pic i

$$N_i = \frac{A_i \cdot \cos \alpha}{\sigma_R(T_1, \theta) \cdot Q \cdot \Omega} \quad (\text{At/cm}^2)$$

Avec A_i Aire du pic de l'isotope i de l'élément A
 α Angle d'incidence du faisceau
 Q Nombre de particules incidentes
 Ω Angle solide de détection (sr)
 $\sigma_R(T, \theta)$ Section efficace Rutherford (cm^2/sr)

Technique RBS = Méthode absolue

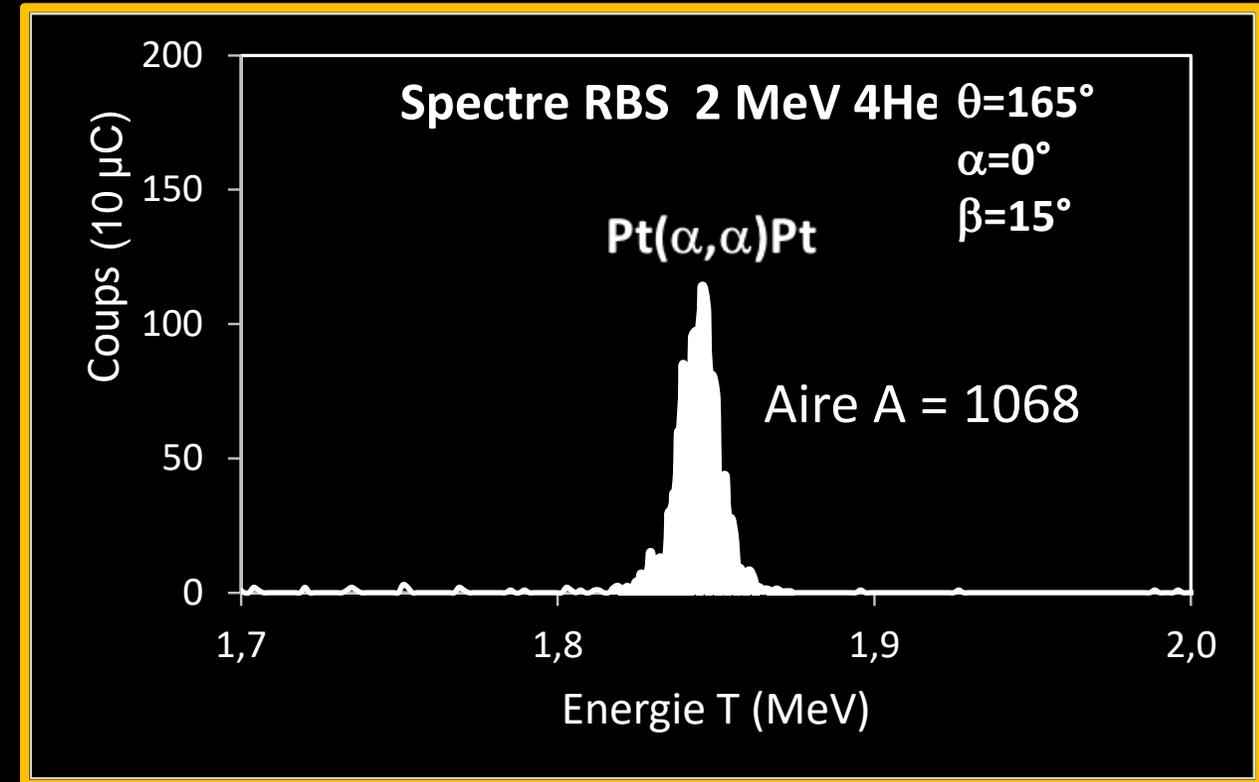
Cas concret d'une couche mince de Pt déposé sur Si

Paramètres instrumentaux $Q \cdot \Omega = 1,8 \cdot 10^{11}$ part.sr
 $\alpha = 0^\circ$

$$X_{Pt} = 0,8 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2$$

$$X_{Pt} < \mathbf{\text{\AA} 1 \text{ MO}} = \mathbf{1,2 \cdot 10^{15} \text{ At/cm}^2}$$

Couche ultra mince Pt déposée sur substrat Si



Temps d'analyse = 5 minutes

Pour RBS, la sensibilité de détection est inférieure à 1 MO pour les éléments lourds

Diffusion élémentaire à l'échelle submicrométrique via les techniques nucléaires (IBA)

- Fondamentaux des techniques IBA (Ion Beam Analysis)
- Mise en œuvre des techniques nucléaires et Paramètres expérimentaux
- Analyse qualitative d'un spectre de particules nucléaires
- Analyse quantitative d'un spectre de particules nucléaires
- **Caractéristiques d'un spectre de particules nucléaires et simulation d'un spectre**

Génération d'un profil en profondeur

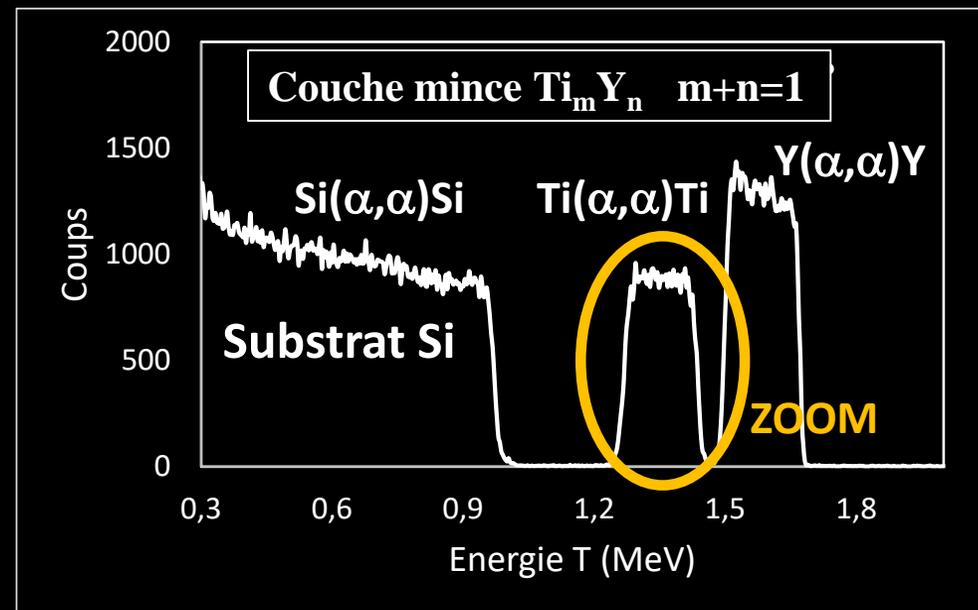
Application sur une couche mince $Ti_m Y_n$

Quel est la méthodologie de simulation d'un spectre de particules nucléaires

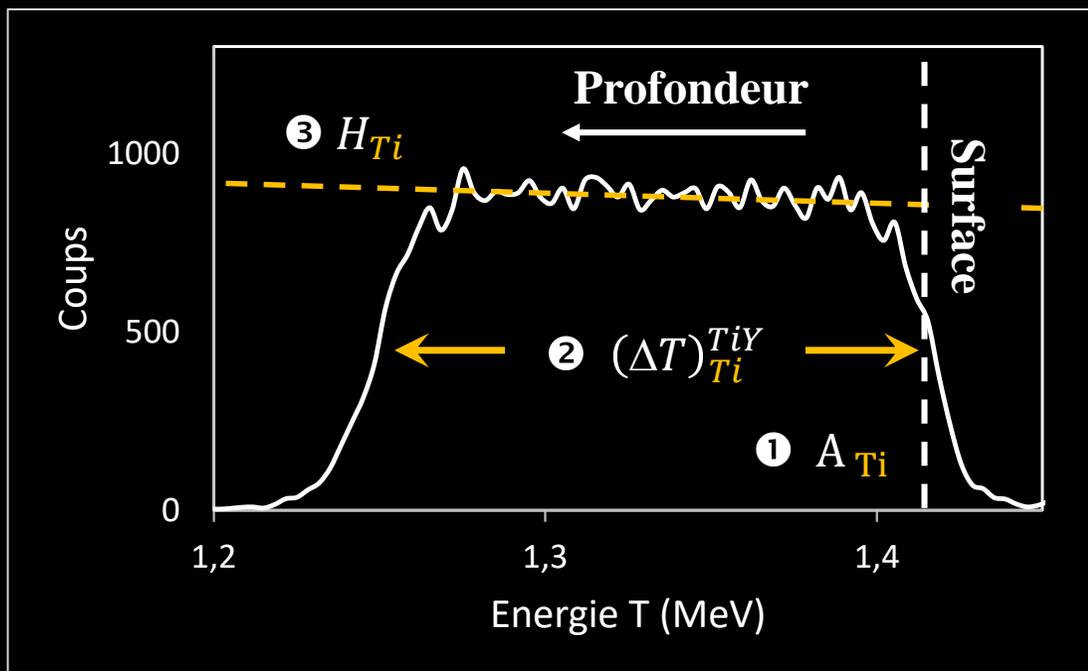
Caractéristiques d'un spectre RBS

3 caractéristiques d'un signal RBS d'une couche mince de $Ti_m Y_n / Si$

- 1 Aire A_{Ti} du pic de l'élément Ti ou Y
- 2 Largeur $(\Delta T)_{Ti}^{TiY}$ du pic
- 3 Hauteur H_{Ti} du plateau de saturation



Spectre RBS 2 MeV 4He $\theta=166^\circ$ $\alpha=0^\circ$ $\beta=14^\circ$



Caractéristiques d'un spectre RBS

3 caractéristiques d'un signal RBS d'une couche mince de $Ti_m Y_n / Si$

1 Aire A_{Ti} du pic de l'élément Ti

$$A_{Ti} = \frac{N_{Ti} \cdot Q \cdot \sigma_{Ti}(T, \theta) \cdot \Omega}{\cos \alpha}$$

N_{Ti} : Nombre d'atomes par cm^2 de Ti avec $N_{Ti} = m \cdot X_{TiY}$
avec X_{TiY} Epaisseur de $Ti_m Y_n$ (10^{15} At/ cm^2)

2 Largeur $(\Delta T)_{Ti}^{TiY}$ du pic Ti

$$(\Delta T)_{Ti}^{TiY} = [\epsilon]_{Ti}^{TiY} \cdot X_{TiY} = f(k_{Ti}, S_{TiY}(T)) \cdot X_{TiY} \text{ avec } k_{Ti} = g(M_1, M_{Ti}, \theta)$$

$[\epsilon]$: Facteur section efficace d'arrêt en keV / (10^{15} at/ cm^2)

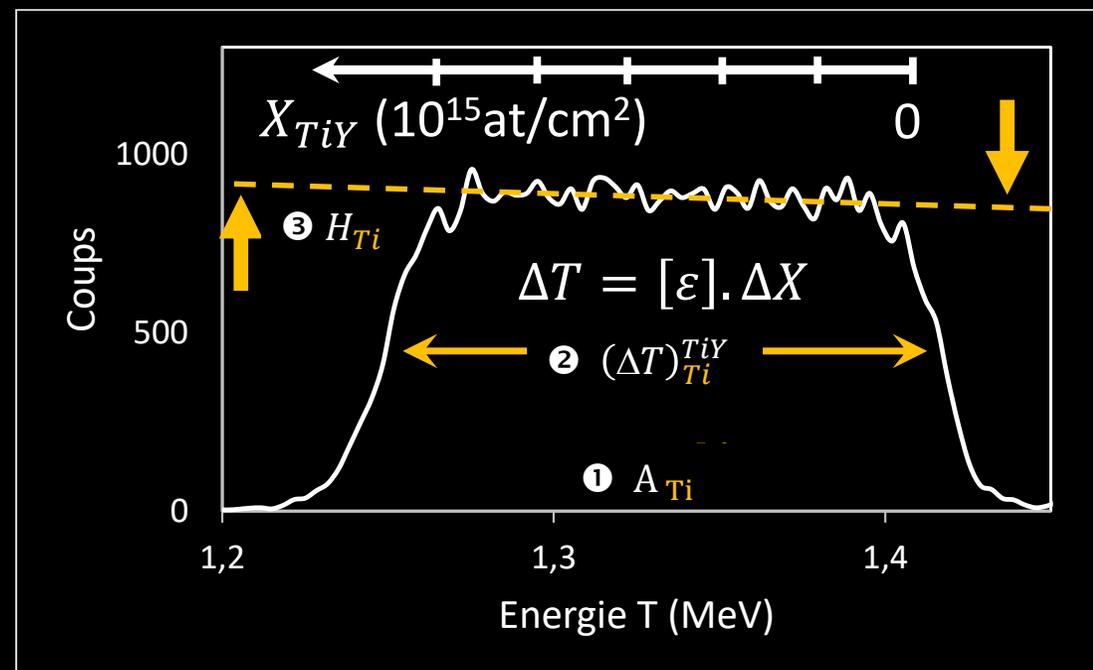
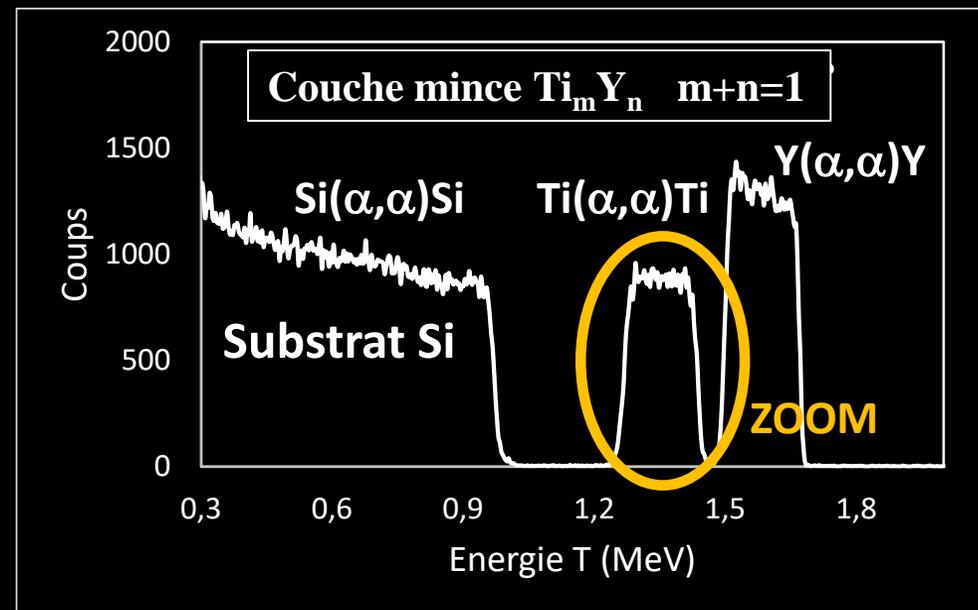
Loi d'additivité de S $S_{TiY}(T) = m \cdot S_{Ti} + n \cdot S_Y$

$$\sigma_R \propto \frac{1}{T^2}$$

3 Hauteur H_{Ti} ou Y du plateau de saturation Ti

$$H_{Ti} = \frac{\sigma_{Ti}(T, \theta) \cdot \Omega \cdot Q \cdot m \cdot \mathcal{E}}{[\epsilon]_{Ti}^{TiY} \cdot \cos \alpha}$$

m : Concentration Ti dans $Ti_m Y_n$
 \mathcal{E} : keV/channel

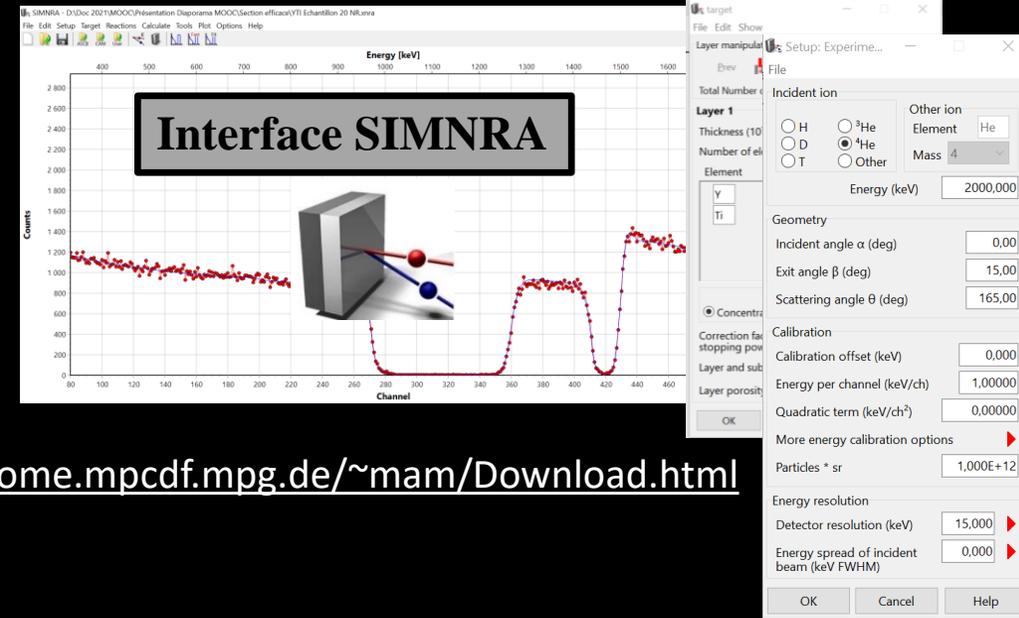


Logiciel SIMNRA (SIMulation of Nuclear Reaction Analysis)

M. Mayer, Improved Physics in SIMNRA 7, Nucl. Instr. Meth. B 332 (2014) 176

Principales composantes intégrées dans ce logiciel

- Paramètres expérimentaux
- Pouvoirs d'arrêt, straggling en énergie
- Calculs de cinématique
- Sections efficaces Rutherford et expérimentales
- Double et multiple diffusion
- Rugosité



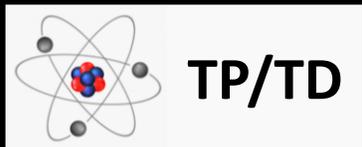
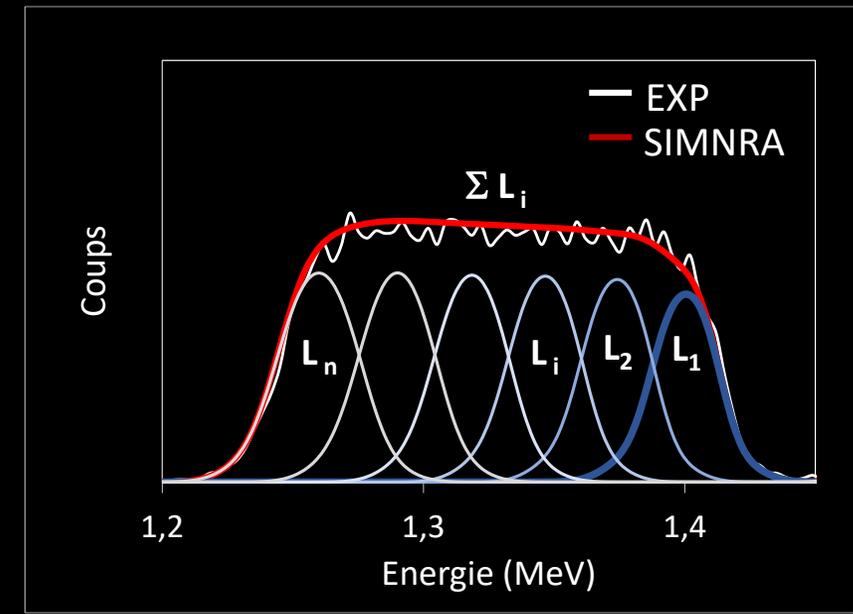
→ <http://home.mpcdf.mpg.de/~mam/Download.html>

Méthode

- Découpage de l'échantillon en sous-couches, L_1 à L_n en respectant la résolution en profondeur
- Superposition des contributions de chaque couche L_i
- Extraction de profils multi élémentaires en profondeur



Epaisseur de la couche	X_n	X_2	X_1
Concentration atomique de A, B..	$C_{n,A}$ $C_{n,B}$...	$C_{2,A}$ $C_{2,B}$...	$C_{1,A}$ $C_{1,B}$...



Mode de détermination de la résolution en profondeur

Simulation du spectre RBS de la couche $Ti_m Y_n$

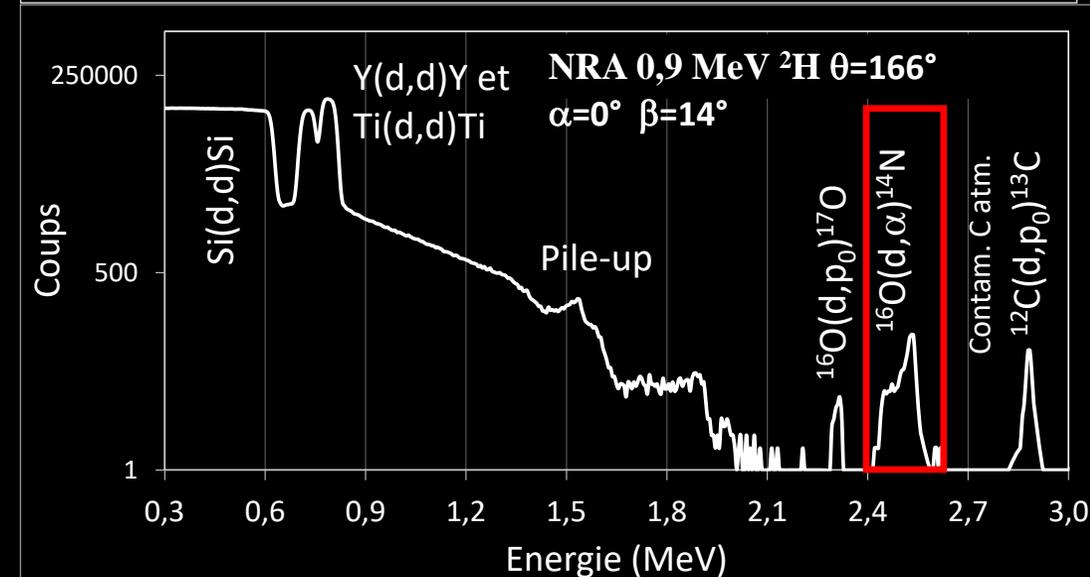
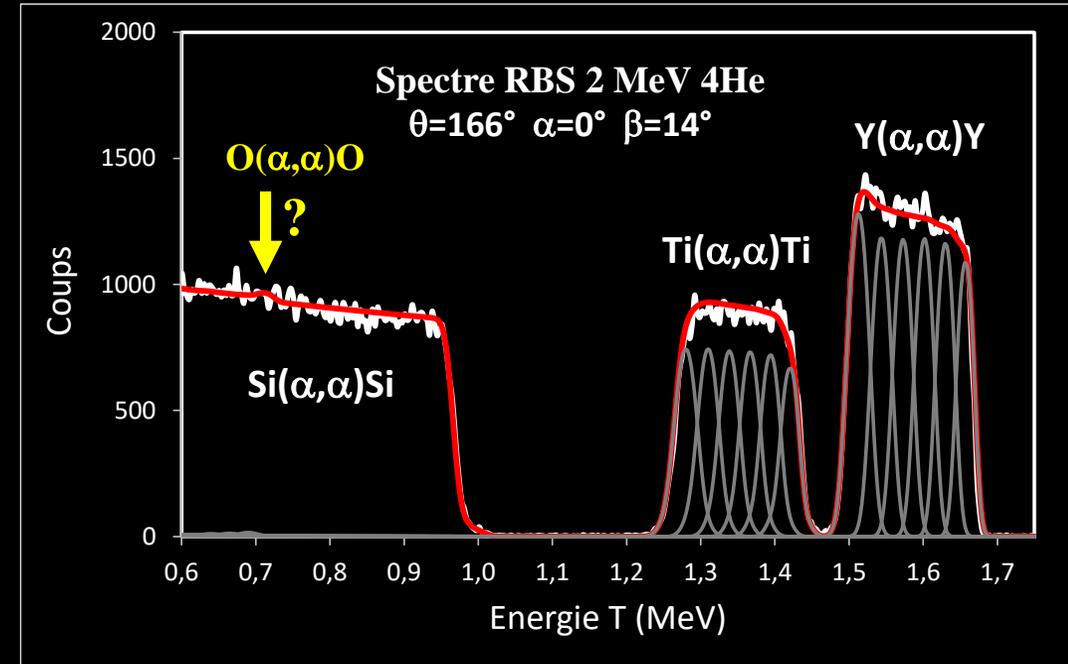
- Résolution en profondeur = $200 \cdot 10^{15}$ at/cm² (eq. 40 nm)
- Stœchiométrie de volume \Rightarrow **Ti (67,5%) et Y (30,5%) = 98 %**

Complémentarité techniques IBA \Rightarrow RBS pour les éléments lourds
 \Rightarrow NRA pour les éléments légers

Spectre NRA de la couche $Ti_m Y_n$

- Présence de C de contamination atmosphérique (éq. 2 nm)
- Présence d'un gradient de O

Couche mince $Ti_m Y_n$ sur substrat Si



Simulation du spectre RBS de la couche $Ti_m Y_n$

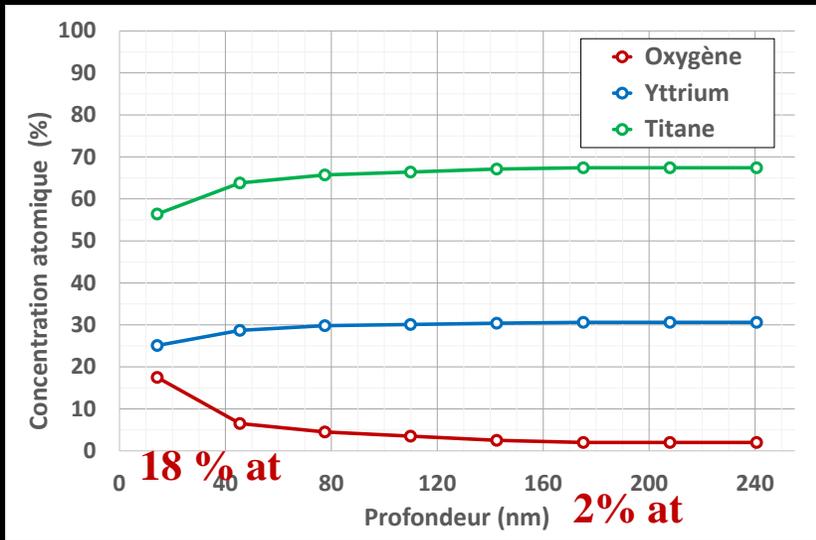
- Résolution en profondeur = $200 \cdot 10^{15}$ at/cm² (eq. 40 nm)
- Stœchiométrie de volume \Rightarrow **Ti (67,5%) et Y (30,5%) = 98 %**

Complémentarité techniques IBA \Rightarrow RBS pour les éléments lourds
 \Rightarrow NRA pour les éléments légers

Spectre NRA de la couche $Ti_m Y_n$

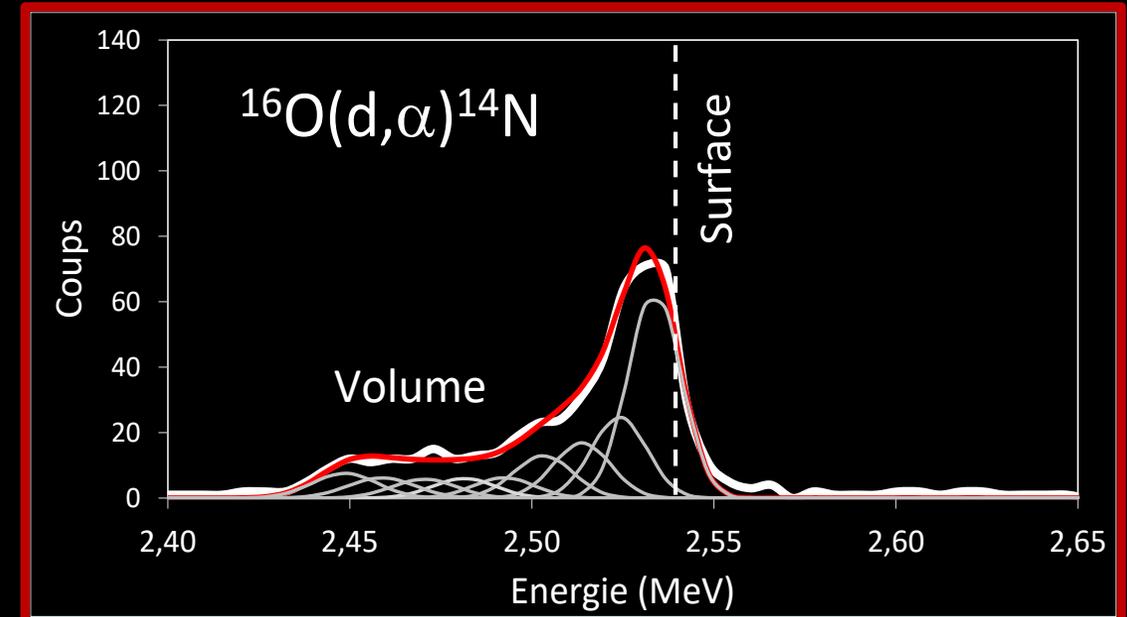
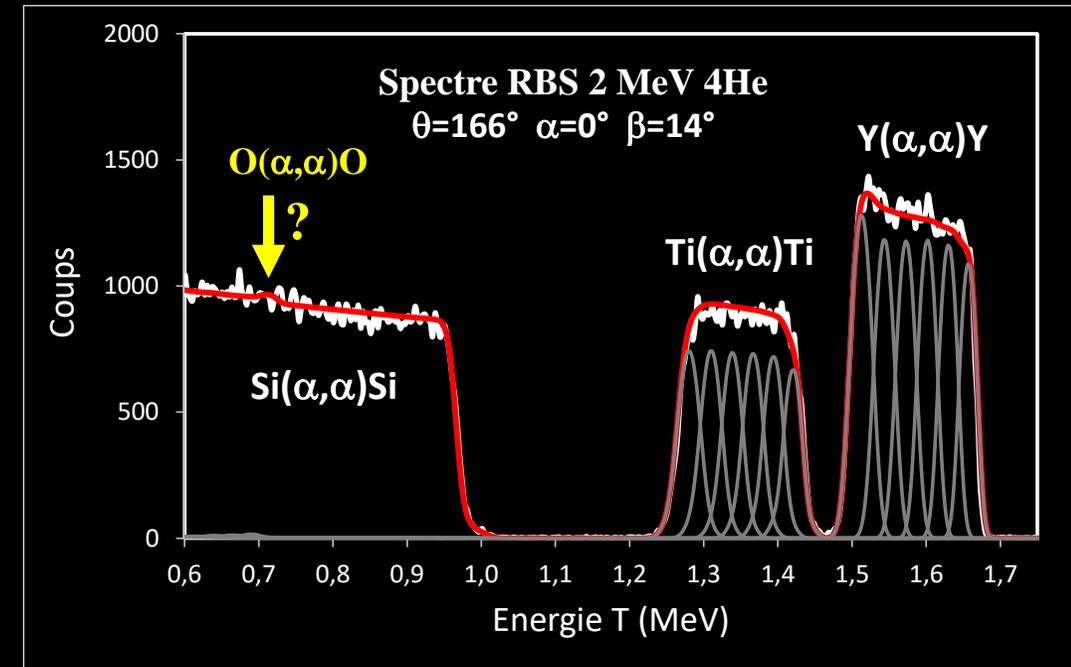
- Présence de C de contamination atmosphérique (éq. 2 nm)
- Présence d'un gradient de O

Profils en profondeur



- Epaisseur couche mince = $(1140 \pm 30) \cdot 10^{15}$ at/cm² (eq. 240 nm)

Couche mince $Ti_m Y_n$ sur substrat Si



PIGE et contraste chimique

- Complémentarité PIXE et PIGE
Identification du pigment bleu Lapis-lazuli
Composé de lazurite
($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$)

μ -PIGE = Imagerie à l'échelle du micron

- Forces nucléaires et fonction d'excitation avec résonances

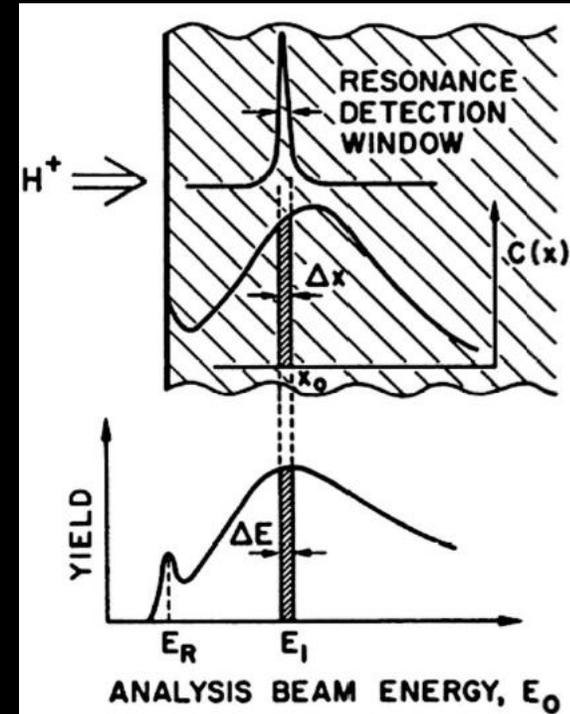
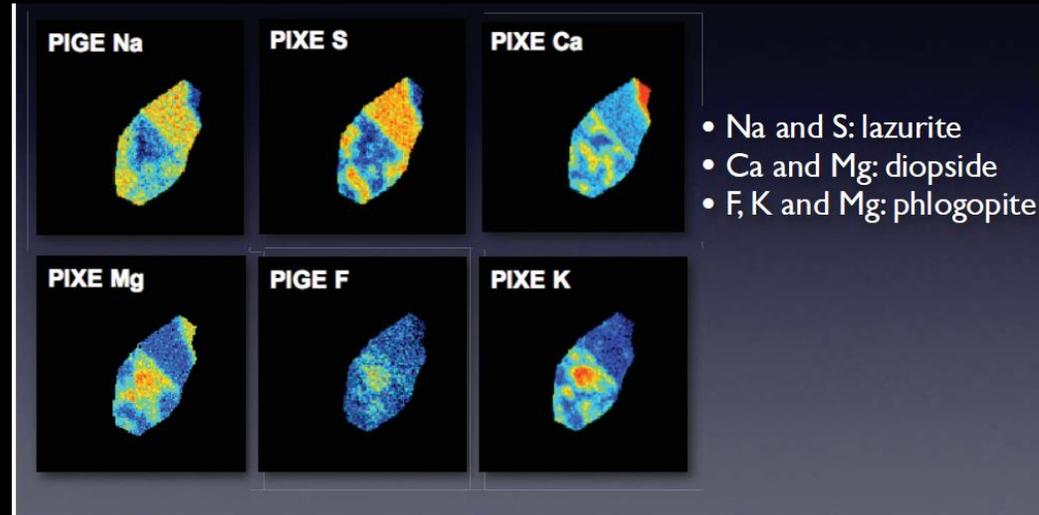
Mesure de profil en profondeur

Effet de matrice faible

Probabilité d'interférence faible (Gamma de haute énergie)

Résolution en profondeur dépendante de la largeur de la résonance

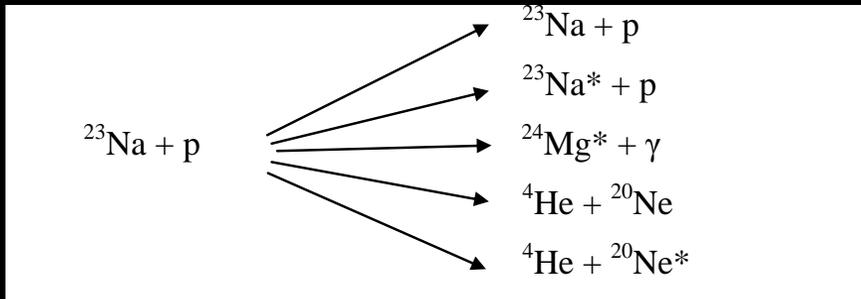
Expériences relativement longue car changement d'énergie



PIGE et interface verre borosilicate / eau

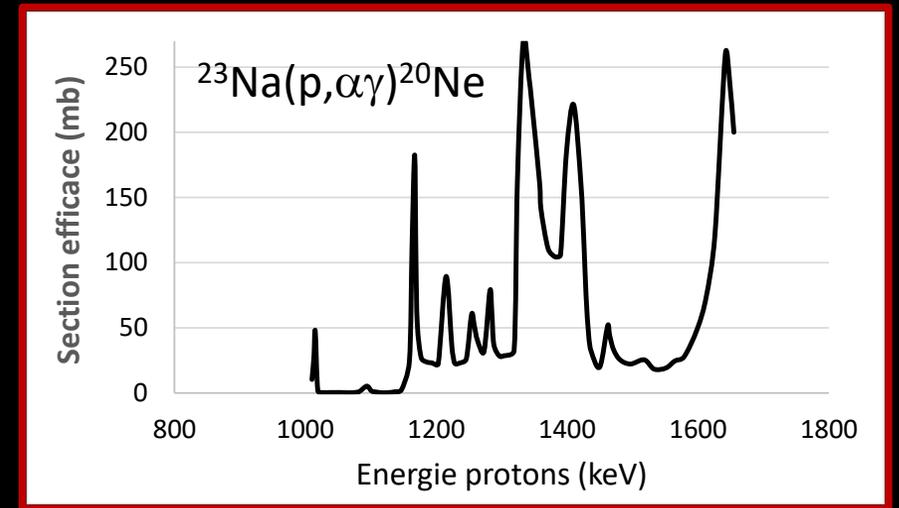
- Désalcalinisation Na à l'interface

Plusieurs réactions nucléaires

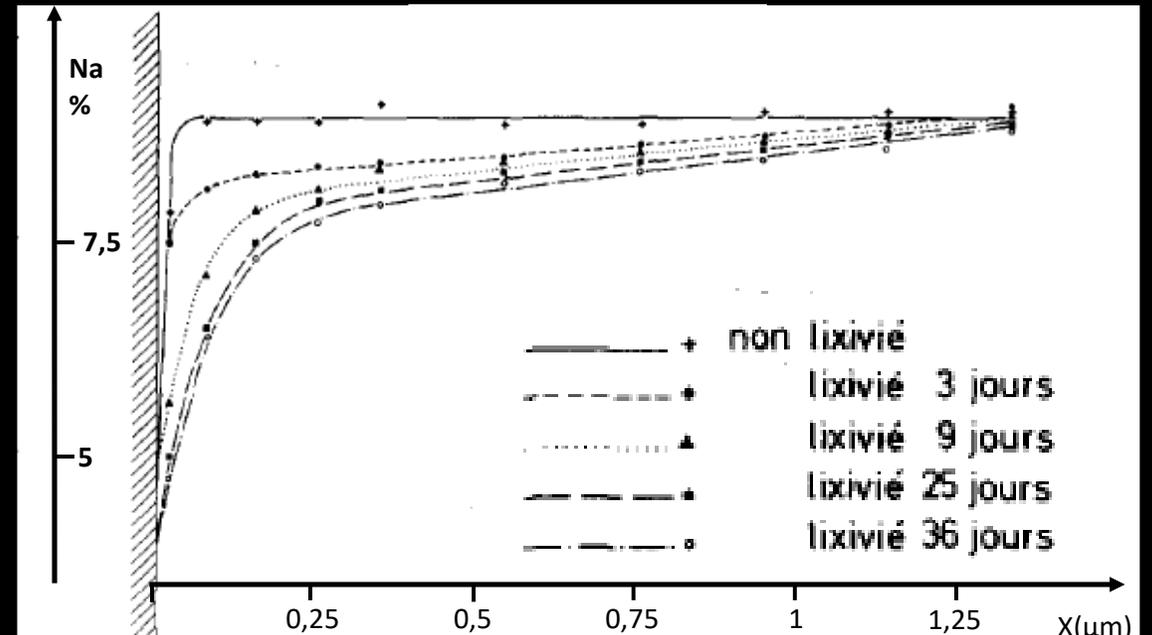


Réactions nucléaires résonantes

Elément	Na	Al
Réaction nucléaire résonante	$^{23}\text{Na}(p,\alpha\gamma)^{20}\text{Ne}$	$^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$
Energie de résonance E_R (keV)	1012	992
Energie du rayon γ (MeV)	1634	1778
Largeur de la résonance (keV)	3	0,1
Section efficace à E_R (mb)	45	900
Epaisseur analysée (μm)	1,3	0,4
Résolution en profondeur (μm)	0,04	0,02
Sensibilité (% masse)	0,2	0,4



Résultats après lixivation (Eau déionisée à 20°C)



Effet de charge de l'échantillon !!!

Diffusion élémentaire à l'échelle submicrométrique via les techniques nucléaires (IBA)

- Fondamentaux des techniques IBA (Ion Beam Analysis)
- Mise en œuvre des techniques nucléaires et Paramètres expérimentaux
- Analyse qualitative d'un spectre de particules nucléaires
- Analyse quantitative d'un spectre de particules nucléaires
- Caractéristiques d'un spectre de particules nucléaires et simulation d'un spectre
- **Exemple d'application : Mobilité de l'hélium au sein du verre nucléaire inactif SON68**

Mobilité de l'hélium au sein du verre nucléaire inactif SON68

T. Sauvage¹, R. Bès¹, F. Chamssedine¹, T. Fares², S. Peugeot², J. Haussy³

¹ CEMHTI/CNRS, Orléans

² CEA/ DEN/VRH/DTCD/SECM/LMPA, Marcoule

³ CEA/DIF/DCRE/SEIM, Bruyère le Châtel

➤ **Contexte de l'étude de la mobilité de hélium dans verres nucléaires**

Enjeux industriels

Objectifs de l'étude

➤ **Etudes préliminaires et protocole expérimental**

Descriptif du dispositif expérimental DIADDHEM

Méthodologie pour la mesure du profil He en profondeur

➤ **Résultats : Mécanismes et données fondamentales**

Premières observations

Description des mécanismes de mobilité

Modèle de diffusion et extraction de données fondamentales

Diffusion Hélium dans verres nucléaires

❖ Vitrification des produits de fission (PF) et des actinides mineurs (AM)

**Verre R7T7
(produit par ORANO - La Hague)**



**Sélectionné pour confiner des
radioéléments issus du
combustible usagé**

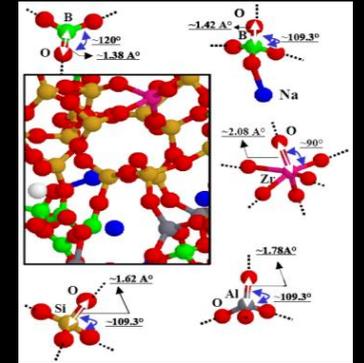
Verre borosilicate de sodium : structure capable d'incorporer une large gamme d'éléments chimique et de façon homogène (18% masse)

Désintégrations alpha des actinides



Production:

- Hélium (~5MeV)
- Noyau de recul (~0,1MeV)



❖ Ordres de grandeur d'endommagement

1700 déplacements d'atomes par désintégration alpha

90% dû aux noyaux de recul

Endommagement de l'ordre de 0.5 à 1 dpa

❖ Génération de ^4He

En faible quantité pendant fonctionnement du réacteur, en plus forte quantité pendant stockage

A 10.000 ans de stockage quelques 0.01% at. He et de l'ordre de 0.5 à 1 dpa

Diffusion Hélium dans verres nucléaires

❖ Enjeux de l'industriel

- *Prévoir l'évolution des colis de confinement lors de leur stockage à long terme*
 - Mécanismes de diffusion de He (Diffusion / Migration / Nucléation de bulles)
 - Données fondamentales (D, V, K, Ea) pour une prédiction du comportement de He à long terme du matériau industriel
 - Comportement du matériau industriel sous irradiation (Caractéristiques mécaniques et résistance à la fissuration, Gonflement et contraintes)

Scénario catastrophe

- Fissuration du matériau = Augmentation de la surface d'échange
- Rupture des barrières de confinement, jusqu'à la libération de PF et AM dans l'environnement
- Dissolution plus rapide du verre

- *Augmentation en teneur d'actinides mineurs*

Car, vers une augmentation du taux de combustion sans augmenter les volumes de stockage

Nécessité d'évaluer le comportement du verre à des doses de l'ordre de 10^{19} α/g

Etat de l'art

❖ Mode d'introduction de l'hélium

Dans la littérature: Effets des désintégrations alpha étudiés jusqu'à une dose intégrée de $5 \cdot 10^{18} \alpha/\text{g}$ (~ 5000 ans de stockage)

Par la technique de dopage des actinides

MX chauds, Analyse de volume,
représentativité

Par la réaction nucléaire $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$

Par la technique d'implantation

Analyse de surface, étude paramétrique,
Résolution en profondeur

Par infusion

Valeurs intrinsèques

❖ Paramètres d'étude

Matériaux

Concentration d'hélium

Endommagement

Température d'implantation ou d'irradiation

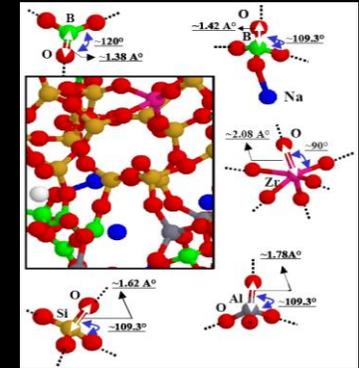
Température et temps

❖ Effets de l'endommagement

Persistance d'une légère dépolymérisation

Degré de polymérisation d'origine

Degré de polymérisation supérieur (cas rares)



➤ Modifications structurales: BO_4 en BO_3 , ruptures de liaisons Si-O, taille moyenne des anneaux...

➤ Evolution des propriétés macroscopiques

→ Stabilisées après 2.10^{18} a.g⁻¹ soit 0,08 dpa

- ✓ Gonflement (<0,6%) [1-3]
- ✓ Micro-dureté Vickers (réduite de 30%) [1-3]
- ✓ Module d'élasticité (réduit de 30%) [4,5]

➤ Formation de nanobulles He ??

[1] Hj. Matzke *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **201** (1993) 295.

[2] W.J. Weber *et al.*, *J. Mater. Res.* **12** (1997) 1946.

[4] Y. Inagaki *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **294** (1993) 191.

[5] Hj. Matzke, CEA/Valrhô Summer Session Proceedings on Glass: Scientific Research for High Performance Containment, Méjannes-Le-Clap, 1997, p. 149.

[6] Thèse de Toby Fares, « *Comportement de l'hélium dans le verre nucléaire type R7T7* », Univ. Montp. II, 2011

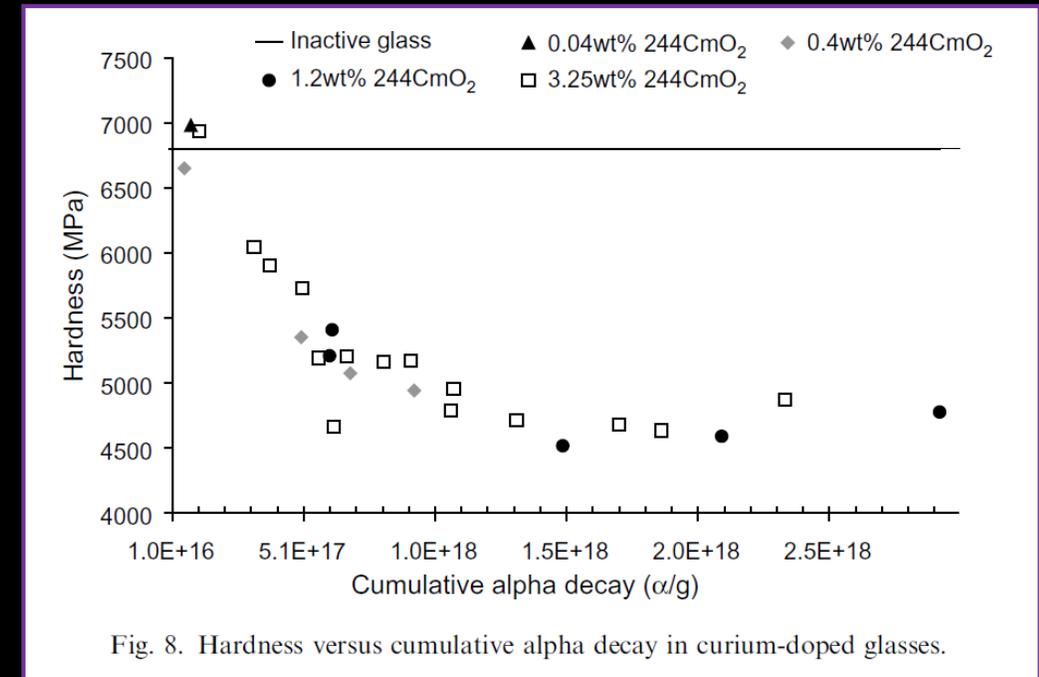


Fig. 8. Hardness versus cumulative alpha decay in curium-doped glasses.

[3] S. Peugeot *et al.*, *J. Nucl. Mater.* **354** (2006) 1–13

Objectif de l'étude

Compréhension des mécanismes de diffusion/migration de l'hélium dans le verre nucléaire

- ❖ **Matériau étudié** Verre "simplifié" SON68
29 oxydes

Concentrations atomiques des éléments majeurs									
O	Si	B	Na	Li	Al	Ca	Fe	Zn	
60.0	15.5	8.3	6.6	2.7	2.0	1.5	0.77	0.63	Etc..

- ❖ **Mode d'incorporation de He**

Incorporation d'hélium par la technique d'implantation

$$[\text{dpa}]/[\text{He}] \approx 60 \text{ pour } 25 \text{ keV} < E_{\text{He}} < 5 \text{ MeV}$$

Étude de l'endommagement

Augmentation de $[\text{dpa}]/[\text{He}]$ par pré-irradiation en ions lourds

- ↪ Coefficients de diffusion thermique et de E_a en fonction de la fluence d'implantation et de l'endommagement
- ↪ Représentativité de la technique d'implantation ?

Mobilité de l'hélium au sein du verre nucléaire inactif SON68

➤ Contexte de l'étude de la mobilité de hélium dans verres nucléaires

Enjeux industriels
Objectifs de l'étude

➤ Etudes préliminaires et protocole expérimental

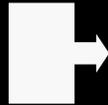
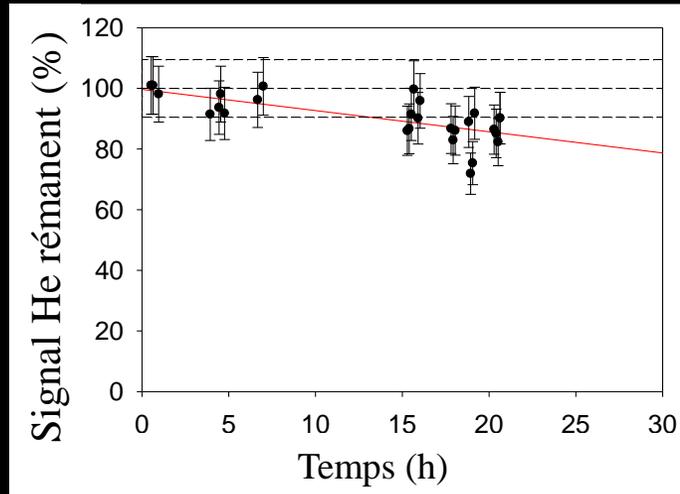
Descriptif du dispositif expérimental DIADDHEM
Méthodologie pour la mesure du profil He en profondeur

➤ Résultats : Mécanismes et données fondamentales

Premières observations
Description des mécanismes de mobilité
Modèle de diffusion et extraction de données fondamentales

Etudes préliminaires

- ⇒ Implantation He dans des disques de verre SON68 à température ambiante
- ⇒ Mesure par IBA de la désorption de He en $f(t)$ de stockage à 25°C



20% après 20h de stockage à 25°C
50% après 60h de stockage à 25°C

Énergie	600 keV
Fluence (He.cm ⁻²)	5. 10 ¹⁵

0,3 % at He à 1,8 μm

Forte mobilité de l'hélium à température ambiante

Nécessité d'implanter l'hélium à basse température

Nécessité de suivre in situ l'hélium

Nécessité de développer un dispositif expérimental

Description technique de DIADDHEM

Dispositif d'Analyse de la Diffusion du Deutérium et de l'HElium dans les Matériaux

Technique IBA in situ en température sous vide secondaire

Tête goniométrique

- Goniomètre avec deux translations et deux rotations motorisées
- Porte-échantillon 1 pouce
- Pinces rétractables de refroidissement LN₂ du porte-échantillon
- Four à bombardement électronique ($T_{\max} = 1400^{\circ}\text{C}$)

Mesure de température

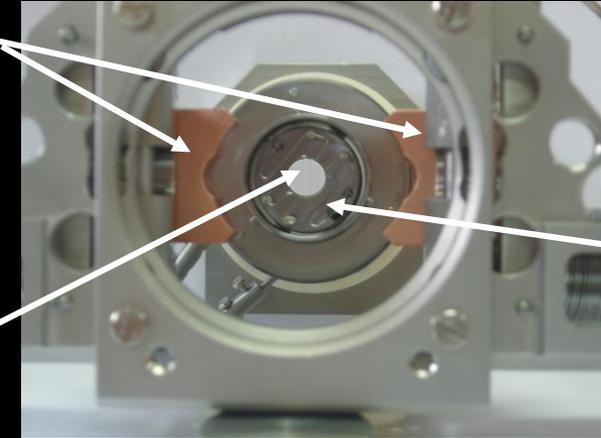
- Un pyromètre avec plage de mesure [300°C , 1400°C] avec une visée à 15°
- 2 thermocouples sur pinces
- Un blindage thermique 360° rétractable autour de la tête goniométrique

Détecteurs

- Un détecteur 1200 mm^2 à 0° (Transmission)
- Un détecteur annulaire 80 mm^2 à 178° (Rétrodiffusion /Emission)
- Un détecteur 1200 mm^2 à 150° (Rétrodiffusion /Emission)

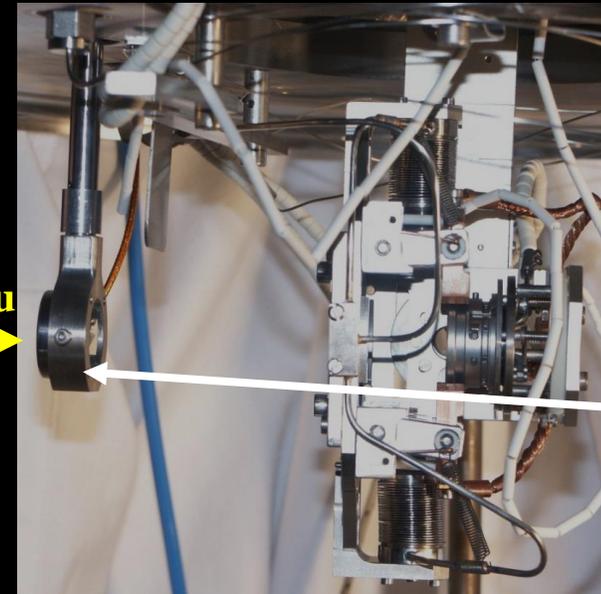
Minces de refroidissement

Cône de transmission



Filament du four

Faisceau



Détecteur annulaire

Protocole expérimental

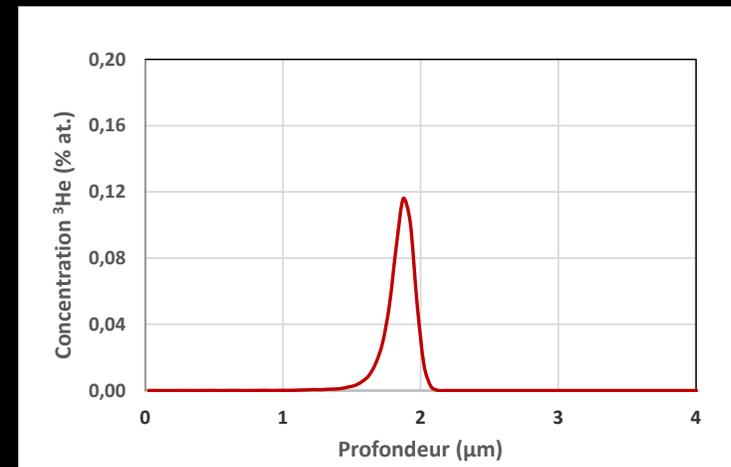
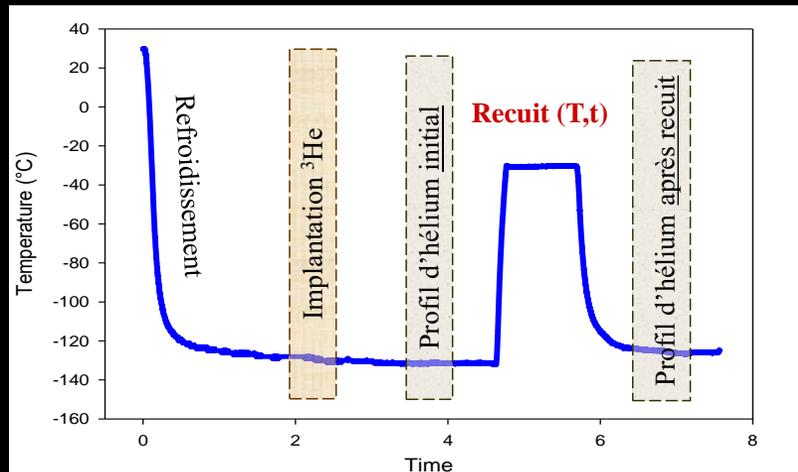
Echantillons Verre nucléaire inactif SON68 ($\text{\O} = 8,9 \text{ mm}$, polis $1 \text{ }\mu\text{m}$, $e = 300 \text{ }\mu\text{m}$)

Dépôt de carbone 5 nm pour diminuer effets de charge sous faisceau

Implantation ^3He à -130°C ^3He 600keV ($2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$)

Mesure du profil en profondeur par NRA coïncidence à -130°C $^3\text{He}(^2\text{H}, ^4\text{He})^1\text{H}$

Recuit en température ($-20^\circ\text{C} \leq T \leq 50^\circ\text{C}$; $0,5\text{h} \leq t \leq 24\text{h}$)



$\approx 0,12 \text{ \% at. } ^3\text{He}$
 $@ 1,8 \text{ }\mu\text{m}$

Mesure du profil He en profondeur par NRA coïncidence



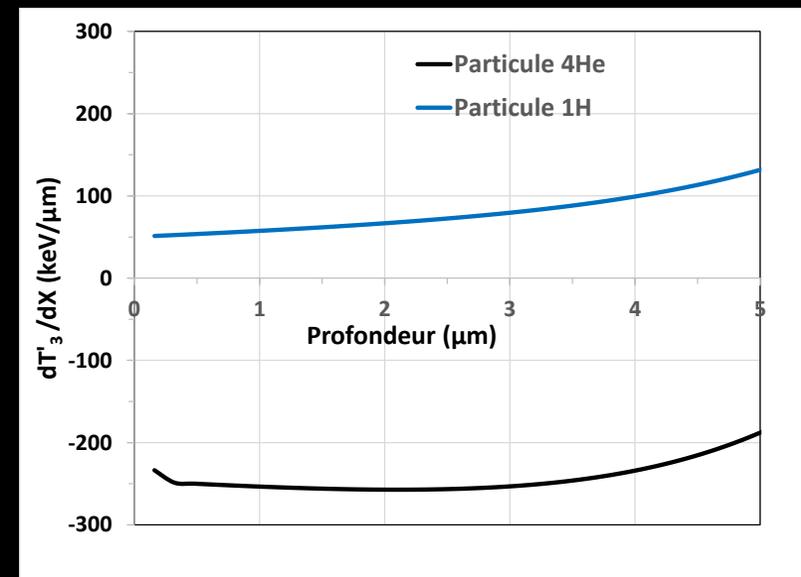
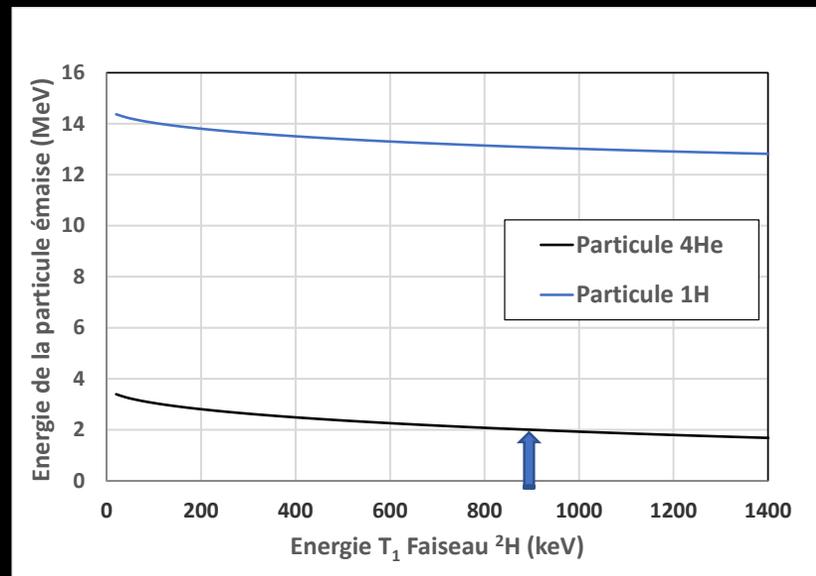
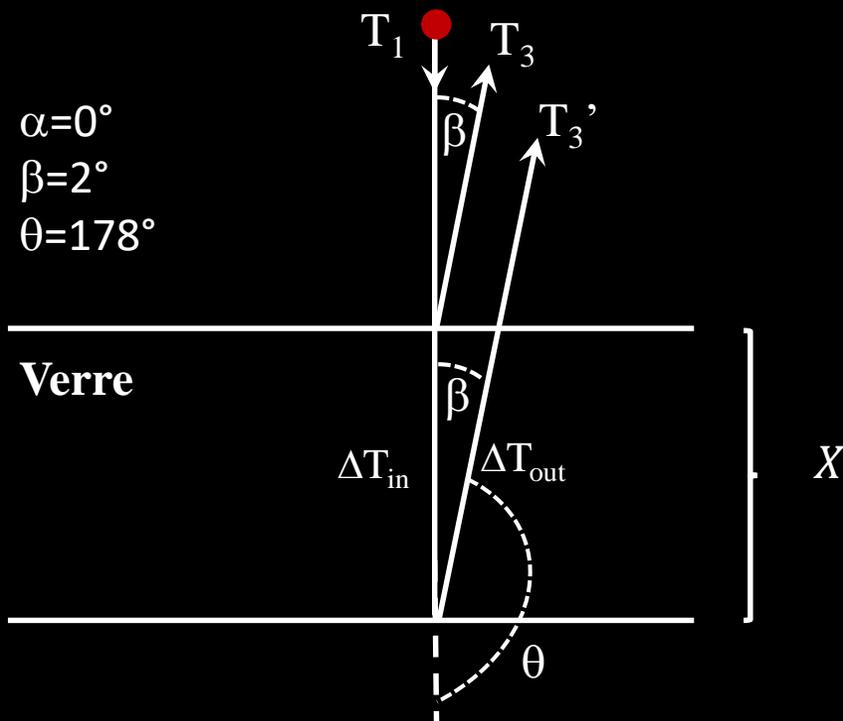
Faisceau de ${}^2\text{H}$ d'énergie T_1 et Emission de particules de ${}^4\text{He}$ et ${}^1\text{H}$ sur 4π

⇒ Quelles sont les énergies des particules ${}^4\text{He}$ et ${}^1\text{H}$ émises à 178° en fonction de T_1 ?

Pour $T_1 = 900 \text{ keV}$ et ${}^3\text{He}$ en surface de l'échantillon

$$T({}^4\text{He}) = 2 \text{ MeV} \quad \text{et} \quad T({}^1\text{H}) = 13 \text{ MeV}$$

⇒ Quelle particule à détecter pour meilleure résolution du profil en profondeur?



Calcul de T'_3 en fonction de la profondeur x et tracé de $\frac{dT'_3}{dx}$

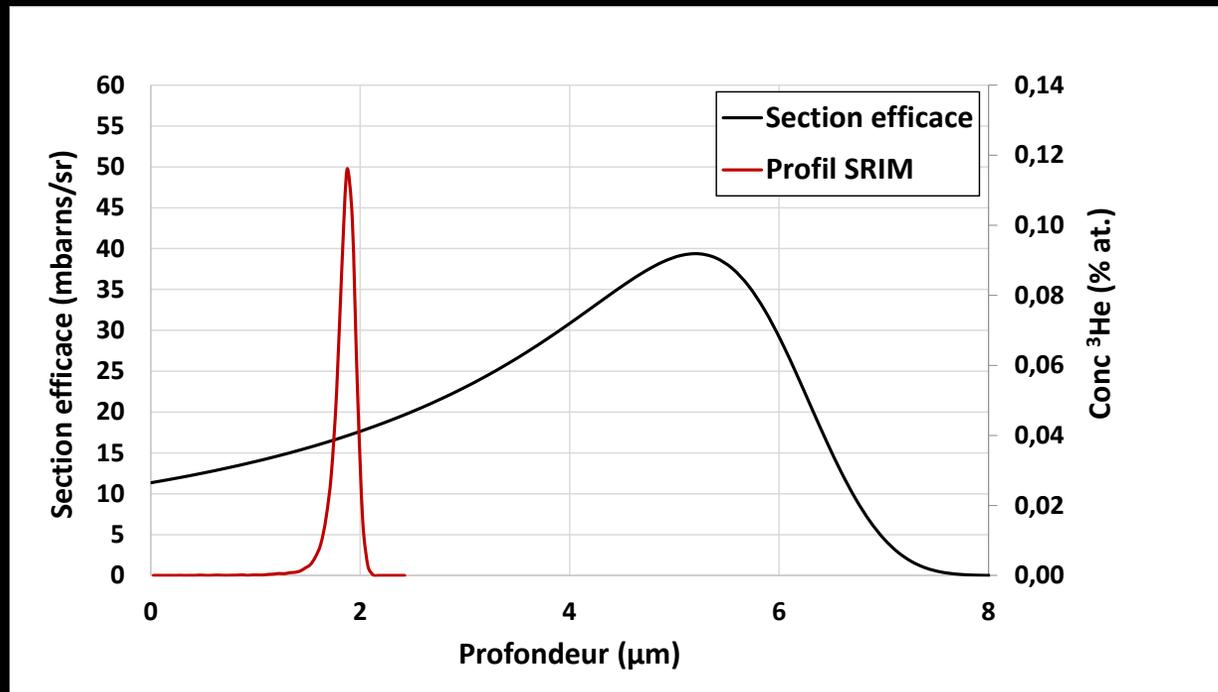
- Quelle particule à détecter pour une meilleure résolution du profil en profondeur ?

Calcul de T'_3 en fonction de la profondeur x et tracé de $\frac{dT'_3}{dx}$

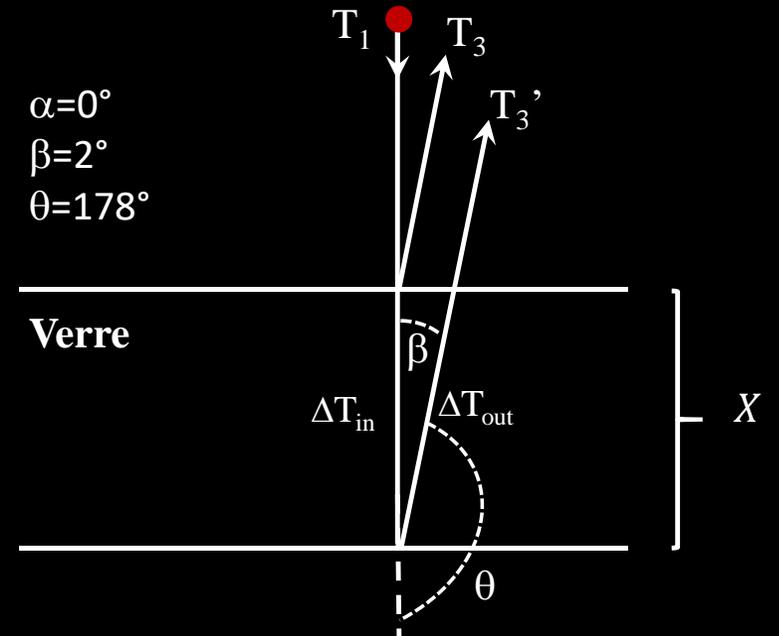
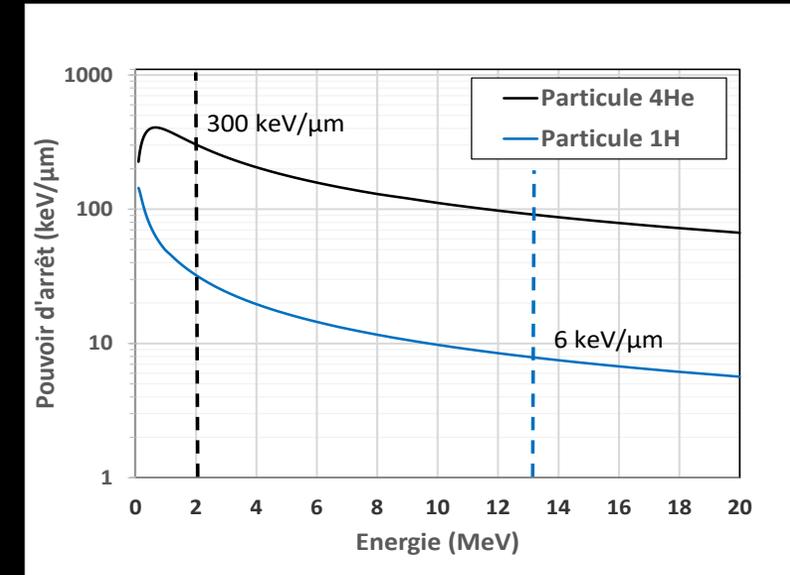
Réponse: Particule ^4He et ceci quel que soit l'énergie ^2H

- Quelle énergie faisceau pour l'analyse de ^3He implanté à 600 keV ?

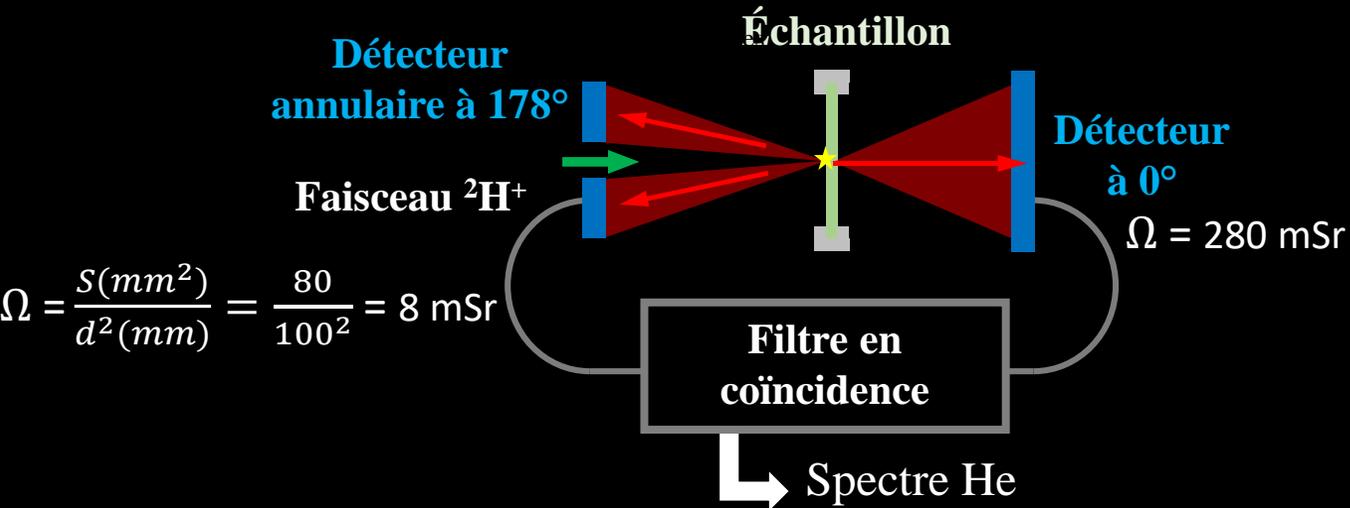
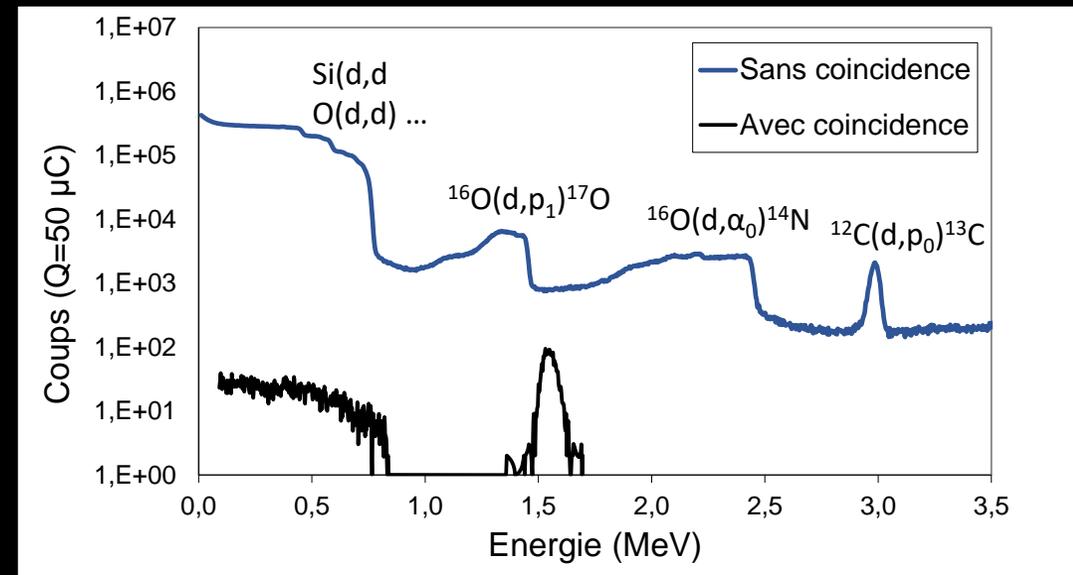
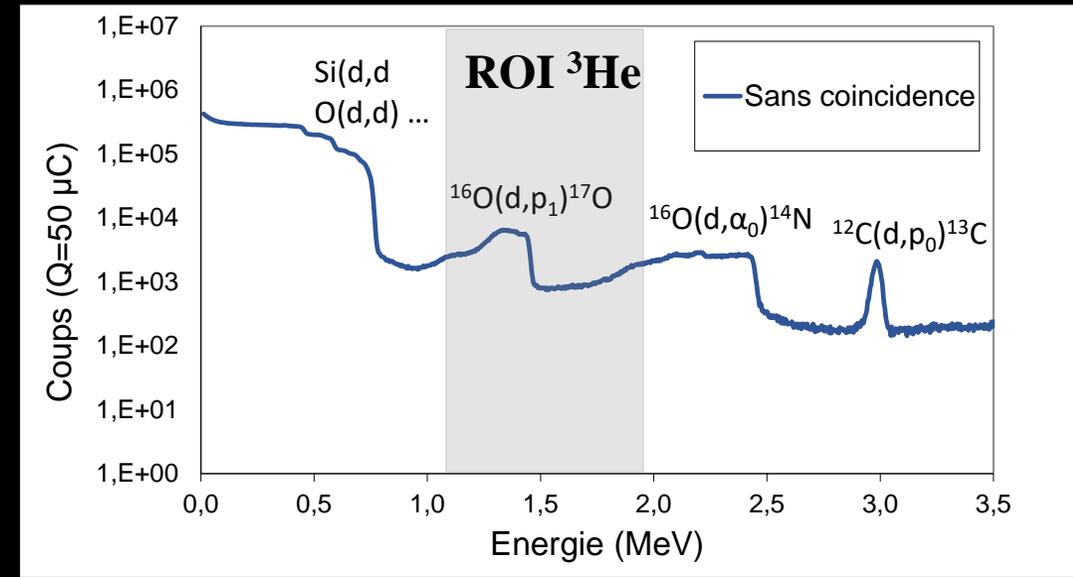
900 keV ^2H



Section efficace et profil ^3He simulé dans le matériau SON68



- Mais problème d'interférence spectrale dans ROI ^3He
- Mise en œuvre de la détection en coïncidence de ^4He et ^1H
Quand ^4He est émis à 178° , ^1H est émis simultanément à 7°



☺ Pas de bruit de fond

☹ Temps d'analyse 40 minutes pour $2 \cdot 10^{16}$ $^3\text{He}/\text{cm}^2$ (1% at.)

Quelle résolution en profondeur ?

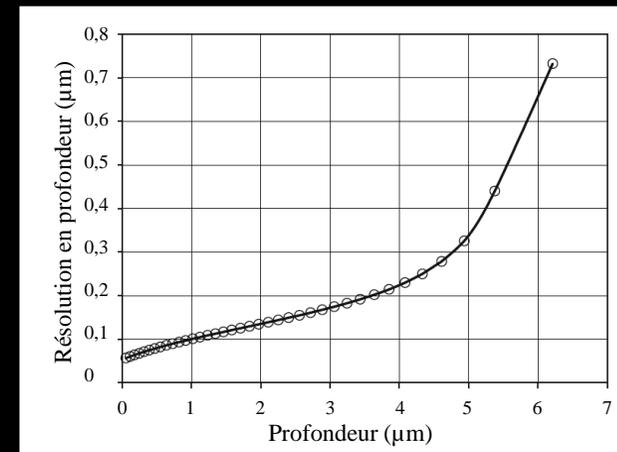
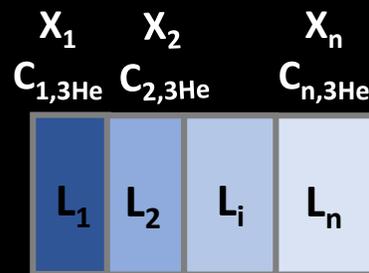
10^{15} particules incidentes

10^8 particules détectées

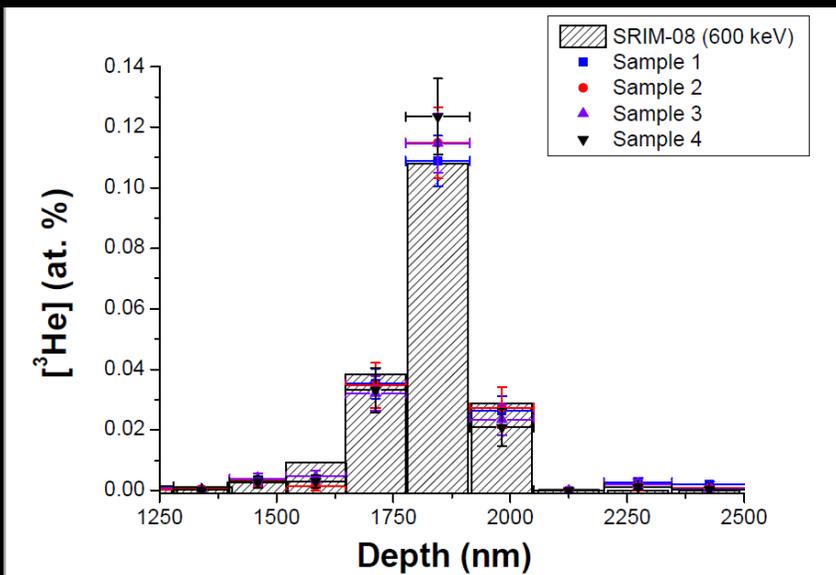
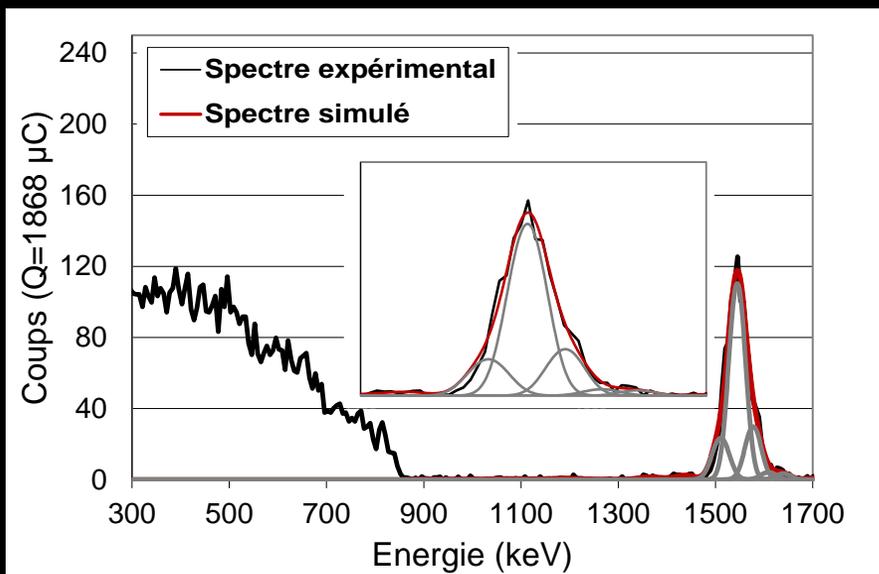
$2 \cdot 10^3$ particules α détectées

Méthode pour extraire un profil en profondeur

- Découpage de l'échantillon en sous-couches, L_1 à L_n respectant la résolution en profondeur
- Fit du spectre expérimental avec comme paramètre les concentration ${}^3\text{He}$ $C_{i,3\text{He}}$ de chaque couche L_i
- Extraction du profil ${}^3\text{He}$ en profondeur



Echantillon non recuit



Résolution en profondeur

50 nm à la surface

120 nm à 1,8 μm

Très bonne reproductibilité de mesure

Précise car fluence mesurée = $(1,96 \pm 0,08) \cdot 10^{15} {}^3\text{He}/\text{cm}^2$ à comparer avec la fluence d'implantation de $2 \cdot 10^{15} {}^3\text{He}/\text{cm}^2$

Sensibilité de détection ≈ 50 ppm at.

Bon accord avec simulation SRIM

Mobilité de l'hélium au sein du verre nucléaire inactif SON68

➤ Contexte de l'étude de la mobilité de hélium dans verres nucléaires

Enjeux industriels
Objectifs de l'étude

➤ Etudes préliminaires et protocole expérimental

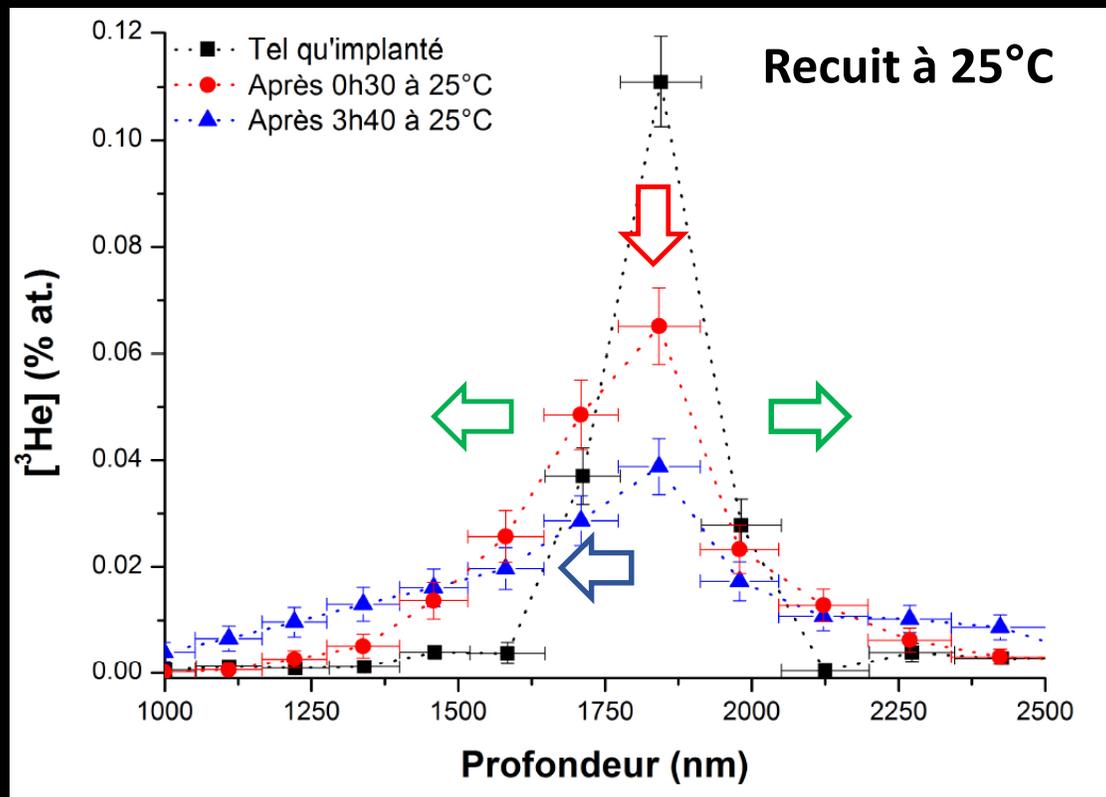
Descriptif du dispositif expérimental DIADDHEM
Méthodologie pour la mesure du profil He en profondeur

➤ Résultats : Mécanismes et données fondamentales

Premières observations
Description des mécanismes de mobilité
Modèle de diffusion et extraction de données fondamentales

MECANISMES DE DIFFUSION DE HELIUM DANS SON68

- Premières observations pour $2.10^{15} \text{ } ^3\text{He}/\text{cm}^2$

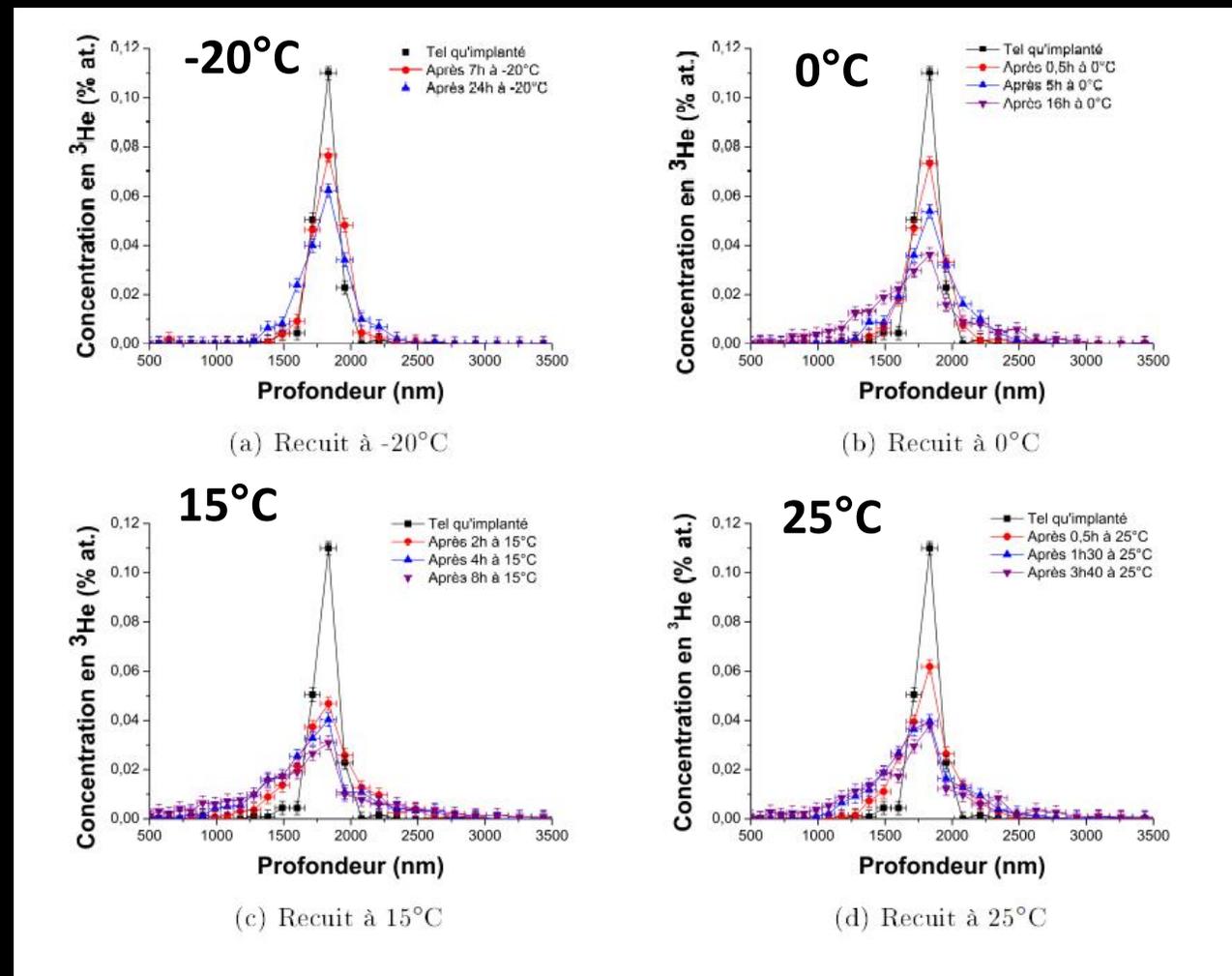


Elargissement du profil \Rightarrow Diffusion

\Rightarrow Pic He « persistant » au centre

\Rightarrow Asymétrie importante

Complexité des mécanismes mis en jeu



H diffuse rapidement dans le verre SON68, dès -20°C
 Diffusion thermiquement activée (30 min à 0 et 25°C)
 Diffusion anisotrope avec éventuel phénomène de transport

MECANISMES DE DIFFUSION DE HELIUM DANS SON68

Notre démarche pour une compréhension des mécanismes

1. Diffusion

Zone au-delà du pic d'implantation = diffusion dans un verre sain

Zone vers surface = Matériau faiblement endommagé (0 à 0,02 dpa) pour $2 \cdot 10^{15}$ $^3\text{He}/\text{cm}^2$

2. Fraction piégée

Présence de He_N voire nanobulles ?

Remise en solution de He_N et nanobulles ? \Rightarrow **Implantation He et MET in situ**

3. Asymétrie du profil Transport vers la surface ($V < 0$) ?

\Rightarrow Jouer sur la fluence d'implantation

0,07 dpa pour $2 \cdot 10^{15}$ $^3\text{He}/\text{cm}^2$

0,7 dpa pour $2 \cdot 10^{16}$ $^3\text{He}/\text{cm}^2$

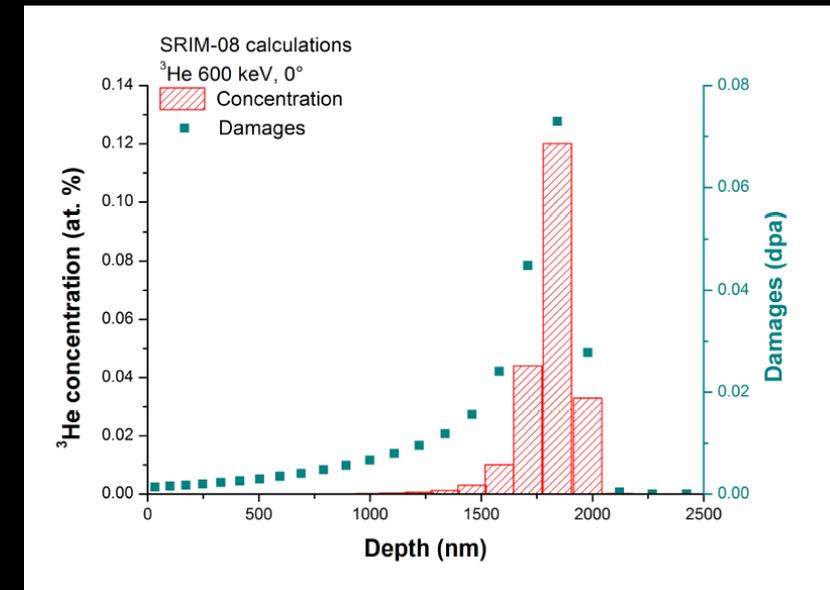
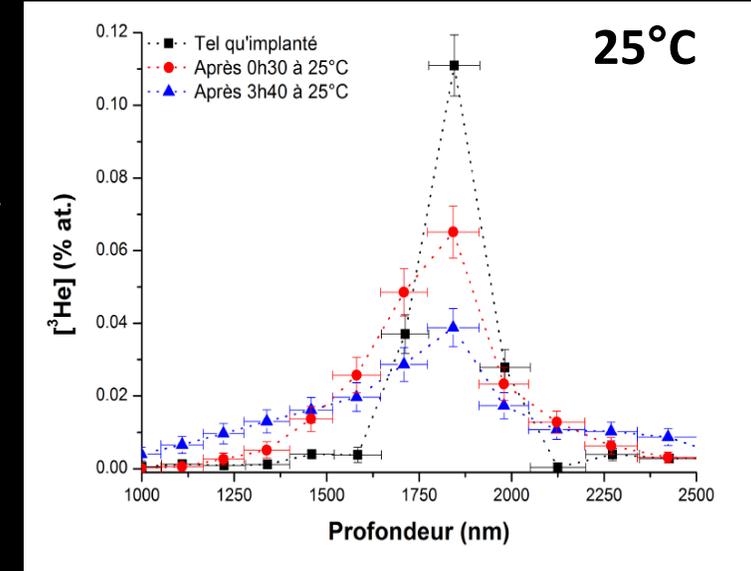
Mais $[\text{dpa}]/[\text{He}]$ au pic d'implantation = constante ≈ 60 pour $25 \text{ keV} < E_{\text{He}} < 5 \text{ MeV}$

\Rightarrow Pré-endommagement MX par ^{28}Si

Irradiation multi énergie \Rightarrow 1 dpa homogène sur 3 μm

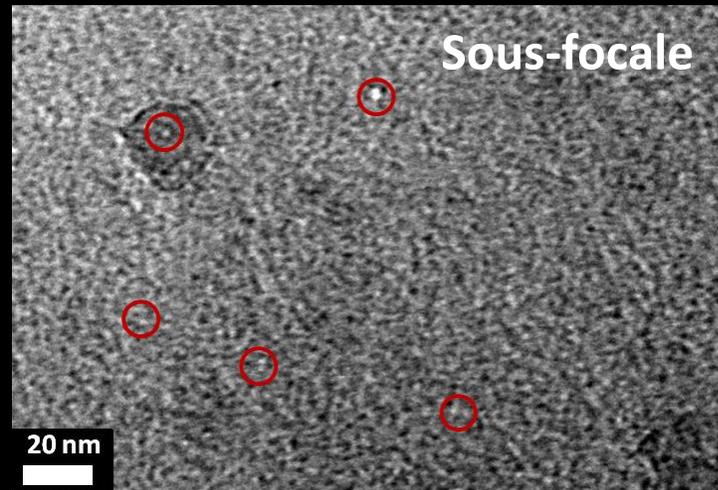
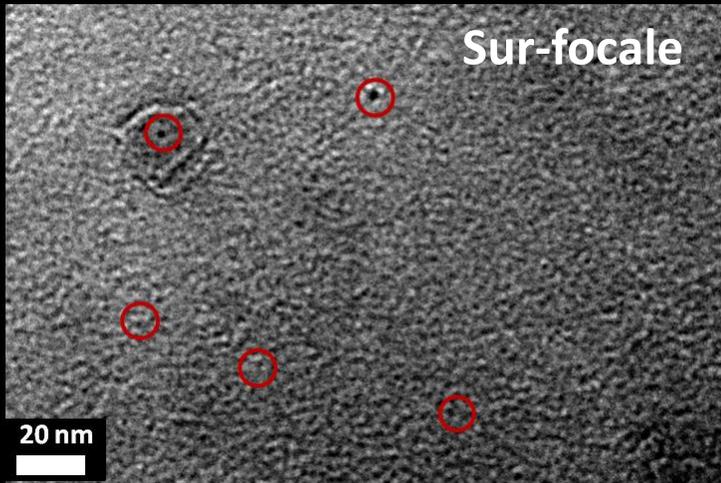
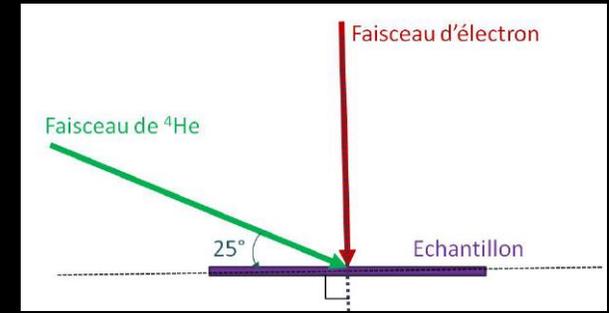
$[\text{dpa}]/[\text{He}]$ au pic d'implantation = 1000 pour $2 \cdot 10^{15}$ $^3\text{He}/\text{cm}^2$

= 150 pour $2 \cdot 10^{16}$ $^3\text{He}/\text{cm}^2$



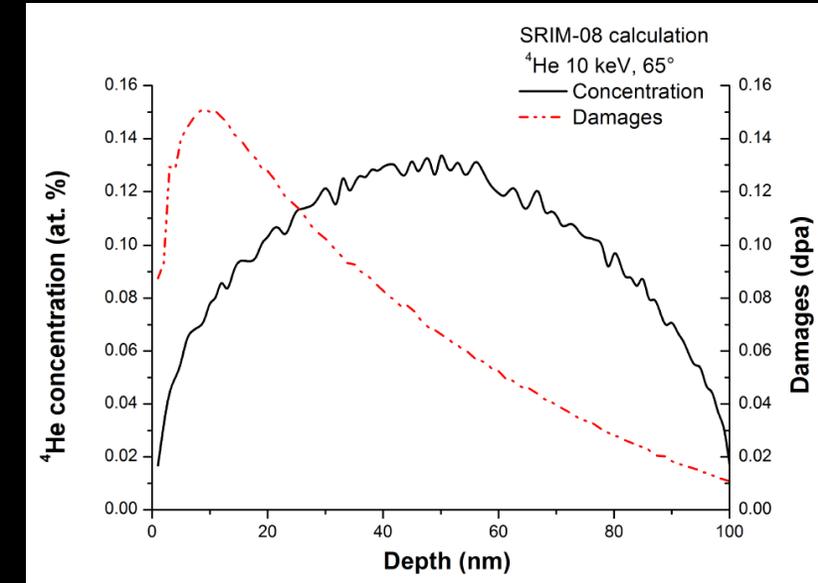
Expériences MET in situ Jannus/Orsay

Lame mince SON68 100 nm à -130°C
 10 keV $^4\text{He}^+$ / 65° / $1,15 \cdot 10^{15}$ $^4\text{He}/\text{cm}^2$ \Rightarrow 0,12 % at. / $(0,07 \pm 0,05)$ dpa
 Recuit \Rightarrow [dpa] / [He] \approx 60
 Observation MET à -180°C



-20°C/15 minutes

- Présence de nanobulles (2-3 nm) dès -130°C
- Disparition de nanobulles lors du recuit
- Des nanobulles toujours présentes après 20°C/2h
- Mêmes observations pour Verre implanté à $3,3 \cdot 10^{15}$ $^4\text{He}/\text{cm}^2$
 Verre pré-endommagé par ions ^{28}Si



Présence avérée de nanobulles avec piégeage de He et supposée de clusters He_n avec mobilités différentes selon taille



Source du Pic He persistant au centre Ou Fraction "piégée"

Paramètre Endommagement du matériau

- **Influence de la fluence d'implantation**

⇒ 0,07 et 0,7 dpa au pic d'implantation avec $[dpa]/[He] = 60$

Mobilité He légèrement affectée ($>$ pour $2 \cdot 10^{16} \text{ } ^4\text{He}/\text{cm}^2$)

Fraction "piégée" plus faible à 25°C/90 min pour $2 \cdot 10^{16} \text{ } ^4\text{He}/\text{cm}^2$

- **Pré-endommagement ions lourds ^{28}Si**

1 dpa sur 3 μm $[dpa]/[He] = 1000$ pour $2 \cdot 10^{15} \text{ } ^3\text{He}/\text{cm}^2$

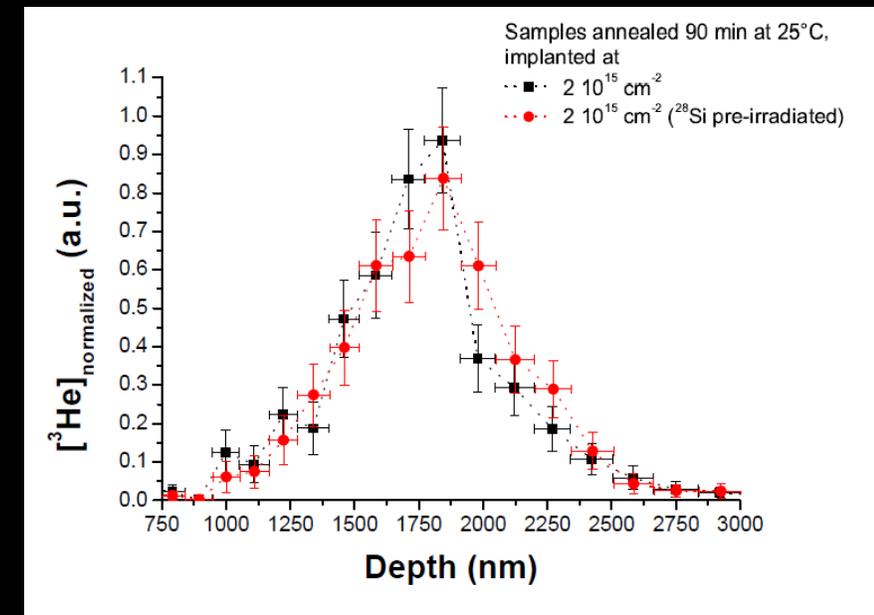
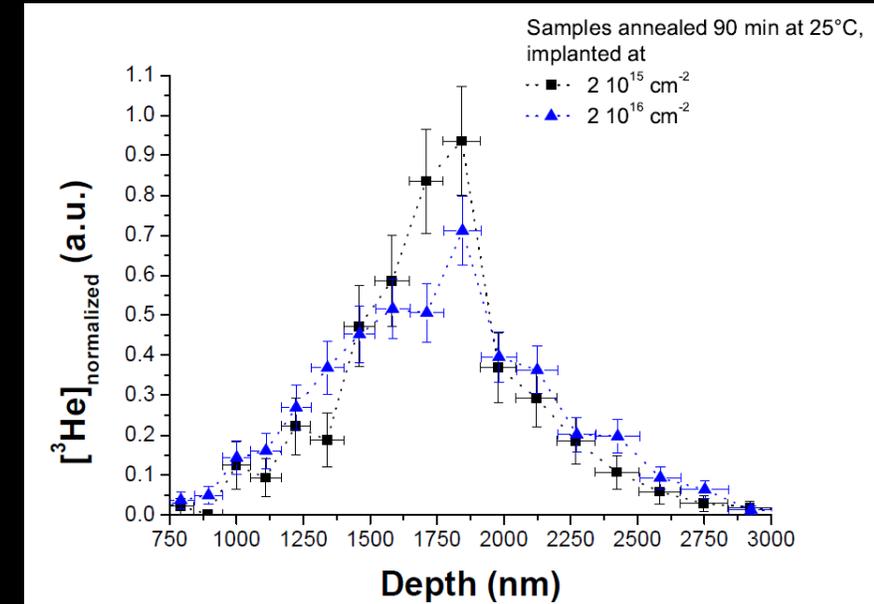
$[dpa]/[He] = 150$ pour $2 \cdot 10^{16} \text{ } ^3\text{He}/\text{cm}^2$

Endommagement homogène inhibe l'asymétrie
(Valable pour les deux fluences ^3He)

Asymétrie due à inhomogénéité de l'endommagement d'où force de transport

Observations phénoménologiques = Guide pour poser un modèle

- Pour simulation numérique des profils de concentration
- Pour extraction de données fondamentales D , V et E_a



Modèle et extraction de données fondamentales

Cas général

Diffusion/transport de He à He_N

Hypothèse D et V homogènes en fonction de x

R_i : Terme de création et de destruction de clusters He_i

- **Modèle**

Réduction à deux populations

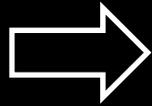
Population 1 mobile de He₁ à He_n

Population 2 piégée de He_{n+1} à He_N

$$C(x, t) = \sum_{i=1}^N C_i(x, t) .$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1(x, t)}{\partial x^2} + V_1 \frac{\partial C_1(x, t)}{\partial x} + R_1(x, t) , \\ \vdots \\ \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} + V_i \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} + R_i(x, t) , \\ \vdots \\ \frac{\partial C_N(x, t)}{\partial t} = D_N \frac{\partial^2 C_N(x, t)}{\partial x^2} + V_N \frac{\partial C_N(x, t)}{\partial x} + R_N(x, t) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C^{(1)}(x, t) = \sum_{i=1}^n C_i(x, t) , \\ C^{(2)}(x, t) = \sum_{i=n+1}^N C_i(x, t) , \\ D_{app}^{(1)}(t) = \sum_{i=1}^n D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} , \\ D_{app}^{(2)}(t) = \sum_{i=n+1}^N D_i \frac{\partial^2 C_i(x, t)}{\partial x^2} \simeq 0 , \\ V_{app}^{(1)}(t) = \sum_{i=1}^n D_i \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} , \\ V_{app}^{(2)}(t) = \sum_{i=n+1}^N D_i \frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \simeq 0 , \end{array} \right.$$



$$C(x, t) = C^{(1)}(x, t) + C^{(2)}(x, t) ,$$

$$\frac{\partial C^{(1)}(x, t)}{\partial t} = D_{app}^{(1)}(t) \frac{\partial^2 C^{(1)}(x, t)}{\partial x^2} + V_{app}^{(1)}(t) \frac{\partial C^{(1)}(x, t)}{\partial x} + R_{(1) \rightleftharpoons (2)}$$

$$\frac{\partial C^{(2)}(x, t)}{\partial t} = -R_{(1) \rightleftharpoons (2)}$$

Avec

$$R_{(1) \rightleftharpoons (2)}(t) = \sum_{j=1}^n k_{i \rightleftharpoons j}(x, t) C_j(x, t) = R_{(1) \rightleftharpoons (2)}$$

$$R_{(2) \rightleftharpoons (1)}(t) = \sum_{j=n+1}^N k_{i \rightleftharpoons j}(x, t) C_j(x, t) = R_{(2) \rightleftharpoons (1)}$$

$$R_{(1) \rightleftharpoons (2)}(t) = -R_{(2) \rightleftharpoons (1)}(t) .$$

Hypothèse
Echange entre populations homogène en fonction de la profondeur

Modèle et extraction de données fondamentales

$$C(x, t) = C^{(1)}(x, t) + C^{(2)}(x, t) ,$$

$$\frac{\partial C^{(1)}(x, t)}{\partial t} = D_{app}^{(1)}(t) \frac{\partial^2 C^{(1)}(x, t)}{\partial x^2} + V_{app}^{(1)}(t) \frac{\partial C^{(1)}(x, t)}{\partial x} + R_{(1) \rightleftharpoons (2)}$$

$$\frac{\partial C^{(2)}(x, t)}{\partial t} = -R_{(1) \rightleftharpoons (2)}$$

Densité de He_N grande quand la concentration [He] est grande donc

$$C^{(2)}(x, 0) = \lambda(0)C(x, 0)$$

Attention !!! $R_{(1) \rightleftharpoons (2)}$ et λ sont corrélés

$$\lambda(t) = \lambda(0) \exp(-R_{(1) \rightleftharpoons (2)} t)$$

➤ Deux démarches

- Fixer $\lambda(0)$ et déterminer $R_{(1) \rightleftharpoons (2)}$

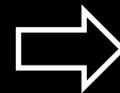
Résultat de simulation $\lambda(0) = (21 \pm 1) \%$

- $R_{(1) \rightleftharpoons (2)} = 0$ et déterminer $\lambda(t)$

$$C^{(2)}(x, t) = \lambda(t)C(x, 0)$$

$\lambda(t)$: Fraction "piégée"

Extraction de $D_{app}^{(1)}(t)$, $V_{app}^{(1)}(t)$ et $\lambda(t)$ en fonction de T



$$C(x, t) = C^{(1)}(x, t) + C^{(2)}(x, t) , \quad C^{(2)}(x, t) = \lambda(t)C(x, 0)$$

$$\frac{\partial C^{(1)}(x, t)}{\partial t} = D_{app}^{(1)}(t) \frac{\partial^2 C^{(1)}(x, t)}{\partial x^2} + V_{app}^{(1)}(t) \frac{\partial C^{(1)}(x, t)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial C^{(2)}(x, t)}{\partial t} = 0$$

Modèle et extraction de données fondamentales

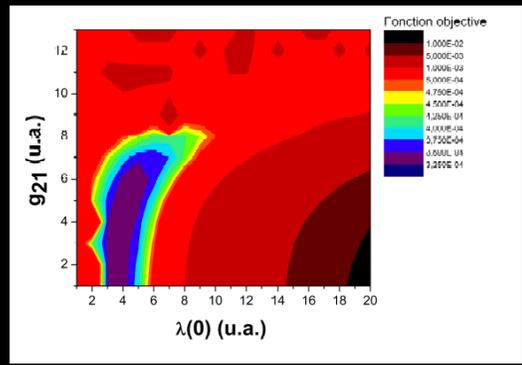
Simulation des profils expérimentaux avec le Code AGEING

Méthode des lignes ("Method Of Lines") pour résoudre numériquement

les équations aux dérivées partielles du modèle

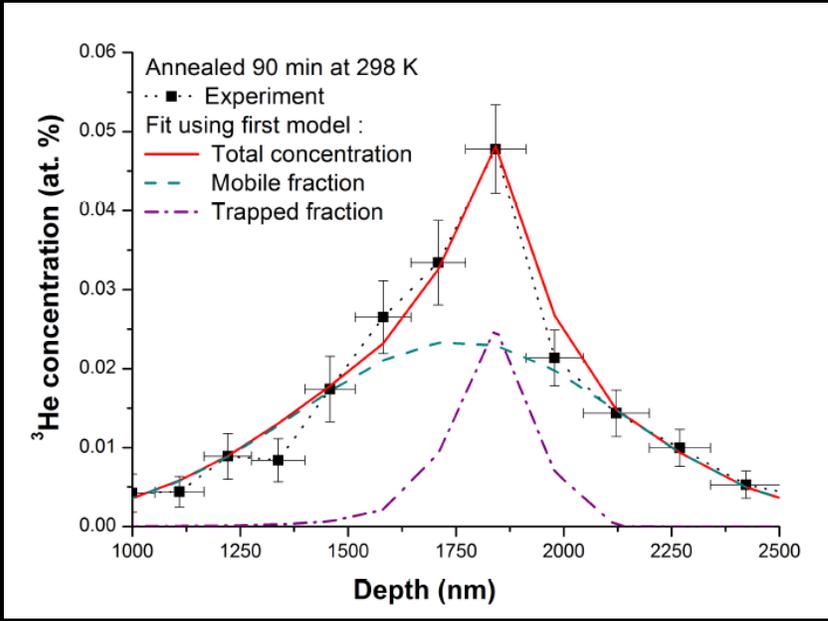
Méthode des moindres carrés non linéaire pour minimiser la fonction erreur

Calcul d'erreur des valeurs D , V , λ et $R_{(1)\rightarrow(2)}$

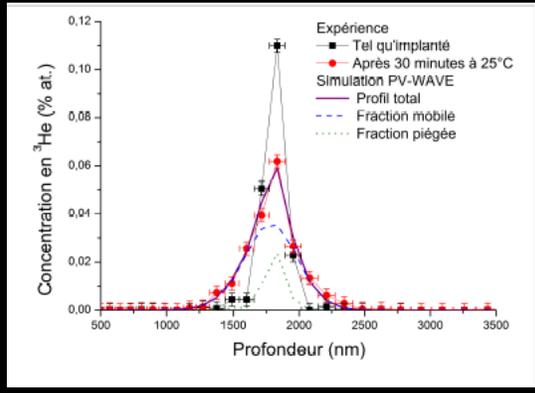


Simulation de profils ^3He pour 2.10^{15} $^3\text{He}/\text{cm}^2$ non pré-endommagé

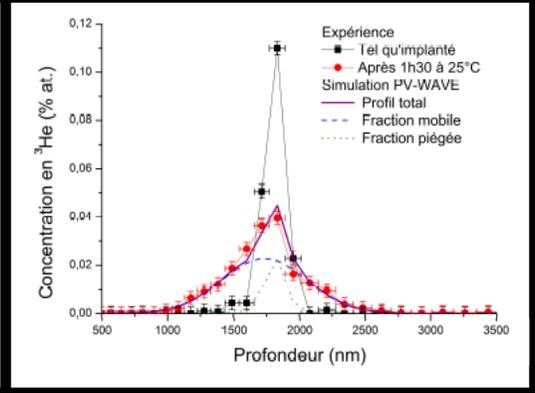
25°C / 90 min



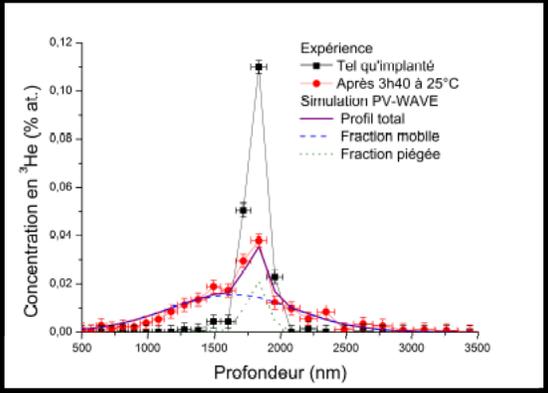
25°C / 30 min



25°C / 90 min



25°C / 220 min

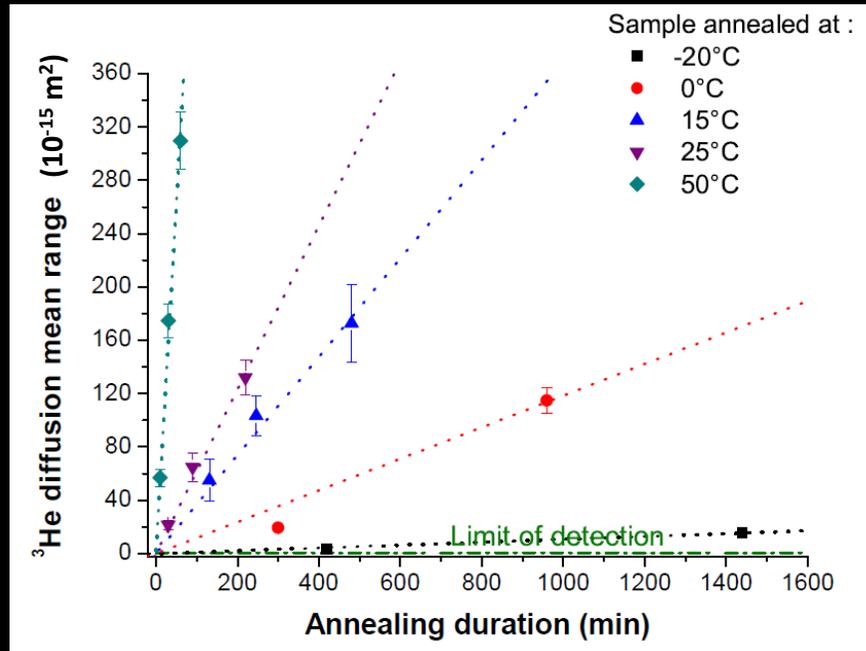


Extraction de données fondamentales pour $2.10^{15} \text{ } ^3\text{He}/\text{cm}^2$ non pré-endommagé

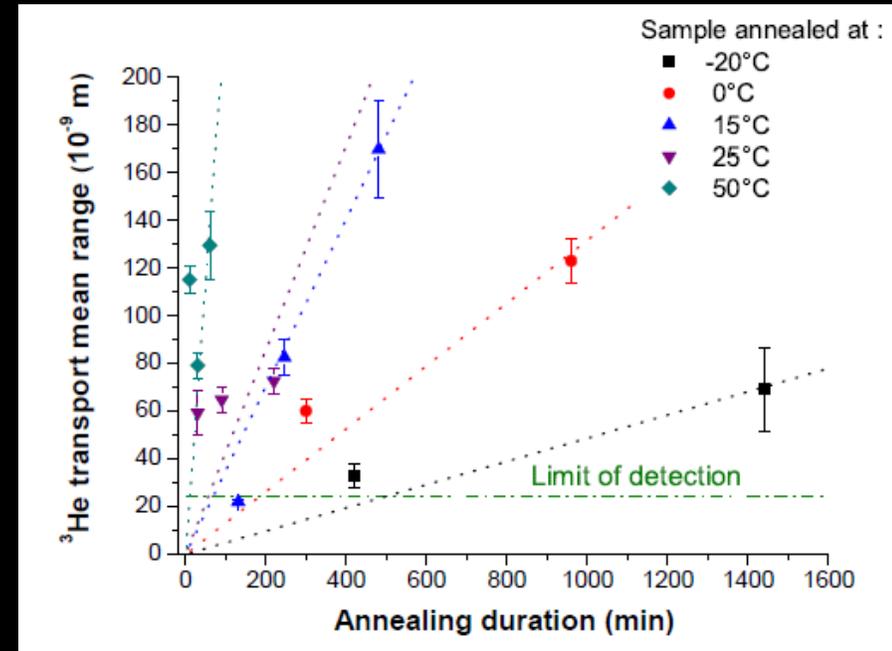
$\lambda(t)$ à comparer à $\lambda(0) = (21 \pm 1)\%$

Température de recuit	Durée de recuit (min)	Fraction "piégée" (%)
-20°C	1440	21±12
0°C	300	10±7
0°C	960	15±4
15°C	120	19±5
15°C	240	20±4
15°C	480	16±3
25°C	30	23±5
25°C	90	20±4
25°C	220	19±4
50°C	30	15±3
50°C	60	10±3

Tracé de $L_{Diff}^2 = 2. D. t$



Tracé de $L_{Transp} = V. t$

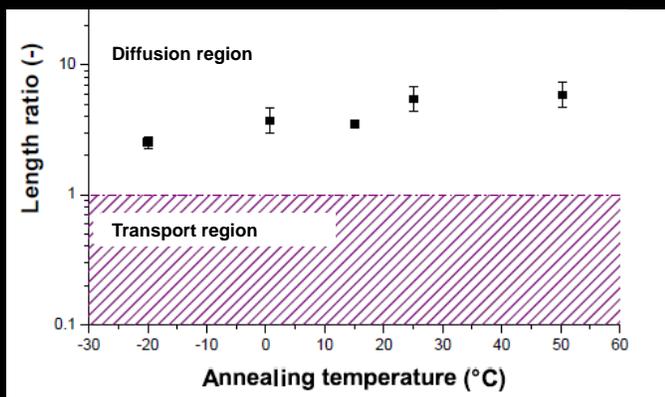


Mobilité [He_n à He_N] < LD
Faible remise en solution de [He_n à He_N]

D(T) indépendant du temps
Diffusion thermiquement activée

V(T) indépendant du temps
Transport thermiquement activée

Rapport $\frac{L_{Diff}}{L_{Transp}} \approx 3 \text{ à } 5$



Système majoritairement diffusionnel

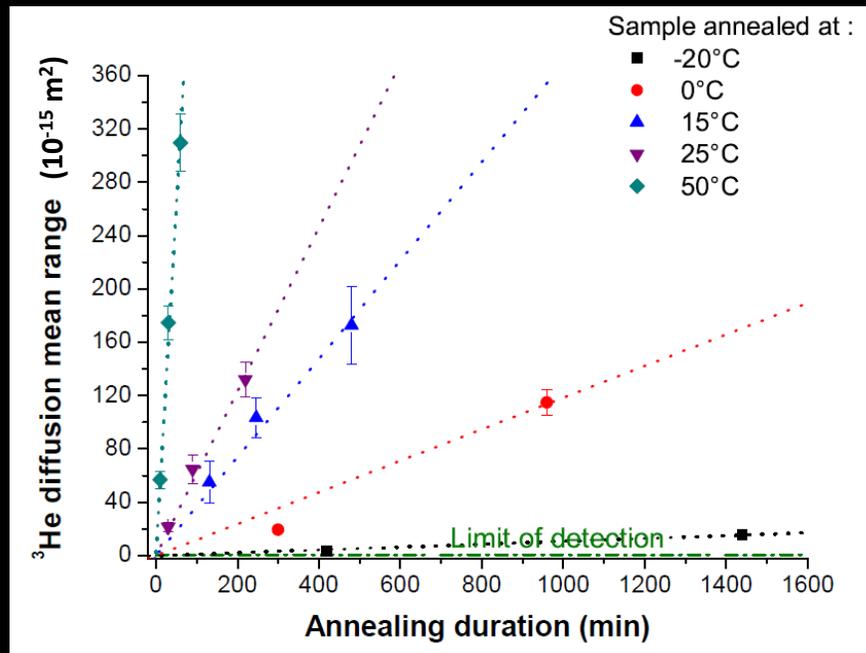
Transport = Relaxation du matériau implanté ?

Extraction de données fondamentales pour $2.10^{15} \text{ } ^3\text{He}/\text{cm}^2$ non pré-endommagé

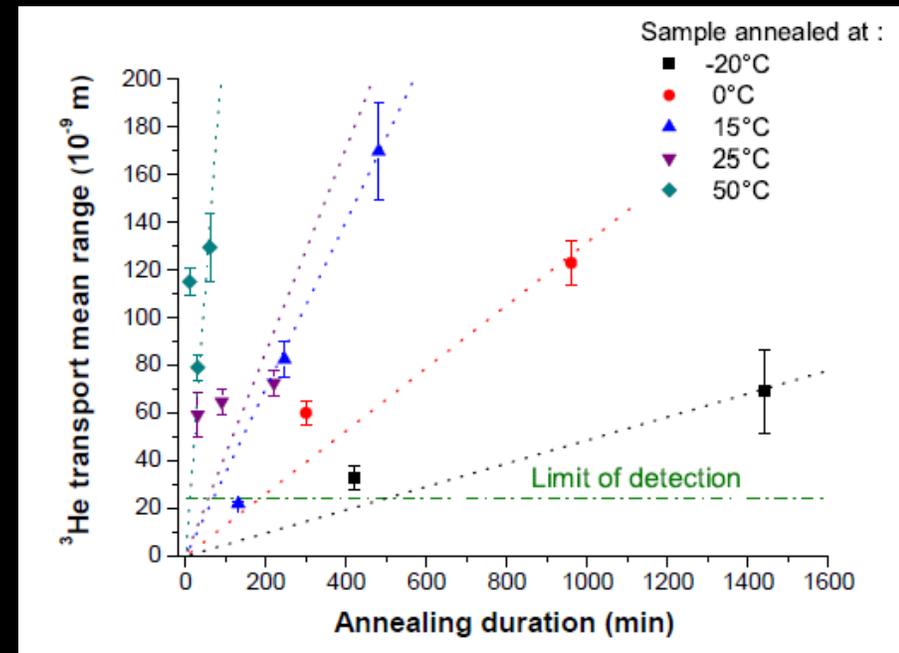
$\lambda(t)$ à comparer à $\lambda(0) = (21 \pm 1)\%$

Température de recuit	Durée de recuit (min)	Fraction "piégée" (%)
-20°C	1440	21±12
0°C	300	10±7
0°C	960	15±4
15°C	120	19±5
15°C	240	20±4
15°C	480	16±3
25°C	30	23±5
25°C	90	20±4
25°C	220	19±4
50°C	30	15±3
50°C	60	10±3

Tracé de $L_{Diff}^2 = 2. D. t$



Tracé de $L_{Transp} = V. t$

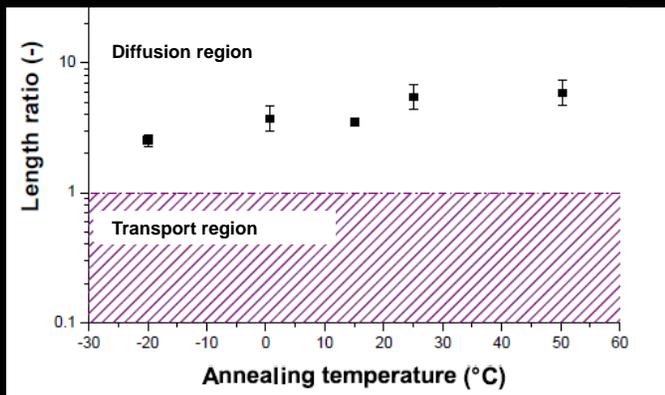


Mobilité [He_n à He_N] < LD
Faible remise en solution de [He_n à He_N]

$D(T)$ indépendant du temps
Diffusion thermiquement activée

$V(T)$ indépendant du temps
Transport thermiquement activée

Rapport $\frac{L_{Diff}}{L_{Transp}} \approx 3 \text{ à } 5$



Système majoritairement diffusionnel

Transport = Relaxation du matériau implanté ?

Evolution de $\lambda(t)$ en fonction des conditions d'implantation

$2.10^{15} \text{ } ^3\text{He/cm}^2$ (0,07 dpa)

Température de recuit	Durée de recuit (min)	Fraction "piégée" (%)
-20°C	1440	21±12
0°C	300	10±7
0°C	960	15±4
15°C	120	19±5
15°C	240	20±4
15°C	480	16±3
25°C	30	23±5
25°C	90	20±4
25°C	220	19±4
50°C	30	15±3
50°C	60	10±3

$2.10^{16} \text{ } ^3\text{He/cm}^2$ (0,7 dpa)

Température de recuit	Durée de recuit (min)	Fraction "piégée" (%)
-20°C	300	23±14
0°C	30	18±8
0°C	90	13±5
0°C	270	5±4
25°C	30	10±4
25°C	90	8±3
50°C	60	3±3

$2.10^{15} \text{ } ^3\text{He/cm}^2$ pré-endommagé Si (1 dpa)

Température de recuit	Durée de recuit (min)	Fraction "piégée" (%)
-20°C	1440	16±9
0°C	300	10±7
15°C	120	3±3
15°C	240	9±5
15°C	480	4±4
25°C	90	6±5
25°C	240	5±4
50°C	60	4±3

Mobilité [He_n à He_N] < LD
 Faible remise en solution de He_n

Mobilité [He_n à He_N] > LD

Taille des clusters [He_n à He_N] plus faible pour matériau endommagé

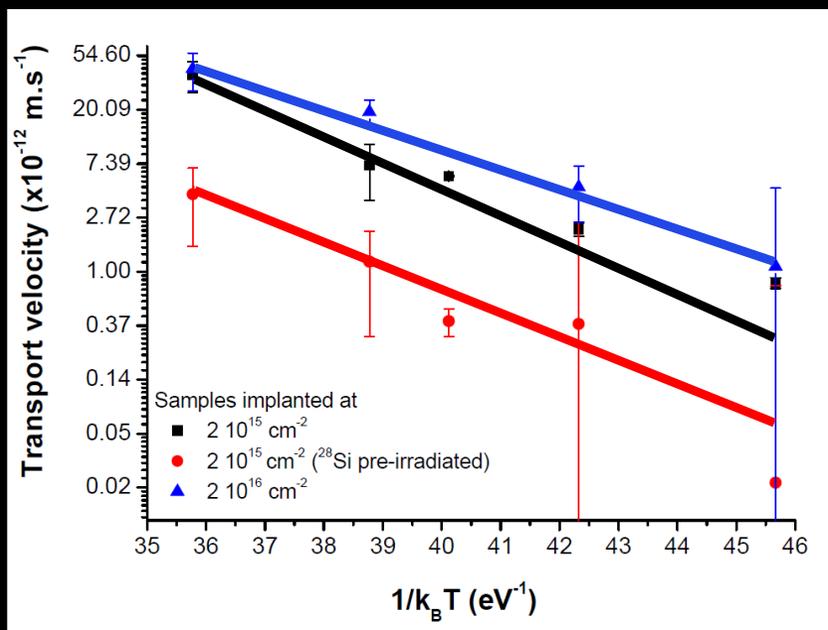
Mobilité de [He_n à He_N] accrue pour matériau endommagé

OU

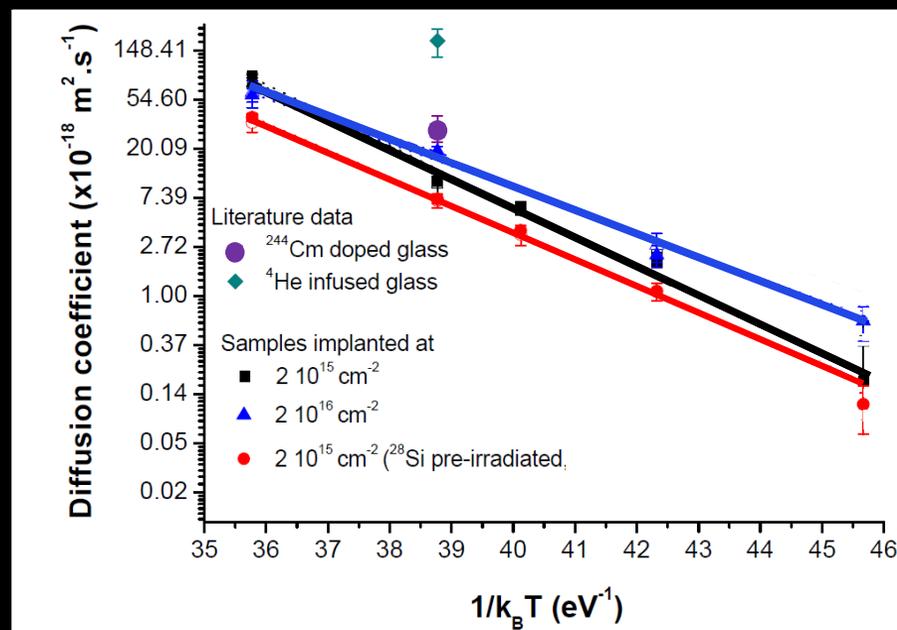
Remise en solution de [He_n à He_N], plus efficace pour MX endommagé

Evolution de $D(T)$ et $V(T)$ en fonction des conditions d'implantation

Vitesse transport



Coefficient diffusion



• **Vitesse de transport plus faible pour matériau pré-endommagé 1 dpa**

A fort dpa, modifications structurales induites par irradiation (Evolution des propriétés mécaniques, gonflement..)

Mais sans gradient d'endommagement = Relaxation faible et isotrope

• **Vitesse de transport semble plus grande pour $2.10^{16} \text{ }^3\text{He}/\text{cm}^2$ (0,7 dpa)**

Formation de clusters plus nombreux et gros d'où augmentation contraintes mécaniques dues à leur coalescence ?

⇒ NON car $\frac{d\lambda}{dt}$ plus grand et $\lambda(0)$ identique

⇒ OUI si remise en solution de $[\text{He}_n \text{ à } \text{He}_N]$ favorisée dans matériau endommagé

Diffusion plus faible pour matériau pré-endommagé 1 dpa

Mêmes observations entre expériences d'infusion et expériences de dopage ^{244}Cm

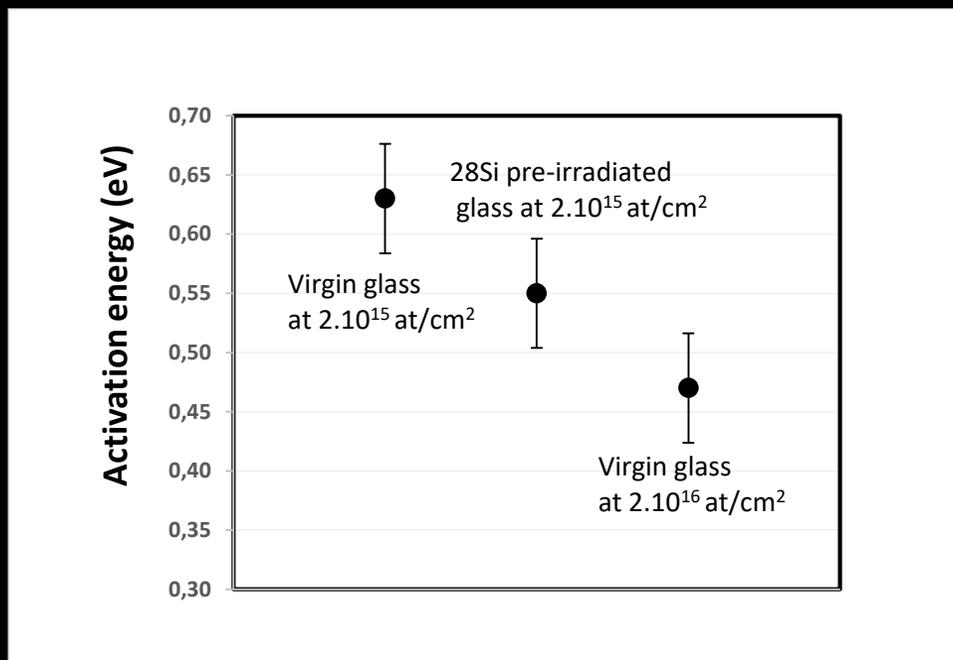
Diffusion semble plus forte pour $2.10^{16} \text{ }^3\text{He}/\text{cm}^2$ (0,7 dpa)

Contradiction mais système complexe

Matériau inhomogène de par gradient d'endommagement + relaxation du matériau + formation/remise en solution de $[\text{He}_n \text{ à } \text{He}_N]$

Force de transport = Relaxation de contraintes locales (Nanobulles et/ou gradient d'endommagement)

Evolution de E_a en fonction des conditions d'implantation ET Pertinence des techniques IBA



- Bonne cohérence avec la littérature
- Pertinence de la technique NRA en coïncidence
- Représentativité de la technique d'implantation pour une incorporation accélérée
- Dopage 5 ans pour obtenir 0,01% de He

Gamme de température (°C)	Energie d'activation (eV)	Conditions expérimentales	Endommagement (10^{19} α/g)	Référence
-	(0,61 ± 0,04)	Infusion	0	[5]
-20 à 50°C	(0,63 ± 0,02)	Implantation ³ He à -130°C	0 à 0,16	Ce travail
300 à 450°C	0,65	Dopage ²⁴⁴ Cm	0,06	[1]
-20 à 50°C	(0,55 ± 0,02)	Implantation ³ He à -130°C	2,3	Ce travail
220 à 420°C	0,55	Dopage ²⁴⁴ Cm	1	[2]
250 à 420°C	0,61	Dopage ²⁴⁴ Cm	1	[3]
-20 à 50°C	(0,47 ± 0,02)	Implantation ³ He à -130°C	0 à 1,6	Ce travail
130 à 730°C	0,47 à 1,15	Reaction ¹⁰ B(n,α) ⁷ Li	0 à 0,39	[4]

[1] R.P. Turcotte, Technical Report BNWL-2051, 1976

[2] Y. Inagaki, H. Furuya, K. Idemitsu, T. Banba, S. Matsumoto, S. Murakoa, Materials Research Society Symposium Proceedings 257 (1992) 199

[3] T. Fares, S. Peugeot, O. Bouty, X. Deschanel, M. Magnin, C. Jégou, Journal of Nuclear Materials 416 (2011) 236

[4] G. Malow and H. Andresen, in: G.J. McCarthy (Ed.), Scientific Basis for Nuclear

[5] T. Fares, thesis Montpellier II Univ, CEA, DEN-DTCD (France), 2011

RESEAU NATIONAL DES ACCELERATEURS EMIR&A

Fédération d'infrastructures mettant à disposition de la communauté scientifique un ensemble d'accélérateurs avancés et d'instruments in situ, dédiés à l'irradiation et à l'analyse de molécules et de matériaux par techniques IBA



AAP 18/10/2021

INVITATION

Pour perfectionnement aux techniques IBA
Rencontres IBAF "Ion Beam Applications Francophone"



<http://www.ibaf.fr/>