

**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**

B.25

**DEFAUTS D'IRRADIATION AUX ELECTRONS  
DANS LES CARBURES DE TANTALE***par**Dominique GOSSET***INSTITUT DE RECHERCHE TECHNOLOGIQUE  
ET DE DEVELOPPEMENT INDUSTRIEL****DIVISION DE METALLURGIE ET D'ETUDE  
DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES****Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses****Rapport CEA-R-5381**

# PLAN DE CLASSIFICATION DES RAPPORTS ET BIBLIOGRAPHIES CEA

(Classification du système international de documentation nucléaire SIDON/INIS)

A 11	Physique théorique	C 30	Utilisation des traceurs dans les sciences de la vie
A 12	Physique atomique et moléculaire	C 40	Sciences de la vie : autres études
A 13	Physique de l'état condensé	C 50	Radioprotection et environnement
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires		
A 15	Astrophysique, cosmologie et rayonnements cosmiques	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 17	Physique des basses températures		
A 20	Physique des hautes énergies	E 11	Thermodynamique et mécanique des fluides
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 12	Cryogénie
		E 13	Installations pilotes et laboratoires
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 14	Explosions nucléaires
B 12	Chimie minérale, chimie organique et physico-chimie	E 15	Installations pour manipulation de matériaux radioactifs
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 16	Accélérateurs
B 14	Chimie sous rayonnement	E 17	Essais des matériaux
B 15	Corrosion	E 20	Réacteurs nucléaires (en général)
B 16	Traitement du combustible	E 30	Réacteurs nucléaires (types)
B 21	Métaux et alliages (production et fabrication)	E 40	Instrumentation
B 22	Métaux et alliages (structure et propriétés physiques)	E 50	Effluents et déchets radioactifs
B 23	Céramiques et ciments		
B 24	Matières plastiques et autres matériaux	F 10	Economie
B 25	Effets des rayonnements sur les propriétés physiques des matériaux	F 20	Législation nucléaire
B 30	Sciences de la terre	F 30	Documentation nucléaire
		F 40	Sauvegarde et contrôle
C 10	Action de l'irradiation externe en biologie	F 50	Méthodes mathématiques et codes de calcul
C 20	Action des radioisotopes et leur cinétique	F 60	Divers

Rapport CEA-R-5381

*Cote-matière de ce rapport : B.25*

## DESCRIPTION-MATIERE (mots clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS)

*en français*

*en anglais*

ELECTRONS	ELECTRONS
EFFETS PHYSIQUES DES RAYONNEMENTS	PHYSICAL RADIATION EFFECTS
CARBURES DE TANTALE	TANTALUM CARBIDES
CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	ELECTRIC CONDUCTIVITY
TRES BASSE TEMPERATURE	VERY LOW TEMPERATURE
COMPOSITION CHIMIQUE	CHEMICAL COMPOSITION
RECUIT	ANNEALING
INTERSTITIELS	INTERSTITIALS
STOICHIMETRIE	STOICHIOMETRY
AMAS DE DEFAUTS	SOLID CLUSTERS
DEPLACEMENTS ATOMIQUES	ATOMIC DISPLACEMENTS
ENERGIE SEUIL	THRESHOLD ENERGY
PROCESSUS ISOTHERMES	ISOTHERMAL PROCESSES
DEBITS DE DOSE	DOSE RATES
DEFAUTS DE FRENKEL	FRENKEL DEFECTS
INFLUENCE DE L'ENERGIE	ENERGY DEPENDENCE
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	TEMPERATURE DEPENDENCE

**RAPPORT CEA-R-5381 - Dominique GOSSET**

**"DEFAUTS D'IRRADIATION AUX ELECTRONS DANS LES CARBURES DE TANTALE"**

**Sommaire** - Nous avons étudié par résistivité électrique à 21 K les effets de l'irradiation dans TaC<sub>1-x</sub>. Les énergies seuils de déplacement et les résistivités spécifiques des défauts Ta et C ont été déterminés pour  $x = 0,01$  et  $x = 0,20$ . Le volume de recombinaison des défauts C a été mesuré pour  $x = 0,01$ .

L'étude des recuits isochrones et isothermes des défauts créés en fonction de la composition  $x$ , de l'énergie des électrons et de la dose, nous a permis de séparer les stades de recuit du carbone et du tantale (trois stades à 80 K, 170 K et 275 K pour C et un stade entre 40 et 180 K pour Ta). Ils correspondent à la migration de défauts de type interstitiel. Le premier stade du carbone est associé à des recombinaisons de paires proches avec une énergie d'activation de  $\approx 0,25$  eV. La structure en trois stades de C disparaît pour  $x = 0,20$  avec un seul stade (entre 40 et 250 K) d'amplitude 200% qui peut être relié aux problèmes d'ordre de lacunes de structures.

1987

120 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

**RAPPORT CEA-R-5381 - Dominique GOSSET**

**"ELECTRON RADIATION DEFECTS IN TANTALUM CARBIDES"**

**Summary** - We have studied radiation damage in TaC<sub>1-x</sub> at 21 K, by means of electrical resistivity measurements. Threshold displacement energies and specific resistivities of C and of Ta defects have been determined for  $x = 0,01$  and  $x = 0,20$ , as well as the C recombination volume for  $x = 0,01$ .

From isochronal and isothermal recovery experiments versus composition  $x$ , electron energy and dose we have separated the recovery stages of C and of Ta defects (three stages at 80 K, 170 K and 275 K for C and one stage between 40 and 180 K for Ta). They are due to interstitial migration mechanisms. The first stage at 80 K results from close pair recombination with a  $\approx 0,25$  eV activation energy. The three stages structures of C defects disappears for  $x = 0,20$ , with just one single stage (between 40 K and 250 K, 200% high). This can be related to modifications of the vacancy order parameters due to interstitial migration.

1987

120 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

**T H E S E**

**PRESENTÉE**

**A L'UNIVERSITE DE PARIS - SUD  
CENTRE D'ORSAY**

**POUR OBTENIR**

**LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR**

**par**

**Dominique GOSSET**

**DÉFAUTS D'IRRADIATION AUX ELECTRONS  
DANS LES CARBURES DE TANTALE**

Soutenu le 8 octobre 1985, devant la Commission d'Examen

<b>MM.</b>	<b>J.P. BURGER</b>	<b>Président</b>
	<b>G. FANTOZZI</b>	
	<b>Hj. MATZKE</b>	<b>Examineurs</b>
	<b>J. MORILLO</b>	
	<b>P. VAJDA</b>	

- Rapport CEA-R-5381 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aus-Roses  
Institut de Recherche Technologique et de Développement Industriel  
Division de Métallurgie et d'Etude des Combustibles Nucléaires  
Département de Technologie  
Section d'Etudes des Solides Irradiés

DEFAUTS D'IRRADIATION AUX ELECTRONS  
DANS LES CARBURES DE TANTALE

par

Dominique GOSSET

- Février 1987 -

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses. Monsieur D. Lesueur voudra bien trouver ici l'expression de mes profonds remerciements.

Monsieur J. Morillo a dirigé cette étude à la S.E.S.I., je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour son attention constante, la participation et l'animation qu'il a apportées à cette étude.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur J.P. Burger d'avoir suivi ce travail et accepté d'en présider le jury.

Monsieur P. Vajda s'est particulièrement intéressé à cette étude, et a accepté d'en être rapporteur. Je l'en remercie vivement.

Je tiens également à remercier Messieurs H.J. Matzke et G. Fantozzi d'avoir accepté de participer au jury.

Madame N. Lorenzelli m'a apporté son aide précieuse, particulièrement pour l'élaboration des échantillons. Je tiens à l'en remercier vivement. Je n'oublierai pas non plus Monsieur C. Allison, dont la collaboration a permis d'obtenir les premiers résultats de cette étude.

Ma reconnaissance va également vers tout le personnel de la S.E.S.I., tant pour leur apport scientifique que pour le support technique qu'ils assurent, et pour l'ambiance amicale qui a entouré tout ce travail. Mes remerciements vont enfin à Madame Chauchon, qui a assuré la frappe de cette thèse avec efficacité et dévouement.

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE 1</u> - LES CARBURES DE METAUX DE TRANSITION	3
1.1 - Domaines d'existence	3
1.2 - Propriétés physiques	5
1.2.1 - Structure électronique	5
1.2.2 - Structure et paramètre cristallin	7
1.2.3 - Résistivité électrique et effet Hall	7
1.2.4 - Supraconduction	9
1.2.5 - Autodiffusion	10
1.3 - Irradiations des carbures de métaux de transition	10
1.4 - Irradiations aux électrons du carbure de tantale	11
1.5 - Plan de l'étude	13
1.6 - Bibliographie	14
<u>CHAPITRE 2</u> - METHODES EXPERIMENTALES	17
2.1 - Méthodes d'élaboration des carbures	17
2.1.1 - Carburation de poudres	17
2.1.2 - Carburation de métal massif	17
2.1.2.1 - Sous atmosphère carburante	17
2.1.2.2 - Sous atmosphère catalysante	18
2.1.2.3 - En présence d'un carbure	18
2.1.2.4 - En présence de graphite	18
2.1.3 - Méthodes retenues	18
2.2 - Préparation des échantillons de TaC	20



3.4 - Volume de recombinaison spontanée et recombinaison athermique des défauts carbone dans TaC <sub>0,99</sub>	45
3.4.1 - Introduction	45
3.4.2 - Résultats expérimentaux	46
3.4.3 - Interprétation	46
3.4.4 - Discussion : résistivité et concentration des lacunes de structure	48
3.5 - Discussion	50
3.5.1 - Courbes de section efficace de déplacement du carbone	50
3.5.2 - Seuils et résistivité des défauts dans TaC <sub>0,99</sub>	51
3.5.3 - Seuils et résistivité des défauts dans TaC <sub>0,80</sub>	52
3.6 - Conclusion	54
3.7 - Bibliographie	55
<u>CHAPITRE 4</u> - RECUIT DES DÉFAUTS C ET TA DANS TaC <sub>0,99</sub>	57
4.1 - Principe	57
4.1.1 - Les recuits isochrones	57
4.1.2 - Principe des recuits isochrones dans TaC <sub>0,99</sub>	58
4.2 - Méthode	60
4.3 - Résultats	60
4.4 - Discussion	62
4.5 - Bibliographie	63
<u>CHAPITRE 5</u> - CARACTÉRISATION DES DÉFAUTS CARBONE DANS TaC <sub>0,99</sub>	65
5.1 - Recuits isochrones dans TaC <sub>1-x</sub>	65
5.1.1 - Introduction	65
5.1.1.1 - Composition des échantillons	66
5.1.1.2 - Echantillons étudiés	66
5.1.1.3 - Structure et reproductibilité des courbes de recuits isochrones	67
5.1.2 - Influence de la dose	67
5.1.3 - Influence de la composition	68
5.1.4 - Influence de l'énergie	70
5.2 - Recuits isothermes dans TaC <sub>0,997</sub>	73
5.2.1 - Principe des recuits isothermes	73
5.2.2 - Détermination de E <sub>a</sub>	74
5.2.2.1 - Méthode des changements de pente	74
5.2.2.2 - Résultats	75

5.2.3 - Cinétique du stade C I	76
5.2.3.1 - Mécanismes de recombinaison	76
5.2.3.2 - Résultats expérimentaux	78
5.2.3.3 - Interprétation	78
5.3 - Irradiations au microscope électronique de TaC <sub>0,994</sub>	78
5.4 - Discussion	81
5.4.1 - Taux d'endommagement et volume de recombinaison spontanée	81
5.4.2 - Défauts carbone dans TaC <sub>0,80</sub>	81
5.4.3 - Défauts carbone dans TaC <sub>0,92</sub>	82
5.4.4 - Défauts carbone dans TaC presque stoechiométrique	82
5.5 - Bibliographie	84
CONCLUSION	85
ANNEXE 1 - FOUR DE RECUIT IN SITU	89
ANNEXE 2 - SECTIONS EFFICACES DE DÉPLACEMENT DANS UN COMPOSÉ BIATOMIQUE	93
A2.1 - Rappel dans le cas d'un corps monoatomique	93
A2.2 - Cas d'une cible biatomique	94
A2.3 - Approximation pour les éléments légers.	96
A2.4 - Bibliographie	98
ANNEXE 3 - CORRECTIONS DE DISPERSION ET DE PERTES D'ÉNERGIE ÉLECTRONIQUE	99
A3.1 - Pertes d'énergie électronique	99
A3.2 - Parcours effectif électronique	100
A3.3 - Energie et dispersion à l'entrée de l'échantillon	101
A3.4 - Bibliographie	104
ANNEXE 4 - DÉTERMINATION DU FLUX D'ÉLECTRONS RÉEL À L'ENTRÉE DE L'ÉCHANTILLON	105
A4.1 - Introduction	105
A4.2 - Méthode	107
A4.3 - Résultats	107
A4.4 - Bibliographie	109
ANNEXE 5 - SECTION EFFICACE DE DÉPLACEMENT DU CARBONE ET DU TANTALE DANS UN ÉCHANTILLON TaC ÉPAIS	111
A5.1 - Dispersion et pertes d'énergie du faisceau dans TaC	111
A5.2 - Sections efficaces de déplacement du carbone	112
A5.3 - Sections efficaces de déplacement du tantale	114

ANNEXE 6 - VOLUME DE RECOMBINAISON SPONTANÉE DE LA LACUNE DE CARBONE	
DANS $TAC_{1-x}$	117
A6.1 - Introduction	117
A6.2 - Répartition initiale des lacunes de carbone	118
A6.3 - Taux de création de défauts : cas des faibles concentrations	118
A6.4 - Bibliographie	120

## INTRODUCTION

Les mécanismes primaires conduisant à l'endommagement d'un corps simple tel qu'un métal soumis à une irradiation par des particules énergétiques (électrons, neutrons, ions), sont maintenant bien compris : le mécanisme de base est le déplacement de l'atome de son site cristallin initial, induisant ainsi la formation d'une paire lacune-interstitiel (paire de Frenkel). A basse température, ( $< 20$  K), ces défauts sont stables. Ils sont par contre mobiles à plus haute température et pourront se recombinaer par le biais de plusieurs mécanismes. Ces défauts sont étudiés grâce aux modifications des propriétés macroscopiques du matériau qu'ils induisent : résistivité électrique, supraconduction, paramètre cristallin, ou par des techniques plus microscopiques : microscopie électronique classique ou à haute résolution, canalisation et rétrodiffusion, résonance magnétique, diffusion de neutrons, etc...

Par contre, dans les composés définis de type métallique, les études concernant la création de défauts élémentaires sous irradiation sont beaucoup plus restreintes. Les effets de l'irradiation dans ces composés sont en effet plus complexes (mise en jeu d'un plus grand nombre d'espèces) et s'accompagnent souvent de modifications structurales telles que changements de phase ou transitions ordre-désordre.

Cette étude se propose donc d'apporter quelques éléments quant à la création et à la caractérisation des défauts d'irradiation aux électrons dans un composé biatomique, le carbure de tantale. Ce matériau a été retenu pour plusieurs raisons : d'une part, ses constituants ont des masses très différentes. Il peut donc sembler a priori possible, par un choix judicieux de l'énergie des particules incidentes, de créer et caractériser les défauts d'une seule espèce. D'autre part, il est possible, lors de l'élaboration du matériau, d'obtenir des concentrations de lacunes de carbone structurales variant entre quelques  $10^{-3}$  et 20 %. Enfin, ce matériau permet de simuler des études sur les carbures d'intérêt nucléaire tels que UC. L'irradiation aux électrons a quant à elle été retenue parce qu'elle permet d'obtenir des défauts pratiquement isolés, au contraire des particules plus lourdes.

Dans un premier temps, nous avons donc cherché à déterminer les paramètres caractérisant la création des défauts dans le carbure de tantale irradié aux électrons (Chapitre II) : nombre et espèce des défauts, énergies seuil de déplacement et résistivités spécifiques des défauts. Nous en déduisons l'existence de deux types de défauts : un défaut carbone et un défaut tantale.

Nous étudions ensuite les stades de recuit des défauts carbone et tantale au cours de recuits isochrones (Chapitre IV). Enfin, nous rassemblons quelques éléments permettant de caractériser en partie les défauts carbone (Chapitre V) : - étude des stades de recuits isochrones en fonction de la dose, de l'énergie des électrons et de la composition - étude par recuits isothermes du premier stade et détermination de son énergie d'activation - microscopie électronique sous irradiation.

Auparavant, nous présentons quelques données bibliographiques concernant le carbure de tantale et les irradiations des carbures de métaux de transition (Chapitre I). Les méthodes expérimentales et les procédés d'élaboration des échantillons sont exposés au cours du Chapitre II.

## CHAPITRE 1

### LES CARBURES DE METAUX DE TRANSITION

Au cours de ce chapitre, nous rappellerons brièvement les propriétés essentielles des carbures de métaux de transition, en mettant l'accent sur les paramètres permettant de caractériser le carbure de tantale. Nous situerons ensuite notre travail dans le cadre des résultats déjà obtenus concernant l'irradiation de ces composés.

#### 1.1 - DOMAINES D'EXISTENCE

Les métaux de transition, particulièrement ceux des groupes IV et V, forment avec le carbone de nombreux composés stables / 1 /. Le carbone se place dans les sites interstitiels de la structure métallique, et le composé obtenu obéit aux règles de Hägg / 2 / : les sites interstitiels occupés sont les plus grands autorisés par le réseau (par exemple, les sites octaédriques dans une structure cfc) et les structures obtenues sont très simples ( $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  ou hexagonales).

La phase la plus riche en carbone, de composition  $MC_{1-x}$  où M représente le métal et (1-x) la concentration relative de carbone, est cfc NaCl : les atomes C occupent les sites octaédriques du réseau cfc du métal. Le sous-réseau C est toujours lacunaire, avec x pouvant varier de 0,5 à 0,01 au mieux. Pour certaines valeurs de x, les lacunes du sous-réseau s'ordonnent et on observe l'apparition de surstructures telles que  $M_4C_3$ ,  $M_6C_5$ . Dans les carbures de métaux du groupe V, il existe de plus une phase hexagonale (à basse température), de composition  $M_2C$ . Les différents composés existant sont réunis sur le tableau 1.1, d'après / 1 / et / 3 /.

Nous avons représenté sur la figure 1.1 les diagrammes de phase des systèmes Ta-C, Ti-C et Nb-C, d'après / 1 /. De par le caractère réfractaire des composés obtenus (la température de fusion de TaC atteint 3 980°C à la composition  $TaC_{0,86}$ ), les parties à hautes températures des diagrammes sont mal définies. D'autre part, à cause de la lenteur des processus de diffusion à basse température, les domaines d'existence des surstructures, telles que  $Ti_3C_5$  / 4 /,  $Nb_6C_5$  / 5 / et  $Ta_4C_3$  / 6 / (cf. zones hachurées sur les diagrammes) sont mal connus.

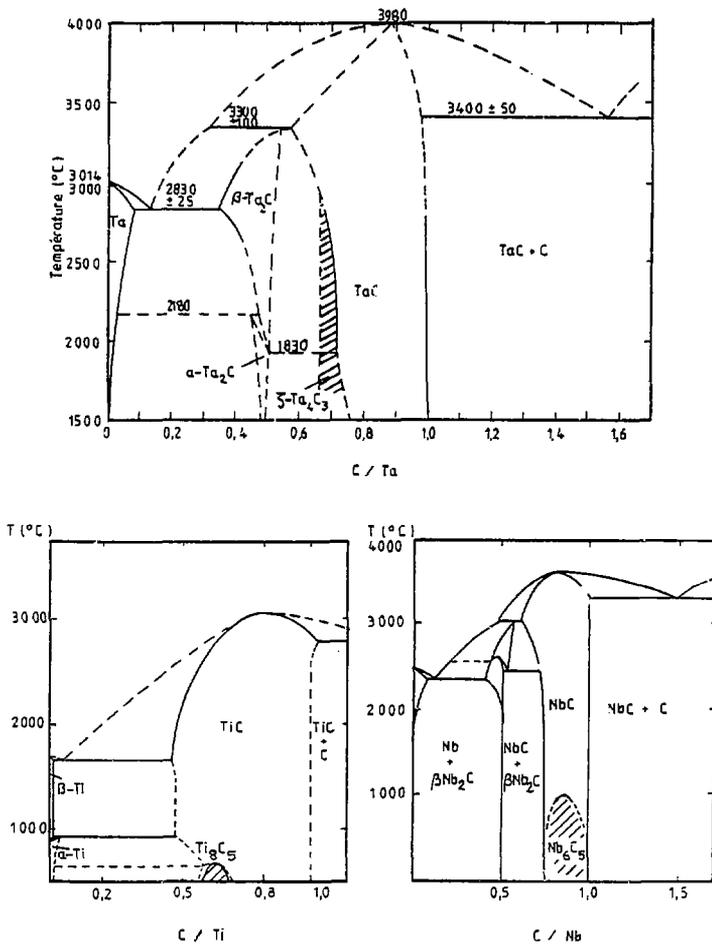


Figure 1.1 - Diagrammes de phases des systèmes Ta-C, Ti-C et Nb-C. Les zones hachurées correspondent à des domaines d'existence de surstructures mal définies (d'après / 1, 4, 5, 6 /).

**TABLEAU 1.1 - Composés définis dans les carbures de métaux de transition des groupes IV et V.**

	$T_{\text{fusion}}$ de $MC_1$ (°C)	Domaine d'existence de la phase cfc NaCl à 2 000°C $MC_{1-x}$ (1-x)	Autres phases connues
Ti	3067	0,47 - 0,95	$Ti_2C$ , $Ti_8C_5$
Zr	3420	0,55 - 0,98	-
Hf	3930	0,52 - 0,98	-
V	2650	0,75 - 0,90	$V_2C$ , $V_4C_3$ , $V_6C_5$ , $V_8C_7$
Nb	3600	0,70 - 0,99	$Nb_2C$ , $Nb_4C_3$ , $Nb_6C_5$
Ta	3980	0,72 - 0,99	$Ta_2C$ , $Ta_4C_3$ , $Ta_6C_5$

## 1.2 - PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Une revue détaillée des influences de la concentration de carbone sur les propriétés de ces composés peut être trouvée dans / 1, 7 /. Après avoir rappelé la structure électronique du carbure de tantale et les propriétés qui en découlent, nous ne détaillerons ici que les paramètres qui, dépendant fortement de la composition des échantillons, permettront de caractériser ceux-ci : paramètre cristallin, résistivité électrique et température critique de supra-conduction.

Nous rappellerons ensuite les résultats d'autodiffusion qui nous seront utiles pour l'interprétation de nos expériences.

### 1.2.1 - Structure électronique

Les calculs les plus récents de structure électronique des carbures de métaux de transition permettent de rendre compte qualitativement de la plupart de leurs propriétés. Nous présenterons ici la structure de bandes de  $TaC_{1,0}$  d'après Klein et al. / 8 / (figure 1.2). Les caractéristiques essentielles sont l'existence d'un creux de la densité d'état au voisinage du niveau de Fermi,  $\epsilon_F$ , et une forte hybridation des niveaux 2p du carbone et 5d du tantale. Ces résultats permettent d'expliquer la nature de la liaison dans ce composé : à cette hybridation des niveaux C : p et Ta : d correspond un caractère covalent très marqué,

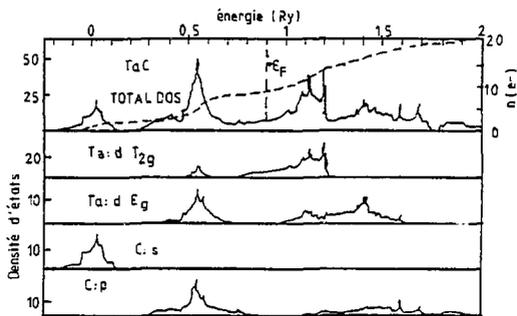
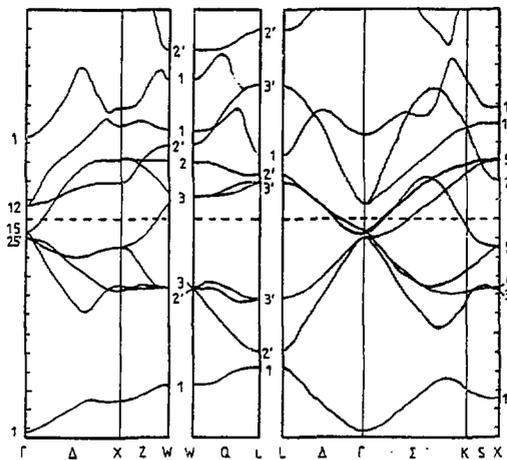


Figure 1.2 - Structure de bandes et densité d'états dans  $TaC_{1,0}$  / 8 /.

rendant compte des propriétés mécaniques de TaC / 1 /. On rencontre au niveau de Fermi, trois bandes ayant un caractère essentiellement d :  $T_{2g}$  et conférant à TaC son caractère métallique. Enfin, la liaison est caractérisée par un transfert de charge net de l'ordre de 1 électron du métal vers le carbone.

Etudiant la plage de compositions TaC<sub>0,70</sub>-TaC<sub>1,0</sub>, Klein et al. / 8 / montrent que l'introduction de lacunes de carbone se traduit par une réduction des singularités de la densité d'états, sans en modifier la forme générale. Le transfert de charge du métal vers le carbone diminue de 1 pour TaC<sub>1,0</sub> à 0,6 pour TaC<sub>0,70</sub>. Les électrons récupérés ainsi par le tantale occupent les états d :  $T_{2g}$  à  $\epsilon_F$ , conduisant à un décalage de  $\epsilon_F$  vers les hautes énergies et donc une augmentation de la densité d'états à  $\epsilon_F$ .

Au voisinage de la stoechiométrie, on a donc un renforcement de la liaison M-C aux dépens de la liaison M-M. Ceci permet de rendre compte de la difficulté d'obtention du carbure stoechiométrique : les carbures étant généralement obtenus par diffusion du carbone dans le métal, le renforcement de la liaison M-C rend le déplacement des atomes de carbone de plus en plus difficile à mesure qu'on approche de la stoechiométrie.

### 1.2.2 - Structure et paramètre cristallin

Comme souligné au paragraphe 1.1, la phase TaC<sub>1-x</sub> est cfc NaCl. Des mesures de densité et de diffraction de rayons X et de neutrons / 1 / montrent que la non-stoechiométrie est due uniquement à la présence de lacunes de carbone.

De nombreuses études de l'influence de la concentration c de lacunes de carbone sur le paramètre cristallin a, ont été effectuées et ont mis en évidence une variation linéaire de a avec c dans la plage  $0,70 \leq c \leq 0,99$  / 1, 9, 10 /. En particulier, Bowman / 10 /, dont les températures de fabrication sont identiques à celles de nos échantillons (Chapitre 2), déduit une relation empirique linéaire dans TaC<sub>1-x</sub> (figure 1.3) :

$$a \text{ (Å)} = 4,3007 + 0,1563 (1 - x) \quad (1)$$
$$0,3 \leq x \leq 0,01$$

### 1.2.3 - Résistivité électrique et effet Hall

La résistivité électrique  $\rho$  est de type métallique / 11-14 / ( $\rho$  croît avec T), avec une résistivité résiduelle à 10 K pour TaC<sub>0,99</sub> de l'ordre de  $5 \pm 2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  / 11, 13 / (figure 1.4). Il est généralement admis que cette résistivité résiduelle résulte de la diffusion des électrons de conduction par les lacunes de carbone de structure / 7 /. La plupart des mesures de résistivité en fonction de la composition ont été effectuées à la température ordinaire ou à 77 K et mettent en évidence une augmentation quasi-linéaire de la résistivité avec la concentration de lacunes de carbone / 14 / (figure 1.5). Cette variation doit cependant être considérée comme fortuite et non représentative de la résistivité des lacunes

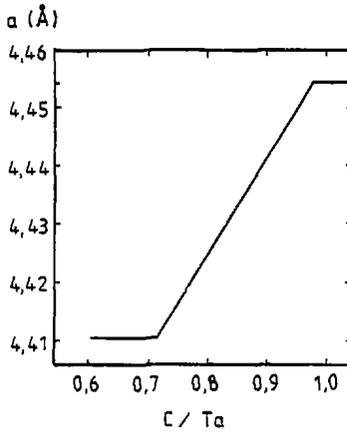


Figure 1.3 - Paramètre cristallin de  $TaC_{1-x}$  / 1, 10 /.

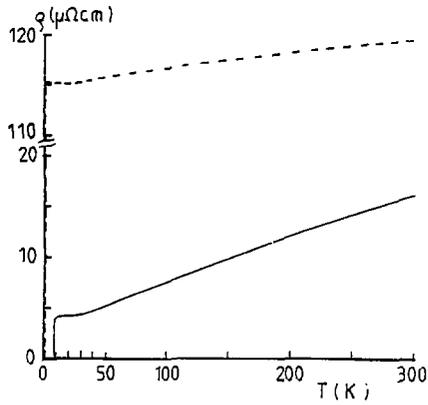
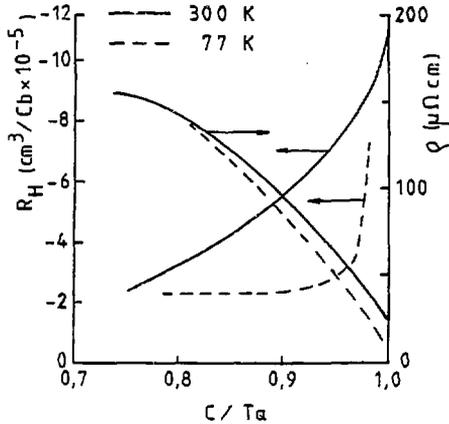


Figure 1.4 - Courbes résistivité électrique-température de  $TaC_{1-x}$ .

—  $TaC_{0,99}$  (d'après / 11 /)  
---  $TaC_{0,80}$  (d'après / 13 /).



**Figure 1.5** - Coefficient de Hall et résistivité électrique de  $TaC_{1-x}$  en fonction de  $(1-x) / 30$  /.

de carbone puisque la pente des courbes  $\rho(T)$  décroît considérablement quand on s'écarte de la stoechiométrie (figure 1.4).

Les variations de  $\rho$  avec la température  $T$  de  $TaC$  stoechiométrique sont sensiblement les mêmes que celles de  $Ta$  métal entre 10 K et 300 K / 11 /. Les résistivités quasi-indépendantes de la température vers lesquelles on tend quand on s'écarte de la stoechiométrie sont, quant à elles, caractéristiques du haut degré de désordre associé aux lacunes de carbone / 15 /.

Des mesures effectuées à basse température sur  $TaC_{0,99}$  et  $TaC_{0,80}$  / 11, 13 / (figure 1.4) on peut estimer, en admettant une variation linéaire de la résistivité résiduelle avec la concentration de lacunes de carbone, que la résistivité  $\rho_C^{\square}$  de la lacune de carbone est de l'ordre de  $6 \mu\Omega cm / \%$ .

Les mesures d'effet Hall de Santoro et al. / 30 / (figure 1.5) montrent que l'on a une légère variation de la constante de Hall  $R_H$  avec la température et avec la concentration de lacunes. La complexité de la structure de bande au niveau de Fermi ne permet pas une interprétation simple de celle-ci. La diminution de  $R_H$  quand on s'éloigne de la stoechiométrie est cependant qualitativement en accord avec l'augmentation du nombre d'électrons  $5d$  :  $T_{2g}$  prédite par Klein et al. / 8 / d'après leurs calculs de structure de bande.

#### 1.2.4 - Supraconduction

La température de supraconduction  $T_C$  est élevée (elle atteint 10 K pour  $TaC$  et  $NbC$ ) et décroît rapidement avec la concentration en lacunes (figure 1.6) / 14 /.

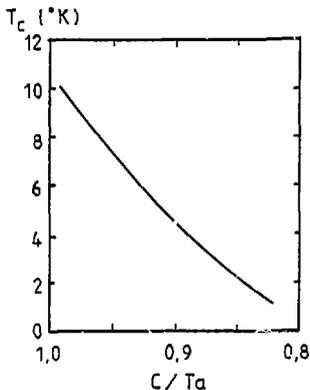


Figure 1.6 - Température critique de supraconduction dans  $TaC_{1-x}$  / 14 /.

Ces températures élevées sont rattachées par Klein et al. / 8 / à l'existence de singularités sur le spectre de phonons du composé, singularités disparaissant à mesure que la concentration en lacunes de carbone augmente / 8 /. Le mécanisme de la supraconduction est bien compris pour les composés stoechiométriques (interactions électrons-phonons) et les valeurs calculées pour  $T_c$  sont en bon accord avec les résultats expérimentaux / 16 /. Ces résultats ne permettent cependant pas d'estimer quantitativement l'influence des lacunes de carbone sur la dégradation de  $T_c$  / 8 /.

#### 1.2.5 - Autodiffusion

Des mesures d'autodiffusion du carbone dans le carbure de titane  $TiC_{0,97}$  ont montré que le processus ne faisait intervenir que les lacunes de carbone / 17 /. L'énergie de migration de la lacune de carbone ainsi déduite est de l'ordre de 4 eV. D'autre part, les mesures de recuit après trempe de  $TiC_{1-x}$  (Iseki et al. / 18 /) ont montré que la lacune de carbone est mobile vers 900 K dans ces composés. Enfin, Reisnick et al. / 19 / déduisent dans  $TaC_{0,94}$ - $TaC_{0,99}$  une valeur de l'énergie de migration de la lacune de carbone de l'ordre de 4 eV. Ils envisagent également, pour les échantillons presque stoechiométriques (moins de 0,5 % de lacunes de carbone), la possibilité d'un mécanisme de diffusion faisant intervenir des interstitiels de carbone en sites tétraédriques.

### 1.3 - IRRADIATIONS DES CARBURES DE MÉTAUX DE TRANSITION

De très nombreux articles concernant l'irradiation aux neutrons ont été publiés par des auteurs soviétiques. Les conclusions que l'on peut en tirer quant à la nature des défauts d'irradiation dans ces composés sont cependant assez limitées, et ce pour plusieurs raisons : matériaux de départ obtenus par frittage, et donc poreux (porosité résiduelle de l'ordre de 10 % / 20 /) ; conditions expé-

rimentales partiellement indiquées ; discordance des résultats. Les résultats les plus clairs que l'on peut en tirer concernent les carbures de titane et de zirconium presque stoechiométriques irradiés aux neutrons à 160 K : Topchyan et al. / 20 / déduisent de recuits après irradiation l'existence de deux stades vers 210 et 260 K ; Koval'chenko et al. / 21 /, ont montré que  $TiC_{0,97}$  irradié aux neutrons à 100°C présente un stade de recuit vers 1 000°C, le recuit étant incomplet à 1 200°C. Enfin, tous les carbures ont un comportement métallique sous irradiation.

Des résultats intéressants ont par ailleurs été obtenus en microscopie électronique : dans  $VC_{0,84}$ , Venables et al. / 22 / observent la disparition des taches de diffraction correspondant à la surstructure  $V_5C_5$ . La valeur de l'énergie seuil de déplacement du carbone ainsi déduite (5,4 eV) doit en fait être rapprochée de l'énergie de migration de la lacune de carbone dans ce composé. Irradiant à 100 kv et 800°C des échantillons de  $TiC_{0,93}$ , Chatterjee et al. / 23 / observent la précipitation de cavités, tandis que dans le même composé irradié aux neutrons à 1 000°C, Iseki / 24 / observe l'apparition des boucles interstitielles ( $b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ ). Enfin, il a été montré que la température de supraconduction dans ces composés baisse sous irradiation aux neutrons / 25 /, mais à un rythme beaucoup plus lent que dans les composés A15 ; cette baisse de  $T_C$  est rattachée par les auteurs à la création de lacunes sur le réseau carbone.

#### 1.4 - IRRADIATIONS AUX ÉLECTRONS DU CARBURE DE TANTALE

Des études préliminaires à ce travail ont été effectuées par Morillo et al. / 26, 27 /. Nous présentons ici les résultats principaux obtenus concernant l'irradiation à basse température (21 K) de  $TaC_{1-x}$  :

Les enregistrements des courbes d'endommagement de la résistivité électrique à basse température sous irradiation aux neutrons rapides ou aux électrons font apparaître le comportement métallique de  $TaC_{0,99}$  : la résistivité électrique augmente linéairement (figure 1.7), l'apparition d'une courbure aux plus fortes doses indiquant une saturation de l'endommagement par recouvrement des volumes de recombinaison spontanée / 28 /.

L'étude du taux d'endommagement en fonction de l'énergie montre que, quelle que soit l'énergie, dans la gamme 0,15-2,5 MeV, des défauts sont créés (figure 1.8). Bien qu'une remontée de la courbe vers 1,5 MeV soit visible, aucun seuil clairement défini n'a pu être déduit par Morillo et al. / 27 /. En effet, l'impossibilité de définir précisément l'énergie et le flux électroniques sur l'échantillon n'a pas permis une étude quantitative de la courbe.

La troisième série d'expériences a concerné l'étude par des recuits isochrones de la recombinaison des défauts créés par irradiation aux électrons à plusieurs énergies et pour deux compositions d'échantillons (figure 1.9) :

- irradié à 2,5 MeV,  $TaC_{0,99}$  se recuit en quatre stades (centrés vers 60, 90, 170 et 280 K). La guérison n'est pas totale à 400 K ;

- suite à une irradiation à 1,0 MeV, la courbe de recuit ne présente plus que trois stades (centrés vers 90, 170 et 280 K), mais la guérison est complète. Il est à noter que l'échantillon a subi une préirradiation à 2,5 MeV suivie d'un recuit à 400 K ;

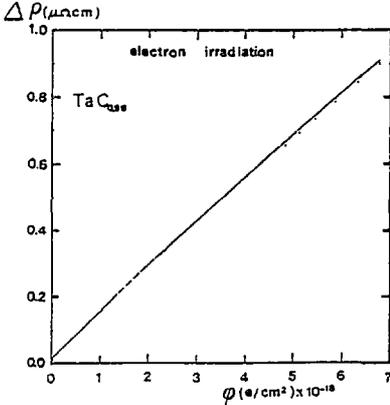


Figure 1.7 - Endommagement de la résistivité électrique sous irradiation électronique à 2,5 MeV dans TaC<sub>0,99</sub>  
/ 26 /.

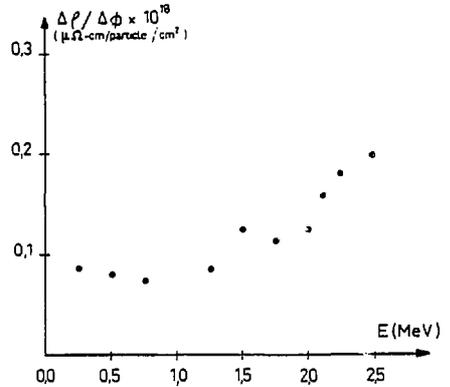


Figure 1.8 - Taux d'endommagement de la résistivité  $\Delta\rho/\Delta\phi$  de TaC<sub>0,99</sub> irradié aux électrons d'énergie E / 27 /.

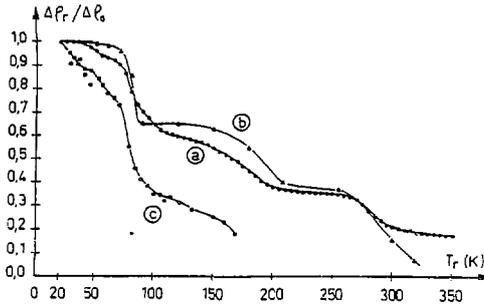


Figure 1.9 - Courbes de recuits isochrones de TaC<sub>1-x</sub> irradié aux électrons / 27 / :  
a : TaC<sub>0,99</sub> irradié à 2,5 MeV.  
b : TaC<sub>0,99</sub> irradié à 1,0 MeV (préirradié à 2,5 MeV et recuit à 400 K).  
c : TaC<sub>0,80</sub> irradié à 0,75 MeV (rupture de l'échantillon à 170 K).

- enfin, même dans un échantillon très sous-stoechiométrique ( $TaC_{0,80}$ ) irradié à très basse énergie (0,75 MeV), des défauts sont créés, qui peuvent difficilement être attribués au déplacement des atomes de tantale : à 0,75 MeV, l'énergie maximale transférée à un atome de tantale est de 16 eV ; vu le caractère réfractaire et fortement covalent de TaC, il est peu probable que l'on ait dans ce composé une énergie seuil de déplacement aussi faible (ainsi, dans le cas de Ta, métal également réfractaire, l'énergie seuil de déplacement vaut 32 eV / 29 /). Ces défauts se recuisent à très basse température (stade de recuit à partir de la température d'irradiation (21 K)).

## 1.5 - PLAN DE L'ÉTUDE

Il ressort du paragraphe précédent que très peu de données existent quant à la nature et aux propriétés des défauts élémentaires dans les carbures de métaux de transition. A partir des résultats préliminaires obtenus par Morillo et al. / 26, 27 /, notre travail s'est donc axé sur la caractérisation des défauts d'irradiation aux électrons dans les carbures de tantale. L'irradiation aux électrons a été retenue, d'une part à cause de la disponibilité des irradiateurs (accélérateur Van de Graaff 2,5 MeV SESI-VINKAC, microscopes électroniques 100, 200 et 1 000 keV), et d'autre part à cause de la faiblesse des énergies transférées : des électrons de 1 MeV peuvent au maximum donner une impulsion de 360 eV à un atome de carbone et 24 eV à un atome de tantale. Les défauts créés seront donc isolés (peu ou pas de cascades de déplacement), ce qui facilite leur caractérisation.

Quant au carbure de tantale, il a été retenu pour plusieurs raisons :

- existence de résultats préliminaires,
- disponibilité des échantillons et possibilité d'élaboration (Chapitre 2),
- très grandes différences de taille et de masse des deux types d'atomes mis en jeu : il semble, par conséquent, possible de différencier les effets de l'irradiation sur chacun d'eux par un choix judicieux des conditions d'irradiation,
- concentration résiduelle de lacunes de structure faible ( $\approx 1$  %).
- possibilités d'études en fonction de la composition.

Les échantillons que nous avons étudiés sont caractérisés au Chapitre 2. Nous avons dans un premier temps cherché à définir le nombre et le type des défauts créés par l'irradiation aux électrons en établissant précisément la courbe de production (Chapitre 3). Ceci a nécessité le calcul des sections efficaces de déplacement de C et Ta dans  $TaC_{1-x}$ , et l'étalonnage précis du faisceau de l'accélérateur Van de Graaff VINKAC (Annexes 2 à 5).

Nous avons ensuite caractérisé les défauts définis précédemment en effectuant des recuits isochrones sur des échantillons irradiés à des énergies différentes. Nous avons ainsi pu établir, en première approximation, l'indépendance des défauts carbone et tantale lors des recuits (Chapitre 4).

Nous avons enfin tenté de définir la nature des défauts carbone et leurs processus de recombinaison par l'étude des recuits isochrones et isothermes suite à des irradiations à plusieurs énergies sur des échantillons de compositions différentes, et par microscopie électronique (Chapitre 5).

1.6 - BIBLIOGRAPHIE

- / 1 / L.E. TOTH  
Transition Metal Carbides and Nitrides, Acad. Press, N.Y. and London  
(1971).  
E.K. STORMS  
The Refractory Carbides, Acad. Press, N.Y. and London (1967).
- / 2 / G. HÄGG  
Z. Phys. Chem., Abt B 12, 33 (1931).
- / 3 / Hj. MATZKE  
Solid State Ionics, 12, 25 (1984).
- / 4 / B.V. KHAENKO, S.Y. GALAB, M.P. ABRUZOV  
Kristallog. 25, 112 (1980).
- / 5 / J.D. VENABLES, M.H. MEYERHOFF  
"Solid State Chem." (1972), p. 583, Special Publication 364 (USA).
- / 6 / K. YVON, E. PARTHE  
Acta Cryst. B 26, 149 (1970).
- / 7 / W.S. WILLIAMS  
Progress in Solid State Chemistry, 6, 57 (1971).
- / 8 / B.M. KLEIN, D.A. PAPACONSTANTOPOULOS, L.L. BOYER  
Phys. Rev. B, 22,4, 1946 (1980).
- / 9 / L. RAMQVIST  
Jernkont. Ann. 152, 465 (1968).
- / 10 / A.L. BOWMAN  
J. Phys. Chem. 65, 1596 (1961).
- / 11 / F.W. CLINARD Jr., C.P. KEMPTER  
J. Less. Com. Met. 15, 59 (1968).
- / 12 / F.A. MODIKE, R.W. MAJOR, T.W. HAYWOOD, G.R. GRUZALSKI  
Phys. Rev. B, 29,2, 836 (1984).
- / 13 / J. MORILLO  
Communication privée.
- / 14 / A.L. GIORGI, E.G. SZKLARZ, E.K. STORMS, A.L. BOWMAN, B.T. MATTHIAS  
Phys. Rev. 125, 836 (1962).
- / 15 / J.H. MODIJ  
Phys. Stat. Sol. a, 17, 521 (1973).  
F. RULLIER-ALBENQUE, L. ZUPPIROLI, F. WEISS  
J. Phys. Fr. 45, 1689 (1984).
- / 16 / B.M. KLEIN, D.A. PAPACONSTANTOPOULOS  
Phys. Rev. Let. 32,21, 1193 (1974).

- / 17 / S. SARIAN  
J. Appl. Phys. 39, 3305 (1968).
- / 18 / M. ISEKI, K. KOJIMA, H. FUNAHASHI, T. YAMADA, T. KIRIHARA  
J. Japan. Inst. Metals 44, 4, 339 (1984).
- / 19 / R. REISNICK, L. SEIGLE  
Trans. AIME, 236, 1732 (1966).
- / 20 / L.S. TOPCHYAN, V.V. OGORODNIKOV, L.A. BENINA, L.M. MURZIN  
Inorg. Mat. (USA) 12, 10, 1480 (1975).
- / 21 / M.S. KOVAL'CHENKO, V.V. OGORODNIKOV  
Atomnaya Energiya, 21, 4, 302 (1966).
- / 22 / J.D. VENABLES, R.G. LYE  
Phil. Mag. 19, 159, 565 (1969).
- / 23 / D.K. CHATTERJEE, H.A. LIPSITT  
J. Less. Com. Met. 70, 111 (1980).
- / 24 / N. ISEKI  
Communication privée.
- / 25 / D. DEW-HUGHES, R. JONES  
Appl. Phys. Lett. 36, 10, 856 (1980).
- / 26 / J. MORILLO, C.H. de NOVION, J. DURAL  
Rad. Effects, 55, 67 (1981).
- / 27 / J. MORILLO, C.H. de NOVION, J. DURAL  
Proc. of Int. Conf. on Sci. of Hard Materials, Plenum Press, N.Y.  
and London, p. 103 (1983).
- / 28 / H.J. WOLLENBERGER  
Proc. of Int. Conf. on Vacancies and Interstitials in Metals,  
Jülich, North Holland Pub. Co., Amsterdam, p. 215 (1970).
- / 29 / P. JUNG, W. SCHILLING  
Phys. Rev. B, 5, 6, 2046 (1972).
- / 30 / G. SANTORO et T. DOLLOFF  
J. Appl. Phys. 39, 2293 (1968).

## CHAPITRE 2

### METHODES EXPERIMENTALES

Au cours de ce chapitre, après avoir rappelé les méthodes existantes pour l'élaboration des carbures, nous détaillerons celles que nous avons retenues pour la fabrication d'échantillons de carbures de tantale. Dans une seconde partie, nous présenterons les méthodes et dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés et/ou conçus lors des irradiations et des recuits subséquents.

#### 2.1 - METHODES D'ÉLABORATION DES CARBURES

Les méthodes d'obtention des carbures peuvent se classer en plusieurs catégories selon la nature du matériau de base et les réactifs utilisés :

##### 2.1.1 - Carburation de poudres / 1 /

Les échantillons sont ici obtenus à partir de poudres de métal et de graphite mélangées. La réaction se fait à haute température par frittage. Les différentes compositions sont obtenues en pesant les matériaux de départ dans les proportions souhaitées. Les principaux inconvénients de la méthode sont, d'une part, la présence fréquente d'un excès de graphite aux joints de grains et, d'autre part, une porosité des échantillons empêchant des mesures précises de résistivité électrique. Enfin, ces échantillons ne se prêtent que difficilement à l'amincissement pour l'observation en microscopie électronique ou les irradiations aux électrons de faible énergie.

##### 2.1.2 - Carburation de métal massif

###### 2.1.2.1 - Sous atmosphère carburante / 2 /

Les échantillons sont ici obtenus par carburation de feuilles ou de fils de métal pur par chauffage dans un four ou par effet joule dans une atmosphère carburante ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , ...). Le dosage du gaz permet d'obtenir des compositions variées. Cette méthode fréquemment utilisée conduit à l'obtention d'échantillons

présentant un gradient de composition avec la profondeur pour les sous-stoechiométriques, nécessitant un traitement d'homogénéisation ultérieur.

#### 2.1.2.2 - Sous atmosphère catalysante / 3 /

Une variante de la méthode précédente consiste à placer le métal à carburer dans un four contenant une atmosphère d'hydrogène et du graphite pur. L'hydrogène se combine avec le graphite pour former des carbohydrides. Ceux-ci se crackent sur l'échantillon, comme dans le cas précédent, ce qui conduit à la formation du carbure par diffusion du carbone. Il est à noter que les échantillons obtenus par ces deux méthodes sont pratiquement dénués d'hydrogène (3 ppm dans la référence / 2 /) car l'hydrure se décompose à relativement basse température.

#### 2.1.2.3 - En présence d'un carbure / 4 /

Dans ce cas, les feuilles de métal sont empilées en sandwich entre des feuilles de carbure du même métal, le tout étant placé dans un creuset en carbure obtenu par frittage. L'ensemble est porté à très haute température (3 000°C). Les échantillons se carburent alors aux dépens du carbure environnant.

#### 2.1.2.4 - En présence de graphite / 5, 6 /

Les échantillons sont obtenues par chauffage vers 2 200°C de feuilles de métal enrobées dans du graphite. La compacité des pastilles de graphite est assurée par la présence d'un liant en faible proportion et par élaboration sous presse. Les sous-stoechiométries sont obtenues en arrêtant la réaction de carburation avant son terme et en recuisant les échantillons sous vide à plus basse température (1 750°C) pour homogénéiser la concentration en carbone entre le coeur et les surfaces des feuilles.

#### 2.1.3 - Méthodes retenues

Nous avons tenté dans un premier temps de préparer des échantillons par carburation sous atmosphère catalysante. Nous pensions en effet par cette méthode, pouvoir obtenir des échantillons plans très minces ( $\approx 25 \mu\text{m}$ ), nécessaires aux irradiations et particulièrement aux études d'énergies seuil de déplacement. Pour permettre leurs manipulations ultérieures, les feuilles de métal (épaisses de  $25 \mu\text{m}$ ) ont été fixées sur des supports en alumine adaptés à la géométrie de l'accélérateur (figure 2.1). La forme des échantillons est dictée par la méthode de mesure de la résistivité électrique (cf. § 2.5.1).

Les échantillons ont été ensuite placés dans un creuset en alumine contenant du graphite électrolytique de haute pureté et une atmosphère partielle d'hydrogène purifié (0,5 bar Ar + 0,01 bar  $\text{H}_2$ ). L'ensemble a ensuite été porté à 1 200°C pendant 6 heures. Nous avons par cette méthode pu obtenir dans un premier temps des carbures, mais les fours d'alumine devenant poreux par réaction de leurs impuretés de silice avec l'hydrogène, nous n'avons pas pu poursuivre dans cette voie.

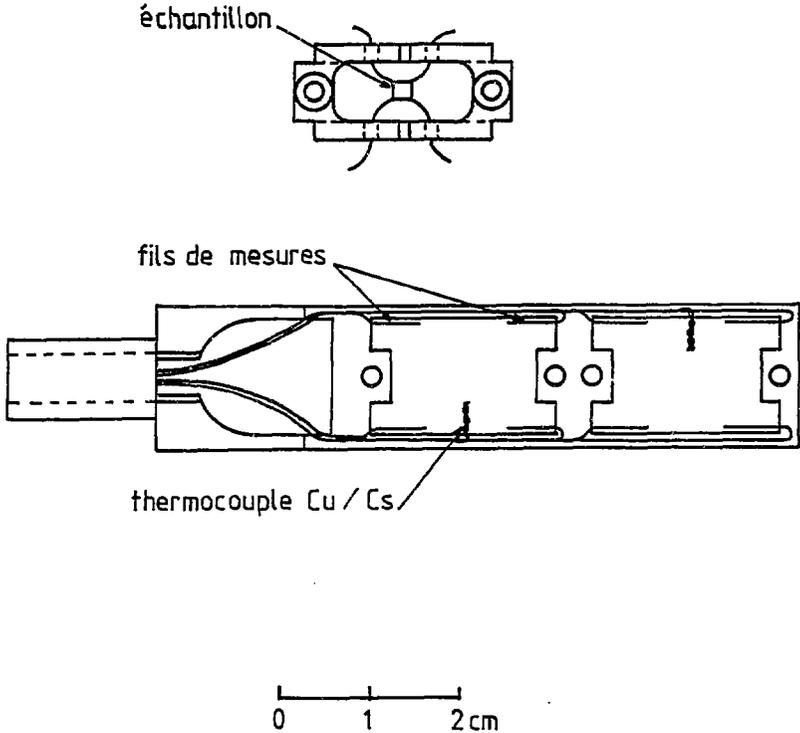


Figure 2.1 - Support d'échantillon en alumine et canne d'irradiation.

Nous avons donc par la suite choisi de préparer des échantillons de carbure de tantale par réaction de feuilles de métal en présence de graphite (§ 2.1.2.-): comme souligné ci-dessus, cette méthode permet d'obtenir des feuilles de carbures de différentes compositions. De plus, les échantillons ainsi préparés s'avèrent très homogènes et facilement utilisables en microscopie électronique (il suffit pour cela de carburer des rondelles de métal embouties au diamètre conventionnel de 3 mm).

## 2.2 - PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS DE TAC

Nous avons dans un premier temps utilisé des échantillons préparés par M. Lequeux / 6 / suivant la méthode du paragraphe 2.1.2.4. Nous avons ensuite élaboré nos propres échantillons par une méthode identique, qui sera seule détaillée ici.

Le matériau de départ est obtenu par emboutissage de rondelles de diamètre 3 mm dans des feuilles de tantale épaisses de 250  $\mu\text{m}$  de haute pureté (les impuretés principales, sont en ppm poids : Nb 30, Si 5, Fe 10, Ti 10, W 25, Zn 5, Mo 5, H 2, N 20 et O 60, d'après / 6 /). Les échantillons de forme carrée utilisés pour les mesures de résistivité ont été obtenus par découpage ultérieur des pastilles carburées, pour assurer de meilleurs contacts électriques (risque de présence de graphite en excès sur les tranches des échantillons bruts de carburation).

Les rondelles sont ensuite noyées dans du graphite en poudre de pureté électrolytique mélangé à 10 % de naphthalène comme liant. L'ensemble est pressé ( $10^5 \text{ N/cm}^2$ ) pour, d'une part, assurer un bon contact entre le métal et le graphite et, d'autre part, pour éviter toute déformation des feuilles pendant la carburation. Les pastilles ainsi obtenues sont placées dans un creuset en graphite.

L'ensemble est, dans un premier temps, chauffé à 800°C pendant 15 heures pour permettre un bon dégazage. Il est chauffé ensuite sous vide secondaire ( $10^{-6}$  torr) pendant 90 heures à 2 100°C. Après un refroidissement lent, les pastilles de métal sont retirées de leur gangue de graphite puis amincies et polies sur disques diamantés pour obtenir des échantillons plans d'une épaisseur de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ , et pour retirer l'excès de graphite subsistant en surface.

## 2.3 - CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

### 2.3.1 - Aspect, pureté

Les échantillons, gris après carburation, sont jaunes après le polissage, ce qui indique une composition très proche de la stoechiométrie / 2 /. Un échantillon d'un lot élaboré à plus basse température (2 000°C pendant 100 heures puis recuit d'homogénéisation sous vide à 1 750°C pendant 48 heures) a été identifié comme étant  $\text{TaC}_{0,92}$  (cf. § 2.3.2). A la fracture (figure 2.2), les échantillons sont homogènes sur toute leur épaisseur, ne présentant pas de front de diffusion induit par la carburation. Les échantillons ne sont pas fissurés et les grains ont une taille typique de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ , de l'ordre de l'épaisseur des rondelles.

La pureté des échantillons a été contrôlée par analyse chimique, principalement pour évaluer la quantité de gaz éventuellement piégé en substitution sur le réseau carbone (O et N). Compte tenu de la faible quantité de matériau disponible pour chaque analyse (< 100 mg), seuls des seuils minimum ont pu être déterminés : les concentrations massiques de O ou N sont inférieures à 20 ppm, soit  $4.10^{-4}$  en concentrations atomiques pour chaque impureté / 6 /.



Figure 2.2 - Microphotographie d'une tranche d'un échantillon de TaC<sub>0,99</sub> (contraste interférentiel).

0 100  
μm

### 2.3.2 - Composition

La composition des différents échantillons que nous avons étudiés a été déterminée grâce à la convergence de plusieurs mesures : paramètre cristallin, température critique de supraconduction, courbe résistivité/température. Tous ces paramètres n'ont pas été déterminés pour tous les échantillons, et un résumé des valeurs caractéristiques obtenues est représenté sur le tableau 2.1 :

TABLEAU 2.1 - Caractérisation des échantillons TaC<sub>1-x</sub>.

Lot	Résultats expérimentaux				Résultats	
	T <sub>C</sub> K	ρ <sub>20 K</sub> μΩcm	ρ <sub>300 K</sub> μΩcm	a Å	$\frac{\rho_{300 K}}{\rho_{20 K}}$	1-x
Réf. / 6 /	9,7*	5,4	19,5	4,4539*	3,6	0,99
10	9,8	8,2	24,5	4,454	3,0	0,985
7**	7,5 ± 1	35	54	4,443	1,5	0,92
Réf. / 6 /	1,8	139	143	4,426	1,03	0,80

\* Valeurs mesurées sur un autre échantillon du même lot.

\*\* Echantillon légèrement inhomogène.

Les courbes représentatives ρ(T) sont reportées sur la figure 2.3.

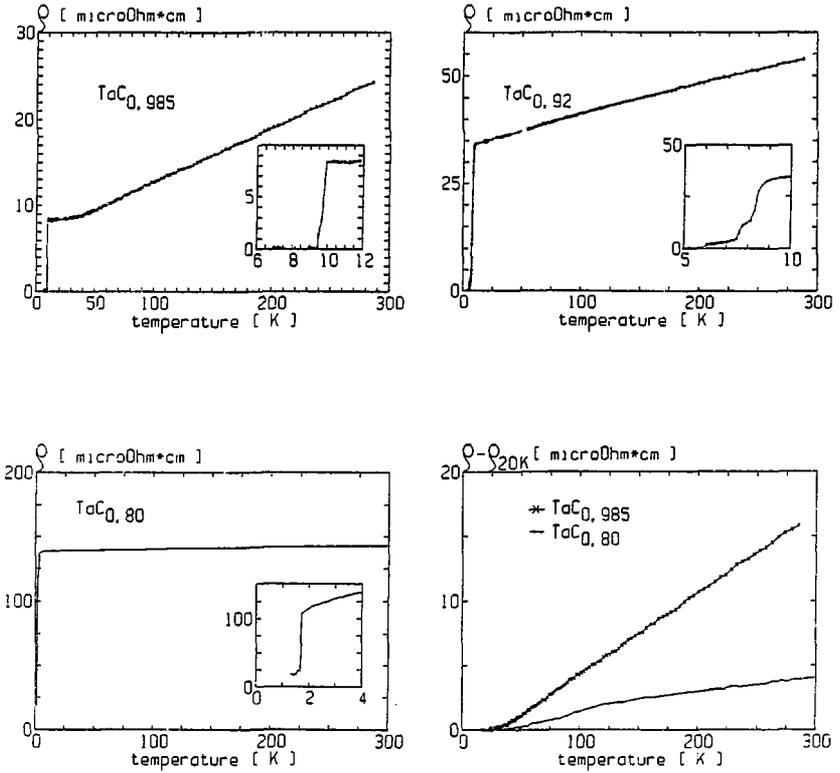


Figure 2.3 - Courbes résistivité/température de TaC<sub>1-x</sub>, pour plusieurs compositions (en encart : détail de la transition supraconductrice).

a : TaC<sub>0.985</sub>

b : TaC<sub>0.92</sub>

c : TaC<sub>0.80</sub>

d : comparaison des courbes  $\rho(T)$  pour TaC<sub>0.985</sub> et TaC<sub>0.80</sub>.

### 2.3.3 - Homogénéité

Deux paramètres permettent de contrôler l'homogénéité des échantillons obtenus : d'une part, la forme de la transition supraconductrice (une transition à plusieurs marches indiquant un échantillon dont les différents grains présentent plusieurs compositions), et d'autre part, l'analyse des raies de diffraction X (la présence de plusieurs pics autour d'une raie hkl donnée signifiant également la présence de plusieurs compositions).

De la sorte, nous avons déterminé que seul l'échantillon provenant du lot 7 (cf. Tableau 2.1) présente des inhomogénéités, visibles sur la courbe  $\rho(T)$  (figure 2.3) et sur les diagrammes de diffraction X (figure 2.4). Sa composition s'étend sur la plage 0,85-0,94, avec une forte proportion de 0,92, correspondant au pic principal, qui sera la seule considérée.

### 2.3.4 - Résistivité des lacunes de carbone

De la même façon qu'au paragraphe 1.1.2 (Chapitre 1), nous pouvons déduire des courbes précédentes une valeur de la résistivité de la lacune de carbone  $\rho_C^0$  dans  $TaC_{1-x}$  : en supposant que le terme principal de résistivité à basse température est dû à la diffusion des électrons sur les lacunes de carbone / 7 /, nous pouvons écrire :

$$\rho_C^0 = \rho_{20 K} / x \quad (2.1)$$

Les valeurs de la résistivité de la lacune de carbone  $\rho_C^0$ , déduites du tableau 2.1, sont reportées dans le tableau 2.2 :

TABLEAU 2.2 - Résistivité de la lacune de carbone  $\rho_C^0$  dans  $TaC_{1-x}$ .

$1-x$ ( $\pm 0,01$ )	$x$	$\rho_{20 K}$ $\mu\Omega.cm$	$\rho_C^0$ $\mu\Omega.cm / \%$
0,99	0,01	5,4	5,4 *
0,985	0,015	8,9	6 *
0,92	0,07	35	(4,5) **
0,80	0,20	139	7

\*  $x$  n'étant connu qu'à  $\pm 1 \%$ , cette valeur est purement indicative.

\*\* échantillon légèrement hétérogène.

Nous en déduisons :

$$\rho_C^0 = 6 \pm 1 \mu\Omega.cm / \%$$

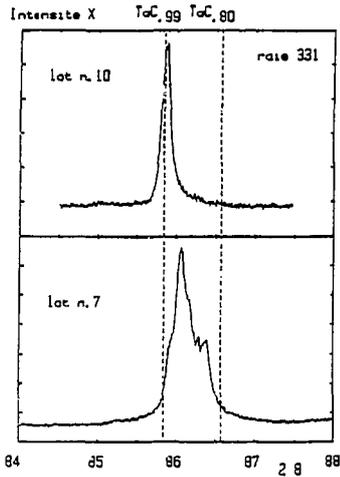


Figure 2.4 - Raies 331 de TaC<sub>0,99</sub> (homogène) et TaC<sub>0,92</sub> (hétérogène).

## 2.4 - LAMES MINCES POUR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE DE TaC<sub>0,994</sub>

### 2.4.1 - Préparation

Les échantillons de TaC<sub>0,99</sub> (lot 10) obtenus par la méthode précédemment décrite se prêtent immédiatement à la préparation de lames minces nécessaires à l'observation en microscopie électronique : rondelles au diamètre conventionnel de 3 mm, épaisses de 100 μm.

Ces lames minces ont été préparées par la méthode du double jet (figure 2.5). L'échantillon, placé entre deux rondelles de platine permettant d'homogénéiser

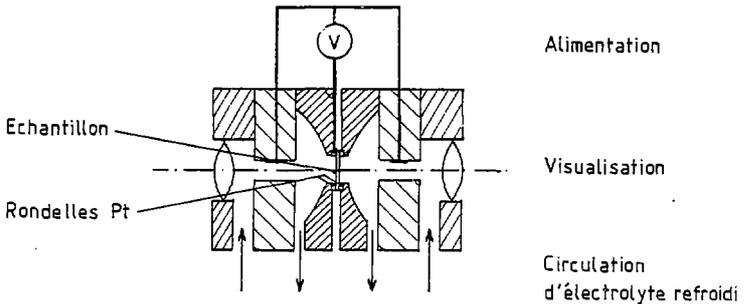


Figure 2.5 - Principe de l'amincissement électrolytique par double jet.

le champ électrique sur chaque face, est porté à une tension de l'ordre de 15 V. L'électrolyte utilisé (en volume : acide perchlorique 7 %, butanol 27 %, méthanol 66 %), déjà retenu pour préparer des échantillons de TiC / 8 / présente le grand avantage de ne pas contenir de toxiques tels que des cyanures ou de l'acide fluorhydrique / 6 /. Il est refroidi à  $-25^{\circ}\text{C}$  par circulation d'azote liquide. L'amincissement est contrôlé grâce à une lampe placée derrière l'échantillon : dès qu'une perforation apparaît dans la lame, la réaction est interrompue.

#### 2.4.2 - Caractérisation

Les zones transparentes, situées aux abords de la perforation, sont souvent monocristallines ou constituées d'un faible nombre de cristaux. Les dislocations observables sont en faible concentration (figure 2.6) (de l'ordre de  $10^4/\text{cm}^2$ , à comparer à la valeur classique de  $10^6/\text{cm}^2$  trouvée dans les métaux purs / 5 /) et ne présentent pas de dissociation visible. Ceci est caractéristique d'échantillons proches de la stoechiométrie. En effet, Martin / 5 / a montré que la largeur de dissociation des dislocations dans  $\text{TaC}_{1-x}$  dépend directement de la composition du composé, la présence d'une forte concentration de lacunes de carbone entraînant l'apparition de dislocations dissociées fautes de vecteur de Burgers  $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ . (Il est à noter que, par suite de la faible concentration volumique de dislocations, le nombre de lacunes de carbone piégées sur ces défauts d'empilements est négligeable devant le nombre de lacunes restant dans le réseau).

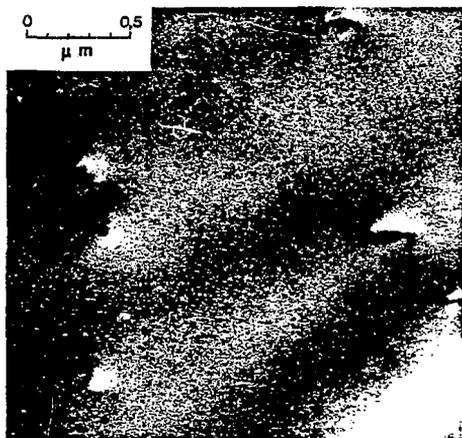


Figure 2.6 - Lame mince de  $\text{TaC}_{0,93}$ .

2.5 - MÉTHODES ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

2.5.1 - Mesures de résistivité

Les échantillons obtenus se présentent sous la forme de lames minces (épaisseur de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ ), de forme souvent irrégulière (fractures fréquentes lors du découpage). La méthode classique de détermination de la résistivité électrique  $\rho$  nécessitant des échantillons de forme très bien définie ( $\rho = \frac{V}{I} \frac{L}{e}$  (figure 2.7) ne s'applique donc pas ici. Nous avons donc mesuré la résistivité des échantillons par la méthode de Van der Pauw / 9 / (figure 2.7).

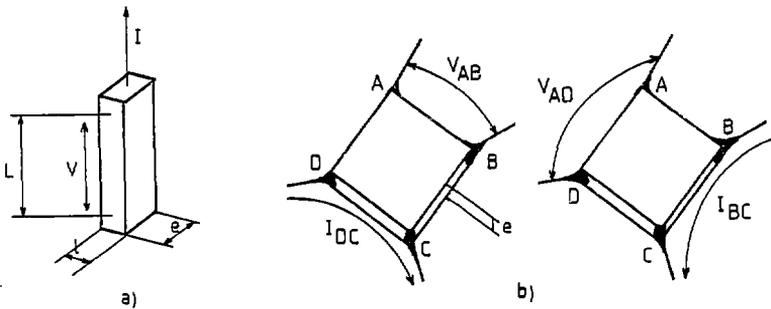


Figure 2.7 - Principe de mesure de résistivité des échantillons.

a : barreau parallélépipédique

b : lame à faces parallèles.

La résistivité est alors obtenue par la détermination de deux résistances obtenues pour deux configurations de branchement de l'échantillon et ne dépend plus que de son épaisseur  $e$  :

$$\rho = \frac{\pi}{2 \ln 2} e (R_1 + R_2) f \left( \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (2.2)$$

où  $f \left( \frac{R_1}{R_2} \right)$  est tel que  $\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} = \frac{f}{\ln 2} \cdot \text{Argch} \left( \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right)$

et  $R_1 = \frac{V_{AB}}{I_{DC}} ; R_2 = \frac{V_{AD}}{I_{BC}}$

Les mesures de résistances lors des premières expériences décrites ici (seuil, séparation des recuits C et Ta (Chapitres 3 et 4)), ont été faites en courant continu. La précision des mesures ne permet alors pas des déterminations des résistivités à mieux que  $10^{-3}$  en valeur relative. Lors de la détermination des énergies seuil de déplacement (Chapitre 3), les doses d'irradiation acceptables sont très faibles et les variations de résistivité correspondantes sont déterminées avec une faible précision, de l'ordre de 10 %. L'obtention des courbes de recuits isochrones a quant à elle nécessité des doses d'irradiation élevées (Chapitre 4).

Pour s'affranchir de ces limitations, les expériences suivantes ont été effectuées en utilisant une double détection synchrone détectant le signal de déséquilibre d'un pont résistif alternatif 4 fils. Les résistances sont alors mesurées avec 5 1/2 chiffres significatifs, ce qui permet un gain de résolution d'un facteur 100 par rapport à la méthode précédente.

### 2.5.2 - Dispositif d'irradiation

L'accélérateur Van de Graaff et le dispositif cryogénique annexe VINKAC que nous avons utilisés lors des irradiations, sont décrits par ailleurs / 10 /. Nous n'exposerons ici que leurs caractéristiques principales.

L'accélérateur peut fournir des électrons d'énergie nominale comprise entre 0,4 et 2,7 MeV avec une intensité totale maximale de l'ordre de 250  $\mu$ A. Les conditions d'échauffement de l'échantillon (apparition de caléfaction) limitent en pratique ce courant à 20  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> au niveau de l'échantillon. Le faisceau est collimaté en amont de l'échantillon par un diaphragme rectangulaire de 4 x 12 mm<sup>2</sup> (figure 2.8). L'échantillon est placé dans un cryostat à hydrogène liquide. Au niveau du diaphragme de l'accélérateur, il est constitué de deux fenêtres d'inox épaisses de 25  $\mu$ m séparées de 3 mm d'hydrogène liquide. Le flux est mesuré, d'une part, avant et après les irradiations grâce à une cage de Faraday escamotable située entre ce diaphragme et l'échantillon, et d'autre part, pendant l'irradiation grâce à une cage de Faraday située derrière l'échantillon.

### 2.5.3 - Dispositifs annexes

#### 2.5.3.1 - Supports d'échantillons

Les contacts électriques sur les échantillons sont réalisés par projection d'indium avec un fer à souder à ultra-sons. Sur les pointes obtenues sont soudés des fils d'or recuits de 50  $\mu$ m de diamètre. D'autre part, nous espérons pouvoir réaliser directement la carburation de feuilles métalliques très minces sous atmosphère carburante (cf. § 2.1.3). Pour permettre d'une part la manipulation de ces échantillons - fragiles -, et d'autre part les traitements thermiques de carburation, nous avons conçu des supports d'échantillons en alumine (figure 2.1), adaptés à la géométrie de l'accélérateur (ainsi, la fenêtre centrale est plus grande que le diaphragme de 4 x 12 mm<sup>2</sup>).

Nous avons alors conçu, d'une part, un support d'irradiation adapté à VINKAC et pouvant recevoir deux échantillons sur support en alumine (figure 2.1) et d'autre part, un four permettant d'établir les courbes résistivité/température de deux échantillons simultanément. Ce four, placé dans un double cryostat d'hélium à garde d'azote, permet d'obtenir des températures dans la gamme 1,2-400 K avec une précision de l'ordre de 0,1 K. Les basses températures ( $T < 4$  K) sont obtenues par pompage dynamique sur le bain d'hélium liquide.

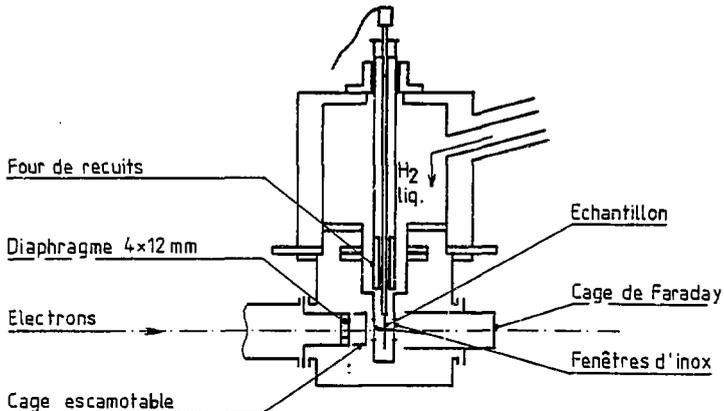


Figure 2.8 - Schéma de l'installation d'irradiation à 20 K VINKAC.

#### 2.5.3.2 - Four de recuit

Les recuits d'échantillons irradiés ont été effectués dans un four situé dans le cryostat d'hydrogène liquide VINKAC, au-dessus de l'échantillon. Cette configuration permet de recuire l'échantillon, puis de mesurer sa résistivité avec une référence en température très stable (0,01 K) dans le bain d'hydrogène liquide même.

La durée des montées en température, l'amplitude des gradients internes et l'inertie du four disponible lors des premières expériences nous ont conduits à concevoir un four ayant des spécifications permettant l'étude précise de recuits isochrones et isothermes. Celui-ci est décrit en Annexe 1. Il permet des recuits dans la gamme 30-400 K, avec des montées en températures inférieures à 1 mn et des gradients internes inférieurs à 0,2 K/cm dans sa partie utile.

2.6 - BIBLIOGRAPHIE

- / 1 / A.L. BOWMAN  
J. Phys. Chem. 65, 1596 (1961).
- / 2 / B.H. ECKSTEIN, R. FORMAN  
J. Appl. Phys. 33, 1, 82 (1962).  
G. SANTORO, T. DOLLOFF  
J. Appl. Phys. 39, 5, 2293 (1968).  
J.R. COOPER, R.L. HANSLER  
J. Chem. Phys. 39, 248 (1963).
- / 3 / C. BRISSE  
Communication privée.
- / 4 / R. STEINITZ, R. RESNICK  
J. Appl. Phys. 37, 9, 3463 (1966).
- / 5 / J.L. MARTIN  
Thèse d'Etat, Paris-Nord (France) (1972).
- / 6 / M. LEQUEUX  
Thèse 3ème Cycle, Orsay (France) (1972).
- / 7 / W.S. WILLIAMS  
Progress in Sol. State Chem. 6, 57 (1971).
- / 8 / G. DAS, D.K. CHATTERJEE, A. LIPSITT  
J. Mat. Sci. 16, 3283 (1981).
- / 9 / L.J. Van Der PAUW  
Philips Res. Repts. 13, 1 (1958).
- / 10 / J. DURAL  
Thèse d'Université, Poitiers (France) (1980).

## CHAPITRE 3

### ENERGIES SEUIL DE DEPLACEMENT ET RESISTIVITES SPECIFIQUES DES DEFAUTS C ET TA DANS $TaC_{0,99}$ ET $TaC_{0,80}$

Au cours du premier chapitre, nous avons rappelé les résultats obtenus antérieurement concernant la création et la caractérisation des défauts d'irradiation dans les carbures de tantale. Ces résultats ont mis en évidence le caractère métallique de ce composé sous irradiation. Pour aller plus loin, il était nécessaire de déterminer le nombre et le type de défauts créés. Nous reportons ici la première phase de cette étude, en établissant la courbe de production de défauts dans  $TaC_{0,99}$  et  $TaC_{0,80}$  en fonction de l'énergie des électrons incidents. L'interprétation de ces courbes a nécessité ensuite le calcul des sections efficaces de déplacement électronique du carbone et du tantale dans ces composés. Nous en déduisons les énergies seuil de déplacement et les résistivités électriques spécifiques des défauts associés. Les défauts attribués au carbone étant créés dans un environnement a priori fortement lacunaire, nous étudions ensuite la courbe d'endommagement de la résistivité électrique de  $TaC_{0,99}$  irradié à 1,25 MeV en terme de volume de recombinaison spontanée associé à la lacune de carbone. Dans un premier temps, nous rappelons les mécanismes de l'irradiation et les concepts qui y sont attachés.

#### 3.1 - PRODUCTION DE DEFAUTS PAR IRRADIATION

##### 3.1.1 - Section efficace de déplacement primaire

L'irradiation est un des moyens les plus commodes de produire des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels, bilacunes, etc ..) en concentrations à peu près connues. Ces défauts sont obtenus en déplaçant de manière stable certains des atomes de la cible étudiée au moyen de projectiles comme les électrons rapides (énergies de l'ordre du MeV), les neutrons rapides (énergies de l'ordre du MeV) et les ions (énergies allant de quelques keV à la centaine de MeV). Nous ne nous intéresserons par la suite qu'aux irradiations aux électrons rapides.

Un électron de haute énergie perd cette énergie dans la matière suivant deux processus, à savoir les collisions élastiques et inélastiques. Les collisions inélastiques correspondent à un transfert d'énergie aux électrons de la cible (électrons de conduction et des couches profondes), et le processus est appelé excitation électronique. C'est la source majeure de perte d'énergie des électrons : un électron incident perd typiquement de l'ordre de 1 keV/μm par excitation électronique dans la matière condensée. Dans un métal, le gaz d'électrons, même fortement perturbé, retrouve rapidement son équilibre ; il ne peut donc y avoir création de défauts. Il n'en est par contre pas de même dans un cristal ionique / 1 /.

Nous considérerons donc que seules les collisions élastiques peuvent être source de défauts ponctuels. Une collision élastique, par laquelle un électron d'énergie E transfère une énergie T à un noyau de la cible, correspond essentiellement à une interaction coulombienne à deux particules, entre l'électron incident et le noyau, et est décrite par la section efficace différentielle de collision relativiste de Mott / 1 /,  $d\sigma/dT$ .

Dans un métal, le défaut élémentaire résultant d'une irradiation est une paire de Frenkel constituée d'une lacune et d'un auto-interstitiel stable. Pour créer ce défaut, il faut que l'atome soit éjecté suffisamment loin de sa lacune d'origine. Pour traduire cette condition, on pondère la section efficace de collision par une fonction probabilité de déplacement, qui est fonction de l'énergie transmise T et de la direction Δ d'éjection de l'atome, soit  $v(T, \Delta)$ . Cette fonction est souvent écrite pour chaque direction Δ sous la forme d'une fonction de Heaviside,  $v(T, \Delta) = H(T, T_d(\Delta))$ , soit :

$$\begin{cases} v(T, \Delta) = 0 & \text{si } T < T_d(\Delta) \\ v(T, \Delta) = 1 & \text{si } T \geq T_d(\Delta) \end{cases} \quad (3.1)$$

$T_d(\Delta)$  est l'énergie seuil de déplacement dans la direction Δ, c'est-à-dire l'énergie minimale qu'il faut fournir à un atome pour le déplacer dans la direction Δ et obtenir une paire de Frenkel stable. La surface  $T_d(\Delta)$  ainsi définie présente en général plusieurs minima dans des directions cristallographiques simples, qui sont les directions de facile déplacement / 2 /. Dans les métaux,  $T_d$  est de l'ordre de 25 eV / 2, 3 /.

On obtient ainsi la section efficace de déplacement primaire :

$$\sigma_d^p(E) = \int_0^{T_m} T_m \frac{d\sigma}{dT} \cdot v(T, \Delta) dT \quad (3.2)$$

où  $T_m$  est l'énergie maximale transmissible au cours d'une collision relativiste :

$$T_m \approx \frac{2148 (E(E + 1,022))}{A} \quad (3.3a)$$

où E est l'énergie des électrons incidents et A la masse atomique de l'atome cible. Ici, E est en MeV et  $T_m$  en eV. L'inversion de (3.3a) donne :

$$E = \frac{\sqrt{1,044 + 4 A T_m^2 / 2148} - 1,022}{2} \quad (3.3b)$$

On ne commencera donc à créer des défauts ( $\sigma_d^P(E)$  non nul) que lorsque l'énergie des électrons E sera supérieure à l'énergie donnée par (3.3b) avec  $T_m = T_d(\Delta)$  minimum.

En irradiant des monocristaux avec des flux de particules parallèles, il est possible de déterminer la carte  $T_d(\Delta)$ . Dans les cas que nous aurons à considérer, ceci n'est pas possible puisque nous avons irradié des échantillons polycristallins, présentant donc simultanément un grand nombre d'orientations  $\Delta$  au faisceau d'électrons, avec de plus un faisceau qui, à cause de la traversée de la fenêtre d'acier inoxydable et du bain d'hydrogène liquide, est fortement divergent. Pour un polycristal,  $v(T, \Delta)$  doit alors être remplacée par sa moyenne sur toutes les directions  $\Delta$ , soit, par une fonction à plusieurs marches  $v(T)$  qui croît de 0 à 1, chaque marche correspondant à la possibilité de déplacement le long d'une nouvelle direction  $\Delta$  de facile déplacement.

Dans la suite de ce chapitre, nous verrons que nous n'aurons à considérer que deux cas, pour lesquels on peut se contenter d'une fonction à une seule marche / 3 / :

Le premier correspond au cas où les énergies des électrons E explorées sont telles que l'énergie T ( $T < T_m(E)$ ) transmise à un atome cible peut atteindre des valeurs très supérieures à l'énergie seuil  $T_d(\Delta)$  maximale. On peut alors prendre avec une bonne approximation  $v(T) = p.H(T, T_d)$  avec  $p = 1$  et  $T_d =$  énergie seuil de déplacement moyenne.

Le second correspond au cas où les énergies des électrons E explorées sont telles que l'énergie T ( $T < T_m(E)$ ) transmise à l'atome cible reste dans tous les cas inférieure au  $T_d(\Delta)$  correspondant à la deuxième direction de plus facile déplacement. On peut alors prendre avec une bonne approximation :  $v(T) = p.H(T, T_d)$  avec  $p$  : probabilité de déplacement dans la direction de plus facile déplacement ( $p < 1$ ) et  $T_d$  : énergie seuil de déplacement minimum correspondant à la direction de plus facile déplacement.

On écrira donc par la suite :

$$\sigma_d^P(E, T_d) = \int_0^{T_m} v(T) \frac{d\sigma}{dT} dT = p \int_0^{T_m} H(T, T_d) \frac{d\sigma}{dT} dT = p \sigma_c^2(E, T_d) \quad (3.4)$$

où  $\sigma_c^2(E, T_d)$  est la section efficace correspondant à une fonction probabilité de déplacement à une seule marche de hauteur 1.

### 3.1.2 - Section efficace totale de déplacement

Avec des électrons de l'ordre de 1 MeV, l'énergie T transmise à l'atome primaire peut être suffisante pour qu'il puisse à son tour induire le déplacement d'autres atomes (chocs secondaires), initiant ainsi une cascade de déplacement. La condition minimale est  $T \geq 2 T_d$ . Kinchin et Pease / 4 / ont les premiers donné une évaluation du nombre n d'atomes déplacés par un primaire d'énergie T supérieure à  $2 T_d$  :  $n = (T - 2 T_d) / 2 T_d$ .

Ce résultat signifie simplement que la cascade s'arrête quand les atomes ont une énergie inférieure à  $2 T_d$ . Le nombre total d'atomes déplacés est alors  $n' = 1 + n = \frac{T}{2T_d}$ . Ce résultat n'est que peu modifié par des considérations théoriques plus complètes : le nombre  $n$  est alors pondéré par un facteur de l'ordre de 0,75 à 1 / 5 /.

On obtient alors la section efficace totale de déplacement :

$$\sigma_d^{t_c}(E, T_d) = p \int_0^{T_m} \frac{d\sigma}{dT} v'(T, T_d) dT = p \sigma_d^t(E, T_d) \quad (3.5)$$

avec :

$$v'(T, T_d) = \begin{cases} 0 & \text{pour } T < T_d \\ 1 & \text{pour } T_d \leq T < 2 T_d \\ T/2T_d & \text{pour } T \geq 2T_d \end{cases}$$

et où  $\sigma_d^t(E, T_d)$  est la section efficace de déplacement totale dans un modèle à une seule marche de hauteur 1.

Les atomes ainsi déplacés constitueront des défauts stables si la température est assez basse pour qu'ils ne puissent pas migrer du fait de l'agitation thermique. A plus haute température leur mobilité sera suffisante pour qu'ils puissent migrer et donc se recombinaison, s'agglomérer ou être piégés sur d'autres défauts préexistants. Une étude postérieure à l'irradiation en fonction de la température donnera donc des renseignements sur les énergies et les mécanismes de migration des défauts créés par l'irradiation (cf. Chapitres 4 et 5).

### 3.1.3 - Résistivité spécifique des défauts

L'injection de ces défauts d'irradiation dans un matériau va se traduire par une modification de ses propriétés physiques, par exemple paramètre cristallin, température critique de supraconduction, résistivité électrique, etc... En première approximation, la variation d'une propriété donnée sera linéaire avec le nombre de particules reçues, tout au moins dans la limite des faibles doses (cf. § 3.1.5) ; elle sera également linéaire avec le nombre de défauts créés. Dans le cas de la résistivité électrique (qui sera la propriété que nous mesurerons ici), le facteur de proportionnalité entre la variation de résistivité  $\Delta\rho$  et la concentration de défauts  $c$  est la résistivité spécifique moyenne du défaut créé  $\rho^F$  :

$$\Delta\rho = c \cdot \rho^F \quad (3.6)$$

Cette résistivité spécifique est en fait la moyenne à l'échelle de l'échantillon des résistivités correspondant à chaque configuration de défaut.

La concentration  $c$  de défauts exprimée en concentrations atomiques est égale au produit de la section efficace totale de déplacement  $\sigma_d^{t_c}$  par le flux de particules incidentes  $\Delta\phi$ . Nous déduisons donc de (3.5) et (3.6) :

$$\Delta\rho = \Delta\phi \sigma_d^{t_c}(E, T_d) \rho^F - \Delta\phi \sigma_d^t(E, T_d) \cdot p \rho^F \quad (3.7)$$

où E est l'énergie de la particule incidente (équation (3.3)) et p la probabilité de déplacement (cf. paragraphe précédent). De la comparaison du taux d'endommagement de la résistivité électrique avec la dose  $\Delta\rho/\Delta\phi$  pour plusieurs énergies E des particules incidentes, avec les courbes théoriques de sections efficaces de déplacement  $\sigma_d^t(E)$ , il sera donc possible de déduire l'énergie seuil de déplacement Td et la résistivité spécifique apparente du défaut  $\rho^F$ .

### 3.1.4 - Cas d'un matériau biatomique

Dans le cas d'un matériau biatomique tel que TaC en supposant simplement que les défauts résultant du déplacement de chaque type d'atome sont indépendants, et de natures différentes, les relations (3.6) et (3.7) deviennent (appliquées à TaC) :

$$\Delta\rho = c_C \rho_C^F + c_{Ta} \rho_{Ta}^F \quad (3.8)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta\phi} = p_C \rho_C^F \sigma_{dC}^t(E, Td_C) + p_{Ta} \rho_{Ta}^F \sigma_{dT_a}^t(E, Td_{Ta}) \quad (3.9)$$

avec :

$c_C$  et  $c_{Ta}$  : concentrations des défauts résultant du déplacement d'atomes C et Ta respectivement ;

$\rho_C^F$  et  $\rho_{Ta}^F$  : résistivité spécifique moyenne des défauts C et Ta ;

$p_C$  et  $p_{Ta}$  : probabilité de création des défauts C et Ta ;

$Td_C$  et  $Td_{Ta}$  : énergies seuil de déplacement d'atomes C et Ta ;

$\sigma_{dC}^t$  et  $\sigma_{dT_a}^t$  : sections efficaces totales de déplacement d'atomes C et Ta pour un modèle à une seule marche de hauteur 1.

Le nombre total d'atomes C ou Ta déplacés au cours des cascades fait intervenir des collisions mixtes, telles que C-Ta-C ou C-Ta. Le calcul des sections efficaces dans ce cas particulier est détaillé en Annexe 2.

### 3.1.5 - Saturation des courbes d'endommagement

Les expressions (3.7) et (3.9) ne sont valables que pour les faibles doses d'irradiation : aux fortes doses, les courbes d'endommagement de la résistivité  $\Delta\rho$  en fonction de la dose  $\Delta\phi$  s'écartent de la droite initiale. Cette courbe - négative - est due à une diminution de l'efficacité de la création de défauts par l'intervention de plusieurs phénomènes, les recombinaisons spontanées et les recombinaisons induites par l'irradiation :

- Il existe autour de chaque défaut un volume  $v$ , appelé volume de recombinaison spontanée, à l'intérieur duquel on ne peut pas créer un défaut de type opposé sans que ceux-ci se recombinent instantanément.  $v$  est de l'ordre de quelques centaines de volumes atomiques dans les métaux / 6 /. Ainsi, aux fortes doses la concentration de défauts est telle qu'une lacune ou un interstitiel nouvellement créés peuvent se retrouver dans le volume de recombinaison d'un défaut préexistant.

- Les énergies de migration des défauts sont très inférieures aux énergies seuil de déplacement (quelques dixièmes d'eV pour l'énergie de migration de l'interstitiel, quelques eV pour celle de la lacune / 7 /). Des transferts d'énergie électronique inférieurs au seuil d'énergie de déplacement pourront donc induire une migration athermique des défauts, qui peut conduire à leur recombinaison.

Ceci conduit au phénomène de saturation des courbes d'endommagement avec la dose. Ces effets pourront être fortement marqués dans un cas tel que  $TaC_{1-x}$  : les défauts carbone seront créés dans un environnement contenant au moins 1 % de lacunes de carbone. Une estimation de l'importance de ces effets est donc indispensable pour la discussion des taux de création de défauts. Nous avons ainsi interprété la courbe d'endommagement de résistivité électrique d'un échantillon presque stoechiométrique (§ 3.4), à partir du taux théorique de création de défauts obtenu dans l'Annexe 6 en prenant en compte ces deux effets. Nous en déduisons, d'une part, le volume de recombinaison spontanée  $v$  et l'importance relative des recombinaisons athermiques, et d'autre part, une estimation de la concentration de lacunes de structure  $c_0$  et de leur résistivité spécifique  $\rho_C^0$  dans le cas d'échantillons très proches de la stoechiométrie.

### 3.2 - COURBE DE PRODUCTION DE DÉFAUTS DANS $TaC_{0,99}$

#### 3.2.1 - Conditions expérimentales

Nous avons irradié aux électrons à 21 K un échantillon de carbure de tantale presque stoechiométrique  $TaC_{0,99}$  ( $\rho_{20K} = 4,5 \mu\Omega.cm$  ; cf. Chapitre 2). Par la suite, ce composé sera appelé simplement TaC. L'échantillon se présentait sous la forme d'une plaquette de  $2 \times 2 \times 0,1 \text{ mm}^3$ . Les mesures de résistivité électrique ont été faites par la méthode de Van der Pauw, avec une précision relative de  $10^{-3}$ . Nous avons exploré toute la gamme d'énergies permises par l'accélérateur Van de Graaff SESI-VINKAC (Chapitre 2), c'est-à-dire de 0,4 à 2,7 MeV pour l'énergie nominale des électrons.

Pour chaque énergie - choisie au hasard pour éviter des effets de courbe systématique de la courbe d'endommagement (cf. § 3.1.5), nous avons suivi la variation de résistivité électrique de l'échantillon en fonction de la dose reçue. Cette dose a été mesurée par intégration du courant reçu sur la cage de Faraday placée derrière l'échantillon pendant l'irradiation, et par mesure du courant lu sur la cage de Faraday placée devant l'échantillon avant et après chaque irradiation. La dose effectivement prise en compte est la dose rapportée à la cage de Faraday escamotable, obtenue en multipliant la dose intégrée sur la cage de Faraday arrière par le rapport des courants lus sur chaque cage. Les doses nécessaires à l'obtention d'un endommagement significatif (de l'ordre de  $0,03 \mu\Omega.cm$ ) ont été de l'ordre de  $3.10^{18} \text{ e/cm}^2$  pour les basses énergies ( $E < 1 \text{ MeV}$ ) et  $3.10^{17} \text{ e/cm}^2$  pour les plus hautes énergies. L'endommagement total de l'échantillon à la fin de l'expérience a été de  $0,6 \mu\Omega.cm$  ( $\approx 12 \%$  de la résistivité de l'échantillon avant irradiation).

### 3.2.2 - Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux du taux d'endommagement de la résistivité en fonction de la dose à différentes énergies  $\Delta\rho/\Delta\phi$  (E) sont représentés sur la figure 3.1.

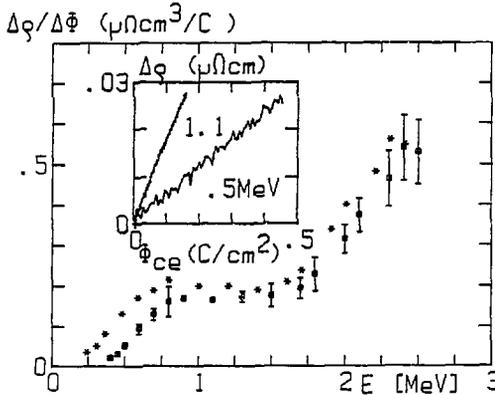


Figure 3.1 - Taux d'endommagement de résistivité électrique dans TaC<sub>0,99</sub>.

{ :  $\Delta\rho/\Delta\phi_{CE}$  ( $E_a$ ) ;  
\* :  $\Delta\rho/\Delta\phi_e$  ( $E_e$ ).

En encart : variation de la résistivité de l'échantillon avec la dose à 2 énergies.

Les points ont été déterminés par le calcul de la pente des courbes d'endommagement  $\Delta\rho/\Delta\phi$  par la méthode des moindres carrés. Les barres d'erreur prennent en compte les incertitudes sur les mesures du flux et de la résistivité.

Il a été ensuite nécessaire de corriger ces points pour tenir compte des pertes d'énergie et de la dispersion du faisceau d'électrons lors de la traversée de la fenêtre d'inox et du bain d'hydrogène liquide. Ces calculs sont détaillés en Annexes 3 et 4. Les taux d'endommagement corrigés sont alors obtenus par l'expression :

$$\frac{\Delta\rho}{\Delta\phi_e}(E_e) = \frac{1}{R} \frac{\Delta\rho}{\Delta\phi_{CE}}(E_a) \quad (3.10)$$

où :

$\Delta\phi_{CE}$  : dose, mesurée sur la cage de Faraday escamotable située devant l'échantillon ;

$E_a$  : énergie nominale de l'accélérateur ;

$\Delta\phi_e$  : dose calculée au niveau de l'échantillon ;

$E_e$  : énergie moyenne calculée des électrons à l'entrée de l'échantillon (Annexe 3) ;

$R = \Delta\phi_e/\Delta\phi_{CE}$  (Annexe 4).

Les points ainsi corrigés sont également représentés sur la figure 3.1. Les modifications essentielles sont, d'une part, un glissement vers les basses énergies et une augmentation des taux d'endommagement et, d'autre part, l'apparition d'une décroissance entre 0,8 et 1,4 MeV.

### 3.2.3 - Interprétation

La courbe de production obtenue précédemment présente plusieurs caractéristiques : un premier seuil, extrapolable vers  $E_e \sim 0,15$  MeV, puis une montée rapide et un plateau légèrement décroissant, et ensuite une deuxième remontée rapide à partir de  $E_e = 1,4$  MeV. Cette allure générale ressemble à une courbe obtenue par la superposition de deux courbes de production "classiques" de métaux (voir par exemple les courbes  $\sigma_{dC}$  et  $\sigma_{dT_a}$  des figures 3.2 et 3.3).

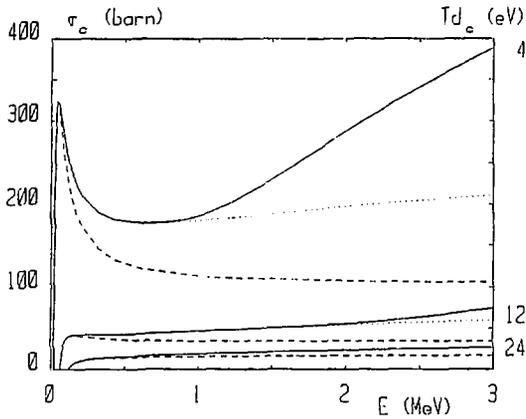
D'autre part, dans un composé tel que TaC où les atomes constitutifs ont des masses et des rayons très différents, il semble possible d'imaginer que les deux types d'atomes vont avoir des comportements sous irradiation très différents : ainsi, par la simple considération du rapport des masses (cf. équation (3.3)), il est certain que les atomes de carbone seront déplacés à beaucoup plus basse énergie que les atomes de tantale.

Enfin, il ressort de la comparaison des courbes de sections efficaces totales de déplacement du carbone et du tantale dans TaC (figures 3.4 et 3.5) avec la courbe de production de la figure 3.1 qu'aucune de ces courbes ne peut à elle seule rendre compte de l'intégralité de la courbe expérimentale.

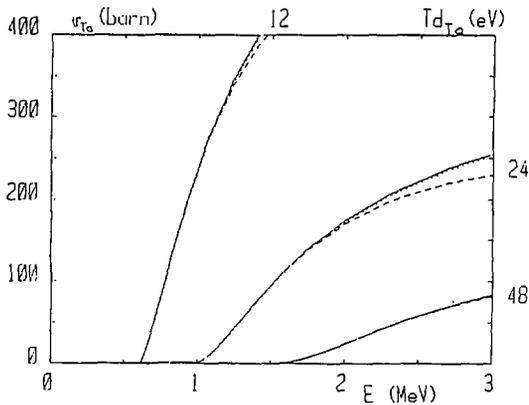
Nous supposons donc ici que, d'une part, les défauts d'irradiation par les électrons dans TaC résultent du déplacement du carbone et du tantale à partir d'énergies seuil différentes, le seuil le plus bas étant attribué au déplacement du carbone, et, d'autre part, que les défauts ainsi créés sont indépendants. La courbe d'endommagement peut alors s'interpréter dans le cadre de l'équation (3.9).

#### 3.2.3.1 - Sections efficaces totales de déplacement de C et Ta dans TaC<sub>0,99</sub>

Pour calculer les sections efficaces de déplacement de C et Ta dans un composé biatomique tel que TaC<sub>0,99</sub>, nous avons utilisé les tables de Oen / 8 / obtenues à partir de la section efficace différentielle de Mott / 1 /, et les calculs de coefficients de cascade de Lesueur / 9, 10 /. Le détail de ce calcul est présenté dans l'Annexe 2 et les courbes obtenues sont représentées sur les figures 3.2 et 3.3. Les sections efficaces ainsi obtenues sont la somme de trois contributions : déplacement primaire d'un atome C ou Ta, déplacement d'un atome C ou Ta situé en fin d'une chaîne de collision initiée par un atome du même type, et enfin déplacement d'un atome C ou Ta situé en fin d'une chaîne de collisions initiée par un atome de l'autre type. Nous voyons sur les figures 3.2 et 3.3 que cette troisième contribution est négligeable ici. Ces courbes ne sont valables qu'appliquées à l'étude du taux d'endommagement de la résistivité électrique d'un échantillon infiniment mince irradié par un faisceau d'électrons parallèle et monoénergétique.



**Figure 3.2** - Section efficace de déplacement du carbone dans un échantillon infiniment mince de  $TaC_{0,99}$  pour  $Td_C = 4, 12$  et  $24$  eV.  
 — section efficace totale ;  
 ..... négligeant les cascades initiées par un atome tantalé ;  
 ----- négligeant toutes les cascades.



**Figure 3.3** - Section efficace de déplacement du tantalé dans un échantillon infiniment mince de  $TaC_{0,99}$  pour  $Td_{Ta} = 12, 24$  et  $48$  eV.  
 — section efficace totale ;  
 ..... négligeant les cascades initiées par un atome carbone ;  
 ----- négligeant toutes les cascades.

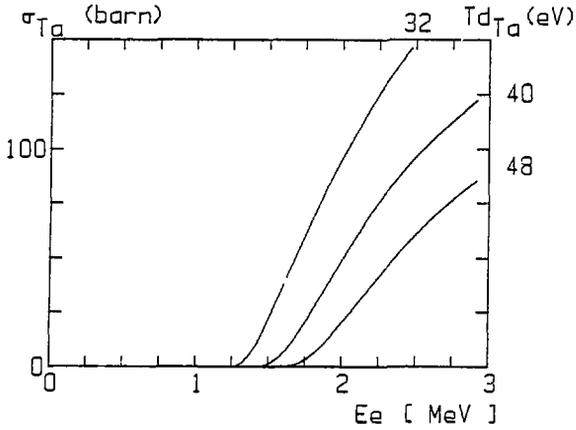


Figure 3.4 - Section efficace totale de déplacement du tantale dans un échantillon épais (100  $\mu$ m) de  $TaC_{0,99}$  placé dans l'accélérateur, pour  $Td_{Ta} = 32, 40, 48$  eV.

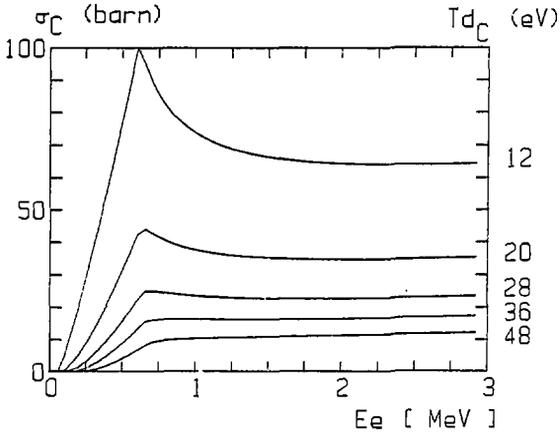


Figure 3.5 - Section efficace totale de déplacement du carbone dans un échantillon épais (100  $\mu$ m) de  $TaC_{0,99}$  placé dans l'accélérateur, pour  $Td_C = 12, 20, 28, 36$  et 48 eV.

Dans le cas qui nous intéresse ici, le faisceau d'électrons, ralenti et dispersé dans les milieux précédant l'échantillon (voir Annexes 3 et 4), l'est encore davantage dans l'échantillon, épais de 100  $\mu\text{m}$ . Des calculs ont déjà été développés qui prennent en compte ces effets / 3, 11 /. Cependant, dans le cas présent, nous avons dû développer un type de calcul prenant en compte le fait qu'aux basses énergies, les pertes d'énergie avant et dans l'échantillon sont telles que des défauts ne peuvent être créés que dans une partie seulement de l'échantillon. Le détail de ce calcul est exposé dans l'Annexe 5, qui utilise les résultats des Annexes 2, 3 et 4. Les courbes de sections efficaces totales de déplacement de  $\text{Ta}$  obtenues en considérant un échantillon épais de 100  $\mu\text{m}$  placé dans le cryostat de l'accélérateur, sont représentées sur les figures 3.4 et 3.5. On remarque immédiatement, particulièrement pour les courbes relatives au carbone, qu'elles sont très différentes des courbes de départ (figures 3.2 et 3.3). Cette allure, résultant uniquement de la dispersion du faisceau et de l'inhomogénéité de la concentration de défauts, est discutée au paragraphe 3.5.1.

3.2.3.2 - Energies seuil de déplacement et résistivités des défauts dans  $\text{TaC}_{0,99}$

Nous pouvons maintenant utiliser les résultats précédents pour interpréter la courbe de production expérimentale (figure 3.1) dans le cadre de l'équation (3.9) : puisqu'aucune des courbes des figures 3.4 et 3.5 ne permet de rendre compte de l'intégralité de la courbe de la figure 3.1, nous supposons que la partie basse énergie de cette courbe résulte uniquement du déplacement du carbone. Par ajustement des  $P_C \sigma_C^F \sigma_C^t$  pour plusieurs  $Td_C$ , nous déduisons (figure 3.6) :

$$\begin{aligned} Td_C &= 28 \pm 6 \text{ eV} \\ P_C \sigma_C^F &= 14 \pm 5 \mu\Omega \cdot \text{cm} / \% \text{ at.} \end{aligned}$$

La différence entre la courbe expérimentale à haute énergie et le taux d'endommagement théorique  $P_C \sigma_C^F \sigma_C^t$  pour une valeur moyenne de  $Td_C = 28 \text{ eV}$  est ensuite comparée au taux d'endommagement théorique du tantale  $P_{Ta} \sigma_{Ta}^F \sigma_{Ta}^t$  pour plusieurs  $Td_{Ta}$  (figure 3.7). Nous en déduisons :

$$\begin{aligned} Td_{Ta} &= 42 \pm 2 \text{ eV} \\ P_{Ta} \sigma_{Ta}^F &= 8,5 \pm 1,5 \mu\Omega \cdot \text{cm} / \% \text{ at.} \end{aligned}$$

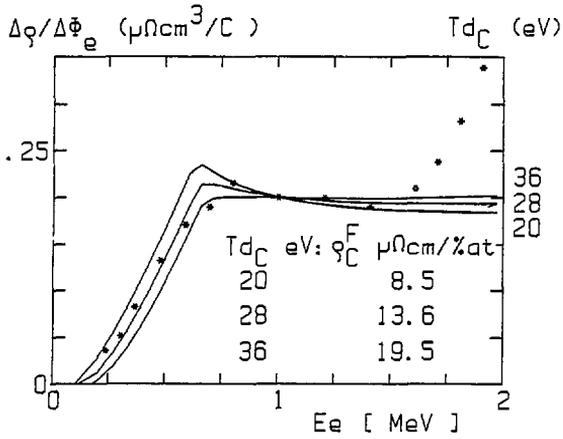


Figure 3.6 - Ajustement des  $\rho_C$   $\rho_C^F$   $\sigma_{dc}^t$  théoriques aux  $\Delta\rho/\Delta\Phi_e$  ( $E_e$ ) expérimentaux pour  $\text{TaC}_{0,99}$ .

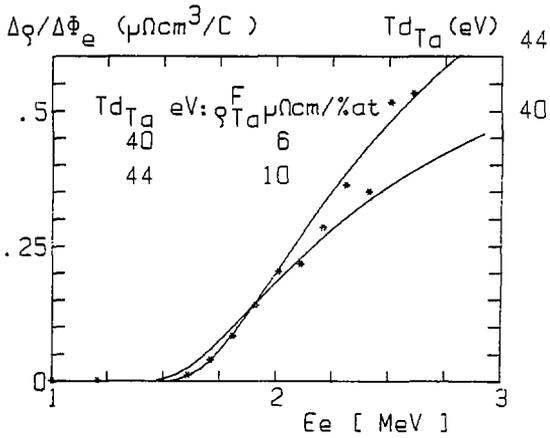


Figure 3.7 - Ajustement des  $\rho_{Ta}$   $\rho_{Ta}^F$   $\sigma_{dTa}^t$  théoriques aux  $\Delta\rho/\Delta\Phi_e$  ( $E_e$ ) -  $\rho_C$   $\rho_C^F$   $\sigma_{dc}^t$  pour  $Td_C = 28$  eV et  $\text{TaC}_{0,99}$ .

### 3.3 - COURBE DE PRODUCTION DANS $TaC_{0,80}$

#### 3.3.1 - Conditions expérimentales

Nous avons également déterminé la courbe de production de défauts d'irradiation  $\Delta\rho/\Delta\phi$  (E) pour un échantillon très sous-stoechiométrique  $TaC_{0,80}$ . En effet, Morillo et al. / 12 / ont observé un taux d'endommagement non nul dans un échantillon de  $TaC_{0,80}$  irradié avec des électrons de 0,75 MeV. Une simple application des résultats du paragraphe 3.2.3 conduit à supposer que cet endommagement résulte de la création de défauts carbone. Or, à partir de simples considérations de structure, on observe que dans  $TaC_{0,80}$ , chaque atome C a au moins une lacune en premier voisin. Il peut donc a priori sembler paradoxal de pouvoir créer des défauts dans un tel réseau. Il était donc important de mesurer la courbe d'endommagement de  $TaC_{0,80}$ ,  $\Delta\rho/\Delta\phi$  (E).

Un échantillon de  $TaC_{0,80}$  ( $T_C = 1,8$  K : cf. Chapitre 2) a été irradié à 21 K dans la gamme d'énergie 0,4-2,5 MeV. Les mesures de résistivité électrique, effectuées grâce à un double pont à détection synchrone (cf. Chapitre 2), ont permis de mesurer des accroissements de résistivité de l'ordre de 0,05  $\mu\Omega.cm$  avec une précision de l'ordre de 10 % pour une résistivité initiale de 139  $\mu\Omega.cm$ . Après chaque irradiation à basse énergie (c'est-à-dire en-dessous de la valeur de l'énergie seuil de déplacement du tantale déduite du paragraphe 3.2.3), l'échantillon a été recuit à 300 K pendant 30 mn pour recuire les défauts éventuellement créés (cf. Chapitre 5).

#### 3.3.2 - Résultats expérimentaux

La courbe  $\Delta\rho/\Delta\phi$  (E) obtenue est représentée sur la figure 3.8. Malgré le petit nombre de valeurs déterminées, nous pouvons observer un comportement très voisin de celui obtenu pour  $TaC_{0,99}$  (figure 3.1) : un premier seuil vers 0,3 MeV (énergies nominales de l'accélérateur), un plateau entre 0,75 et 1,5 MeV et une remontée rapide au-delà.

#### 3.3.3 - Interprétation : Energies seuil de déplacement et résistivité des défauts dans $TaC_{0,80}$

Les courbes de section efficace de déplacement de C et Ta ont été calculées pour  $TaC_{0,80}$  de la même manière que pour  $TaC_{0,99}$  (§ 3.3), en considérant le même modèle de déplacement, à savoir la création de défauts C et Ta indépendants. Ces courbes ayant été ajustées sur les résultats expérimentaux corrigés (figure 3.9), nous déduisons les paramètres suivants :

$Td_C = 28 \pm 6$ eV	;	$p_C \rho_C^F = 2 \pm 0,4$ $\mu\Omega.cm/\%$ at.
$Td_{Ta} = 32 \pm 2$ eV	;	$p_{Ta} \rho_{Ta}^F = 4 \pm 0,5$ $\mu\Omega.cm/\%$ at.

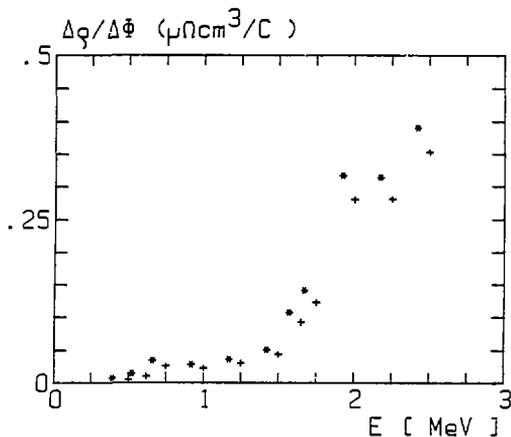


Figure 3.8 - Taux d'endommagement de résistivité électrique dans TaC<sub>0,80</sub>.

+ :  $\Delta\rho/\Delta\Phi_{CE} (E_a)$  ;  
 \* :  $\Delta\rho/\Delta\Phi_e (E_e)$ .

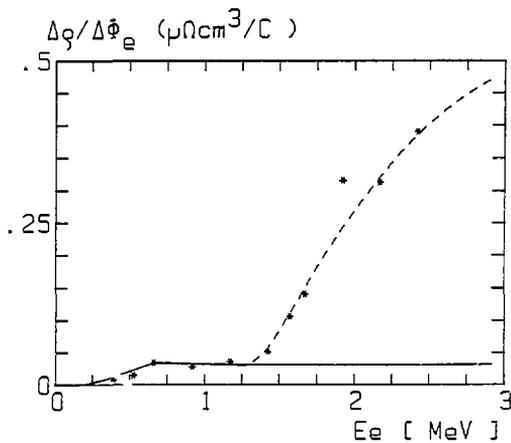


Figure 3.9 - Ajustement des  $\sigma_d^F \sigma_d^t$  théoriques aux  $\Delta\rho/\Delta\Phi_e (E_e)$  expérimentaux :

—  $\rho_C^F \sigma_{dC}^t$  avec  $Td_C = 28$  eV ;  $\rho_C^F = 2 \mu\Omega.cm/\% at.$   
 ----  $\rho_{Ta}^F \sigma_{dTa}^t + \rho_C^F \sigma_{dC}^t$  avec  $Td_{Ta} = 32$  eV ;  $\rho_{Ta}^F = 4 \mu\Omega.cm/\% at.$

Sur la figure 3.9, nous avons représenté les courbes théoriques :  $\rho_C \rho_C^F \sigma_{dc}^t$  et  $\rho_C \rho_C^F \sigma_{dc}^t + \rho_{Ta} \rho_{Ta}^F \sigma_{dTa}^t$  uniquement pour les valeurs moyennes des paramètres déduits ci-dessus.

### 3.4 - VOLUME DE RECOMBINAISON SPONTANÉE ET RECOMBINAISON ATHERMIQUE DES DÉFAUTS

#### CARBONE DANS $TAC_{0,99}$

##### 3.4.1 - Introduction

La résistivité apparente  $\rho_C \rho_C^F$  du défaut carbone déduite au paragraphe 3.2.3.2 ne prend pas en compte deux effets évoqués au cours du paragraphe 3.1.5, à savoir les recombinaisons spontanées et les recombinaisons induites par l'irradiation. Ces deux effets se traduisent par une diminution du taux de création de défauts  $dc/d\phi$ . Le second effet prend en compte la possibilité qu'un interstitiel d'une paire proche reçoive une impulsion telle qu'il soit déplacé dans le volume de recombinaison spontanée associé à la lacune de la paire (tout autre mécanisme faisant intervenir une lacune et un interstitiel quelconques requiert un grand nombre de déplacements de l'interstitiel et est donc très peu probable). Ce terme s'écrit donc / 7 / :

$$\frac{dc}{d\phi} (\text{induites}) = - \sigma_{Em} c \alpha \quad (3.11)$$

où :

$\sigma_{Em}$  : section efficace de transfert d'énergie à un interstitiel C, calculée pour l'énergie de migration  $E_m$  de l'interstitiel : si  $E_m$  est de l'ordre de 0,2 eV (cf. Chapitre 5), alors  $\sigma_{Em}$  est de l'ordre de 5 000 barns (cf. expression A2.7, Annexe 2) ;

$c$  : concentration de défauts d'irradiation ;

$\alpha$  : terme géométrique contenant la proportion de paires proches, la fraction d'angle solide dans laquelle l'impulsion doit être transmise à l'interstitiel pour qu'il soit déplacé dans le volume de recombinaison spontanée, et tous les paramètres influant sur ce processus / 7 / :  $\alpha$  est très inférieur à 1.

L'effet des recombinaisons spontanées, c'est-à-dire la prise en compte de la possibilité de créer un interstitiel dans le volume  $v_o$  de recombinaison spontanée d'une lacune quelconque (lacune d'irradiation ou de structure) est, quant à lui, détaillé en Annexe 6. Dans la limite des faibles concentrations de défauts d'irradiation, nous obtenons l'expression du taux de création de défauts :

$$\frac{dc}{d\phi} = \sigma_{dc}^t e^{-vc_o} \left[ 1 - (1+e^{vc_o}) vc + \left( \frac{1+e^{vc_o}}{2} \right) v^2 c^2 \right] - \sigma_{Em} \alpha c \quad (3.12)$$

où :

$\sigma_{dC}^{it}$  : section efficace totale de création de défauts C (cf. Annexe 5) ;

$c_o$  : concentration atomique de lacunes de structure ;

$v$  : volume de recombinaison spontanée, en volumes molaires ;

$\phi$  : flux, en électrons par unité de section efficace.

Nous déduisons de l'expression (3.12) que l'effet des recombinaisons spontanées se traduit, d'une part, par une courbure de la courbe de création de défauts  $c(\phi)$ , mais aussi, d'autre part, par une diminution du taux d'endommagement initial (terme  $e^{-vc_o}$ ). C'est l'importance de ces effets que nous cherchons à évaluer ci-dessous.

### 3.4.2 - Résultats expérimentaux

Nous avons irradié un échantillon TaC<sub>0,99</sub> ( $\rho_{20 K} = 5 \mu\Omega.cm$  ;  $T_c = 9,8 K$  ;  $\rho_{300 K}/\rho_{20 K} = 4$ ) à 1,25 MeV à 20 K avec une forte dose ( $\phi_{CE} \sim 8 C/cm^2$ ). La résistivité de l'échantillon a été déterminée grâce à une double détection synchrone, assurant une précision relative de l'ordre de  $10^{-5}$  (cf. Chapitre 2, § 2.5.1). La détermination du flux électronique, par intégration du courant reçu par la cage de Faraday située derrière l'échantillon, est, quant à elle, d'une précision de l'ordre de 1 %, et limite donc seule en pratique la précision des résultats.

La courbe d'endommagement de résistivité électrique en fonction de la dose rapportée à l'échantillon (cf. Annexe 4)  $\rho(\phi_{ech.})$  est représentée sur la figure 3.10. En superposition est représenté un ajustement polynomial du 3ème degré de la courbe  $\rho(\phi_{ech.})$ , qui sera utilisé par la suite à la place de la courbe expérimentale dans le but de simplifier le traitement (l'écart quadratique moyen de l'ajustement est inférieur à  $10^{-5}$ , c'est-à-dire négligeable devant la précision sur la dose). Sur la figure 3.11 nous avons représenté la variation de l'endommagement de résistivité avec la dose  $d\rho/d\phi_{ech.}$  en fonction de la variation de résistivité  $\Delta\rho$ , déduites de l'ajustement polynomial de  $\Delta\rho(\phi_{ech.})$ .

### 3.4.3 - Interprétation

L'expression (3.12) peut s'ajuster sur la courbe  $d\Delta\rho/d\phi$  ( $\Delta\rho$ ) de la figure 3.11 en remarquant que  $c = \Delta\rho/(100 \rho_C^F)$  et  $\phi = \psi e$  où  $\rho_C^F$  est la résistivité spécifique du défaut C (en  $\mu\Omega.cm/\%$  at.) et  $e$  la charge de l'électron (nous considérons  $\rho_C^F$  et non  $\rho_C^F e$  car à 1,25 MeV,  $\rho_C = 1$  (cf. § 3.5.2)).

L'expression (3.12) devient donc :

$$\frac{d\Delta\rho}{d\phi} = \frac{\sigma_{dC}^{it} \rho_C^F e^{-vc_o}}{1600} \left[ 1 - (1 + e^{vc_o}) \frac{v \Delta\rho}{100 \rho_C^F} + \left( \frac{1 + e^{vc_o}}{2} \right) \frac{v^2 \Delta\rho^2}{10^4 \rho_C^F{}^2} \right] - \frac{\sigma_{Em} \alpha \Delta\rho}{1,6 \cdot 10^5}$$

(3.13)

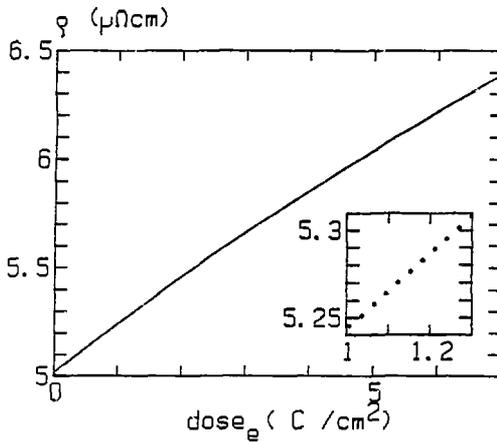


Figure 3.10 - Endommagement de la résistivité électrique sous irradiation aux électrons de 1,25 MeV à 20 K de  $\text{TiC}$  presque stoechiométrique :  
 .... points expérimentaux ;  
 — ajustement polynomial de degré 3.

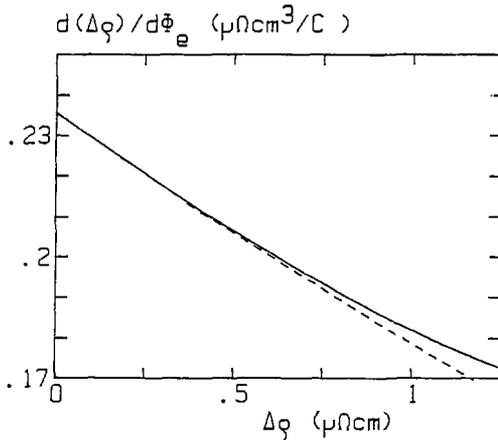


Figure 3.11 - Taux d'endommagement de la résistivité électrique  $d(\Delta\rho)/d\Phi_{ech}$ , en fonction de l'endommagement de résistivité  $\Delta\rho$  :  
 — déduit de l'ajustement polynomial de degré 3 de la figure 3.10 ;  
 ---- ajustement par l'expression (3.13).

Il n'est pas possible de déterminer simultanément l'ensemble des paramètres  $\sigma_{dC}^{it}$ ,  $\rho_C^F$ ,  $v$ ,  $c_0$  et  $\alpha \sigma_{Em}$  de cette expression. Leurs variations possibles sont représentées sur la figure 3.12, en fonction de  $c_0$ , concentration de lacunes de carbone de structure, et pour des valeurs possibles de  $\sigma_{dC}^{it}$  déterminées à partir des valeurs de  $T_{dC}$  obtenues au paragraphe 3.2.3.2. Les valeurs obtenues pour  $\sigma_{dC}^{it} = 25$  barn sont résumées sur le Tableau 3.1. Nous y avons également inclus la résistivité initiale de l'échantillon due aux lacunes de structure,  $\rho_{éch.}^a$ , en supposant que la résistivité de la paire de Frenkel  $\rho_C^F$  se décompose pour moitié en la résistivité de la lacune et pour moitié en la résistivité de l'interstitiel.

TABLEAU 3.1 - Volume de recombinaison spontanée dans Ta C.

$c_0$  : concentration de lacunes C de structure ;  $\rho_C^F$  : résistivité de la paire de Frenkel C ;  $\rho_C^a$  : résistivité estimée de la lacune C ;  $v$  : volume de recombinaison spontanée du défaut C ;  $\alpha \sigma_{Em}$  : section efficace de recombinaison athermique ;  $\rho_{éch.}^a$  : résistivité initiale de l'échantillon attribuée aux lacunes C.

$c_0$ $\times 10^3$	$\rho_C^F$ $\mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$	$\rho_C^a = \rho_C^F/2$ $\mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$	$v$ vol.moléc.	$\alpha \sigma_{Em}$ barn	$\rho_{éch.}^a$ $\mu\Omega.cm$
0	15,1	7,6	162	1 630	0
0,5	16,4	8,2	172	1 450	0,4
1	18,1	9,1	185	1 230	0,9
1,5	20,4	10,2	202	950	1,5
2	23,6	11,8	223	560	2,4
2,5	28,5	14,3	254	0	3,6

L'ajustement obtenu avec un ensemble quelconque de ces paramètres est représenté sur la figure 3.11 (trait interrompu). Nous remarquons que l'accord n'est bon que pour le début de la courbe, soit pour  $\Delta\rho$  inférieur à 0,5  $\mu\Omega.cm$ , ou, considérant les valeurs de  $\rho_C^F$  déduites, pour une concentration de défauts d'irradiation inférieure à  $1,5 \cdot 10^{-4}$ .

#### 3.4.4 - Discussion : Résistivité et concentration des lacunes de structure

Au cours du Chapitre 2, nous avons déduit une valeur de la résistivité des lacunes de carbone  $\rho_C^a$  dans  $TaC_{1-x}$  apparemment constante dans la plage  $TaC_{0,99}$ - $TaC_{0,80}$  :  $\rho_C^a \approx 6 \pm 1 \mu\Omega.cm/\%$ . La résistivité initiale  $\rho_0$  de l'échantillon irradié précédemment (5  $\mu\Omega.cm$ ) conduit donc à une composition de l'ordre de 0,99, en contradiction avec les valeurs de  $c_0$  déduites ci-dessus ( $c_0 \leq 2,5 \cdot 10^{-4}$ ). Ceci implique donc que pour les échantillons sous-stoechiométriques ( $c_0 > 5 \cdot 10^{-2}$ ), les interactions entre lacunes sont telles que leur résistivité apparente est fortement diminuée, comparée aux échantillons presque stoechiométriques.

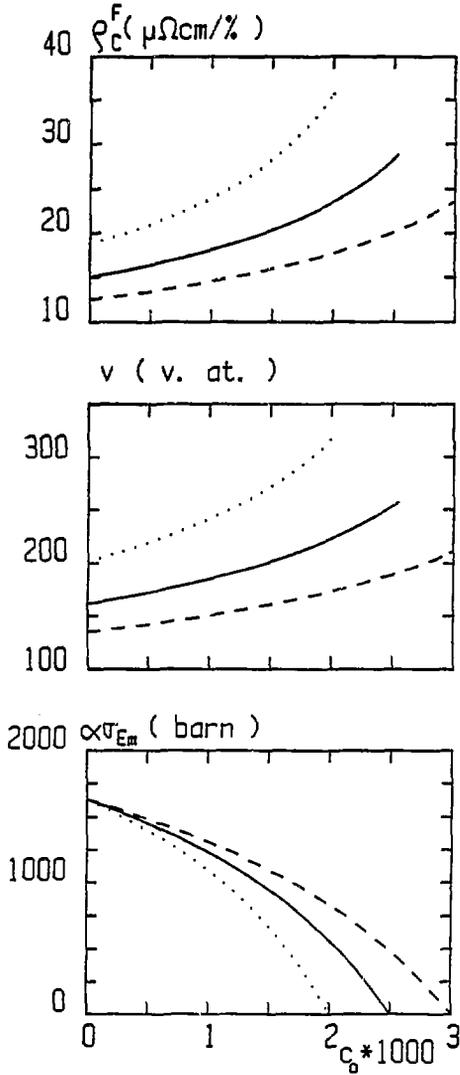


Figure 3.12 -  $\rho_C^F$ ,  $v$  et  $\alpha\sigma_{Em}$  déduits de l'ajustement de l'expression (3.13) pour :

- ....  $\sigma_{dc}^{it} = 20$  barn ;
- $\sigma_{dc}^{it} = 25$  barn ;
- $\sigma_{dc}^{it} = 30$  barn.

Nous pouvons cependant estimer la valeur de la résistivité de la lacune de carbone dans les échantillons presque stoechiométriques avec  $\rho_C^3 = \rho_C^F/2$ . La résistivité initiale de l'échantillon doit provenir principalement des lacunes de structure et des impuretés résultant de la fabrication du carbure et des matériaux de départ. Celles-ci (cf. Chapitre 2, § 2) sont en faible concentration (de l'ordre de  $0,2 \cdot 10^{-3}$  pour l'ensemble des impuretés métalliques et  $10^{-3}$  pour l'ensemble des impuretés non métalliques (H, O, N). Elles ne peuvent donc que faiblement intervenir sur la résistivité de l'échantillon. Les lacunes C représentent donc effectivement la plus grande partie de la résistivité initiale. Pour obtenir la valeur de  $\rho_0 = 5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , il faut donc considérer les valeurs extrêmes des coefficients déduits précédemment et nous déduisons :

$$\left\{ \begin{array}{l} c_0 \simeq 2,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \\ \rho_C^F \simeq 30 \pm 5 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\% \text{ at.} \\ \rho_C \simeq \rho_C^F/2 \simeq \rho_0/c_0 \simeq 15 \pm 3 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\% \text{ at.} \\ v \simeq 250 \pm 50 \text{ vol. moléc.} \\ \alpha \sigma_{Em} < 250 \text{ barn} \end{array} \right.$$

La résistivité de l'interstitiel C peut alors être estimée par :

$$\rho_C^i \simeq \rho_C^0 \simeq \rho_C^F / 2 \simeq 15 \pm 3 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\% \text{ at.}$$

Nous obtenons en conséquence que l'influence des recombinaisons induites par l'irradiation sur le taux de production de défauts est négligeable. Quant aux recombinaisons spontanées, elles ont pour effet de doubler la valeur de  $\rho_C^F$  déduite au paragraphe 3.2.3.2, à cause du terme  $e^{-vC_0}$ . Le volume  $v$  de recombinaison spontanée est trouvée du même ordre de grandeur que dans les métaux purs.

### 3,5 - DISCUSSION

#### 3.5.1 - Courbes de section efficace de déplacement du carbone

La prise en compte des effets de dispersion du faisceau en amont et dans l'échantillon, et des pertes d'énergie correspondantes, conduit à l'obtention de courbes de sections efficaces pour le carbone d'allure très différente des courbes de sections efficaces de Mott (figure 3.2). Cet aspect des courbes résulte de la compétition de deux effets :

A basse énergie, la dispersion et les pertes d'énergie des électrons sont si élevées que ces électrons ne peuvent créer des défauts que dans les premières "tranches" de l'échantillon. Bien qu'à ces conditions de dispersion, le rapport  $\Delta p^1/\Delta t$  du parcours effectif par tranche à l'épaisseur des tranches soit supérieur à 3, la section efficace totale reste très faible. Au fur et à mesure

de l'augmentation d'énergie, l'épaisseur d'échantillon contenant des défauts croît, et bien que les  $\Delta p^1/\Delta t$  décroissent, la section efficace totale croît, et ce jusqu'à ce que tout l'échantillon contienne des défauts, c'est-à-dire vers 0,7 MeV.

Pour les plus hautes énergies, dans la mesure où la section efficace de Mott pour le carbone est pratiquement constante ou légèrement croissante, c'est la décroissance du rapport  $\Delta p^1/\Delta t$  qui prime. La section efficace résultante est alors pratiquement plate, et même décroissante pour les faibles seuils d'énergie de déplacement.

Ceci est illustré sur la figure 3.13, où les sections efficaces du carbone sont calculées pour des épaisseurs croissantes d'échantillon et les conditions de dispersion du faisceau expérimentales et comparées à la section efficace de Mott pour le même seuil,  $Td_C$ .

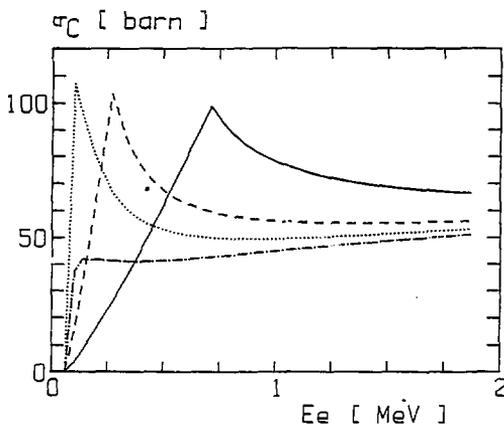


Figure 3.13 - Variation de la section efficace totale de déplacement du carbone dans  $TaC_{0,99}$  en fonction de l'épaisseur  $e$  de l'échantillon, avec  $Td_C = 28$  eV :

- section efficace totale théorique de Mc Kinley-Feshbach ;
- ..... section efficace totale calculée pour  $e = 4 \mu m$  ;
- section efficace totale calculée pour  $e = 32 \mu m$  ;
- section efficace totale calculée pour  $e = 125 \mu m$ .

### 3.5.2 - Seuils et résistivités des défauts dans $TaC_{0,99}$

Les valeurs déduites au paragraphe 3.2 pour les énergies seuil de déplacement et les résistivités spécifiques apparentes  $\rho^F$  des défauts C et Ta recourent des significations différentes.

Dans le cas du carbone, la gamme d'énergie couverte (de 0,25 à 1,4 MeV à l'entrée de l'échantillon) correspond à des transferts d'énergie de  $2 Td_C$  à

20  $Td_C$  pour  $Td_C = 28$  eV. Ceci correspond au premier cas décrit au paragraphe 3.1.1, pour lequel  $p = 1$ . Nous pouvons donc écrire, à partir des résultats des paragraphes 3.2 et 3.4 :

$$Td_C = 28 \pm 6 \text{ eV} : \text{énergie seuil de déplacement moyenne de C dans TaC}_{0,99}$$
$$\rho_C^F = 30 \pm 5 \mu\Omega.cm/\% : \text{résistivité spécifique moyenne de la paire de Frenkel C dans TaC}_{0,99}$$

Dans le cas du tantale, la gamme d'énergie étudiée (de 1,4 à 2,6 MeV) correspond, pour un seuil moyen de 42 eV, à des transferts d'énergie de  $Td_{Ta}$  à  $2,5 Td_{Ta}$ . Dans cette plage d'énergie, les défauts ne sont créés que si les atomes reçoivent une impulsion dans les directions de plus faciles déplacements autorisées par la structure cristalline du composé. Donc, d'une part, les valeurs obtenues sont minimales et, d'autre part, la probabilité de déplacement du tantale est inférieure à 1 (cf. § 3.1.1, 2ème cas).

Il s'en suit que la valeur de la résistivité du défaut tantale est supérieure au  $p_{Ta} \rho_{Ta}^F$  déduit ici : en admettant une probabilité de déplacement plus réaliste de l'ordre de 0,5 dans cette gamme d'énergie (dans le cas du tantale pur, cette probabilité varie de 0,3 à 0,5 dans la gamme  $Td-3 Td / 11 /$ ), nous déduisons une valeur de la résistivité du défaut tantale  $\rho_{Ta}^F$  de l'ordre de  $17 \mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$ , très proche de celle dans le tantale pur ( $\rho_{Ta}^F$  dans Ta =  $17 \pm 3 \mu\Omega.cm/\% / 13 /$ ). Cependant, cette valeur de la probabilité de déplacement  $p_{Ta} = 0,5$  est sans doute surévaluée car il semble étonnant que la paire de Frenkel carbone soit deux fois plus résistive que la paire de Frenkel tantale.

La valeur élevée du seuil de déplacement du tantale ( $Td_{Ta}$  minimum  $\approx 42$  eV) peut être rattachée à la structure du composé, qui implique des liaisons atomiques covalentes très fortes. Cette valeur du seuil est ainsi beaucoup plus élevée que, par exemple, dans le tantale pur ( $Td_{Ta}$  minimum dans Ta  $\approx 32$  eV / 13, 14 /), qui est cependant également fortement réfractaire. La valeur de l'énergie seuil minimale du carbone, inférieure à l'énergie moyenne déterminée ici ( $Td_C$  moyen  $\approx 28$  eV), est donc très inférieure à celle du tantale. Il est donc beaucoup plus facile de déplacer le carbone que le tantale ; ceci se comprend aisément de par la petite taille du carbone.

### 3.5.3 - Seuils de création et résistivité des défauts dans TaC<sub>0,80</sub>

Avant de discuter ces résultats, rappelons que le composé TaC<sub>0,80</sub> a une composition proche de celles de la surstructure Ta<sub>6</sub>C<sub>5</sub> (TaC<sub>0,83</sub>) et de la structure Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub> (TaC<sub>0,75</sub>). Il présente donc probablement un ordre à courte distance. L'irradiation et les recuits ultérieurs peuvent alors induire des modifications des paramètres d'ordre à courte distance par déplacement d'atomes de carbone. Cette hypothèse peut s'appuyer sur le fait que dans TaC<sub>0,80</sub> existent de nombreuses

dislocations dissociées fautées / 15 /. Ces défauts d'empilement correspondent localement à une transition de la structure cfc (à laquelle appartiennent TaC et Ta<sub>2</sub>C<sub>5</sub>) vers une structure hc (à laquelle appartiennent Ta<sub>2</sub>C et Ta<sub>4</sub>C<sub>3</sub>).

Cependant, l'incrément de résistivité dû à l'irradiation  $\Delta\rho_{irr}$ , ne peut pas résulter simplement d'une modification de ces paramètres d'ordre car ce  $\Delta\rho_{irr}$ , se recuit à des températures très inférieures aux températures de migration des lacunes de carbone (cf. Chapitres 5, § 5.1.3). D'autre part, ce  $\Delta\rho_{irr}$ , ne peut pas non plus s'interpréter comme dû à un réarrangement de lacunes C : l'énergie de migration de ces lacunes étant de l'ordre de 4 eV, il devrait alors exister un seuil de déplacement vers 4 eV, qui n'est manifestement pas observé. Il est donc nécessaire de supposer la création d'un défaut du type paire lacune-défaut de type interstitiel.

La concentration de lacunes dans TaC<sub>0,80</sub> est telle que le taux d'endommagement, proportionnel à  $e^{-vC_0}$ , devrait être nul ( $e^{-vC_0} \sim 10^{-10}$ ). Or celui-ci n'est que dix fois plus faible que dans TaC<sub>0,997</sub>. Il en résulte que le volume de recombinaison spontanée  $v$  associé à ce défaut est considérablement plus petit que dans TaC<sub>0,80</sub> que dans TaC<sub>0,997</sub>. Une estimation de  $v$  peut être faite en utilisant l'expression (3.13). Avec  $\rho_C^F = 12 \mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$  (c'est-à-dire  $2 \rho_C$ , avec  $\rho_C = 6 \mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$  pour TaC<sub>0,80</sub>) et  $E_C = 1$  (à 1 MeV, la probabilité de création de défauts C est de 1 : cf. § 3.1.1), nous obtenons  $v \sim 9$  volumes moléculaires, ce qui est très inférieur au  $v$  déterminé pour TaC<sub>0,997</sub>. Compte tenu du fait que les lacunes C doivent être partiellement groupées en bi- ou tri-lacunes, il est alors possible que des fractions du cristal ne soient pas couvertes par les  $v$ , ceci permettant la création d'interstitiels stables.

La valeur du seuil d'énergie de déplacement du carbone dans TaC<sub>0,80</sub> est du même ordre de grandeur que dans TaC<sub>0,997</sub>. Ceci peut s'interpréter en considérant la structure de TaC : dans toute cette gamme de composition, TaC<sub>1-x</sub> est cfc. Un atome C, pour être déplacé, doit donc traverser les mêmes fenêtres, constituées par les premiers voisins Ta et rompre les mêmes liaisons.

La valeur de l'énergie seuil de déplacement du tantale que nous déduisons est quant à elle beaucoup plus faible que dans TaC<sub>0,997</sub> pour se rapprocher de celle déterminée dans le tantale pur. Dans la mesure où un seuil à 42 eV n'est pas visible (ceci se traduirait par un écart entre les points expérimentaux et la courbe théorique à partir de 1,6 MeV), une telle valeur correspond à un amollissement des liaisons du métal plutôt qu'à l'ouverture de nouvelles fenêtres de plus facile déplacement induite par le grand nombre de lacunes de carbone.

La résistivité  $\rho_{Ta}^F$  est plus faible dans TaC<sub>0,80</sub> ( $\rho_{Ta}^F \sim 4 \mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$ ) que dans TaC<sub>0,997</sub> ( $\rho_{Ta}^F \sim 8 \mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$ ). Il n'est cependant pas possible d'attribuer cette diminution à  $\rho_{Ta}^F$  ou à  $\rho_{Ta}^F$ . Il est de plus possible que dans TaC<sub>0,80</sub>, une partie des défauts tantale soient instables à la température de l'irradiation, leur recombinaison immédiate entraînant une baisse du taux apparent de création de défauts.

### 3.6 - CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié la courbe de production de défauts dans  $TaC_{0,997}$  et  $TaC_{0,80}$ . Nous avons ainsi pu mettre en évidence que l'irradiation aux électrons dans ces composés induit deux types de défauts, que nous attribuons respectivement au carbone et au tantale. Nous avons ainsi déduit les énergies seuil de déplacement  $T_d$  et les résistivités spécifiques apparentes  $\rho\rho_p$  de ces défauts :

- \*  $TaC_{0,99}$  :  $T_{dC}$  moyen =  $28 \pm 6$  eV ;  $\rho_C^F = 30 \pm 5 \mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$   
 $T_{d_{Ta}}$  minimum =  $42 \pm 2$  eV ;  $\rho_{Ta}^F = 8,5 \pm 1,5 \mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$
- \*  $TaC_{0,80}$  :  $T_{dC}$  moyen =  $28 \pm 6$  eV ;  $\rho_C^F = 2 \pm 0,4 \mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$   
 $T_{d_{Ta}}$  minimum =  $32 \pm 2$  eV ;  $\rho_{Ta}^F = 4 \pm 0,5 \mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$

La possibilité d'une telle séparation des défauts attribués à chaque composant d'un matériau binaire a déjà été mise en évidence dans des composés tels que  $Cu_3Au$  / 16 /,  $Mb_3Ge$ ,  $V_3Si$  / 17 / ou les semi-conducteurs / 18 /. A partir de ce résultat, il sera possible de caractériser les défauts C et Ta en fonction de différentes conditions d'irradiation et de composition des échantillons.

A partir de la courbe d'endommagement de la résistivité électrique d'un échantillon presque stoechiométrique, nous avons pu également déterminer le volume de recombinaison spontanée  $v$  de la lacune C, la section efficace de recombinaison athermique  $\alpha\sigma_{Em}^c$  et les résistivités spécifiques de la lacune et de l'interstitiel de carbone  $\rho_C^d$  et  $\rho_C^i$  pour cet échantillon :

$$v \simeq 250 \pm 50 \text{ volumes moléculaires}$$

$$\alpha\sigma_{Em}^c \leq 250 \text{ barn}$$

$$c_o \simeq 2,5 \pm 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ lacunes C}$$

$$\rho_C^d \simeq \rho_C^i \simeq 15 \pm 3 \mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$$

Des résultats précédents, il ressort que - de façon assez surprenante -, il est possible de créer des défauts d'irradiation de type carbone dans un échantillon fortement lacunaire  $TaC_{0,80}$ . En fait, il apparaît que le volume de recombinaison spontanée  $v$  des défauts carbone décroît fortement quand on s'écarte de la stoechiométrie. Une estimation dans  $TaC_{0,80}$  conduit à une valeur de l'ordre de 9 volumes moléculaires qui, compte tenu de l'existence de petits amas de lacunes, laisse la possibilité de création de défauts de type interstitiels stables.

Enfin, la résistivité de la lacune de carbone est de l'ordre de  $15 \mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$  pour les échantillons presque stoechiométriques et décroît rapidement pour atteindre une valeur constante de  $6 \mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$  dans la plage de compositions  $TaC_{0,92}$  -  $TaC_{0,80}$ .

### 3.7 - BIBLIOGRAPHIE

- / 1 / Point defects in solids, Eds. J.H. CRAWFORD Jr., L.M. SLIKFIN,  
Plenum Press, NY and London (1975).
- / 2 / P. VAJDA  
Rev. Mod. Phys. 49, 481 (1977).
- / 3 / P.G. LUCASSON, R.M. WALKER  
Phys. Rev. 127,2, 485 (1962).
- / 4 / G.H. KINCHIN, R.S. PEASE  
Rep. Prog. Phys. 18, 1 (1955).
- / 5 / M.T. ROBINSON  
Phil. Mag. 12, 741 (1965).  
Phil. Mag. 17, 639 (1969).  
P. SIGMUND  
Rad. Effects 1, 15 (1969).
- / 6 / A. SOSIN  
Phys. Rev. 126, 1698 (1962).
- / 7 / Vacancies and Interstitials in Metals  
North Holland Publ. Co.. (1970).
- / 8 / O.S. OEN  
ORNL-R-4897 (1973).
- / 9 / D. LESUEUR  
Phil. Mag. A44, 905 (1981).
- / 10 / D. LESUEUR, J. MORILLO, H. MUTKA, A. AUDOUARD, J.C. JOUSSET  
Rad. Effects 77, 125 (1983).
- / 11 / M. BIGET  
Thèse 3ème Cycle, Orsay (France) (1978).
- / 12 / J. MORILLO, C.H. de NOVION, J. DURAL  
Proc. Int. Conf. on Sci. Hard Materials, Jackson (Wyoming)  
Plenum Publ. Corp. (1983).
- / 13 / P. JUNE, W. SCHILLING  
Phys. Rev. B 5,6, 2046 (1972).
- / 14 / G. YOUNGBLOOD, S. MYHRA, J.W. DE FORD  
Phys. Rev. 188, 1101 (1969).
- / 15 / J.L. MARTIN  
Thèse d'Université, Paris Nord (1972).
- / 16 / A. ALAMO  
Thèse d'Etat, Orsay (France) (1983).

- / 17 / F. RULLIER-ALBENQUE  
Rapport CEA-R 5291 (1984).
- / 18 / Point defects in solids, vol. 2 : Semiconductors and molecular crystals.  
J.H. CRAWFORD, Jr. and L.M. SLIFKIN,  
Plenum Press, N.Y. and London (1975).

## CHAPITRE 4

### RECUIT ISOCHRONE DES DEFAUTS C ET Ta DANS TaC PRESQUE STOECHIOMETRIQUE

Des résultats précédents (Chapitre 3), nous avons déduit que l'irradiation du carbure de tantale induit deux types de défauts, attribués respectivement au déplacement du carbone et du tantale. Nous allons au cours de ce chapitre en apporter une confirmation supplémentaire en établissant les caractéristiques de recuit de ces défauts par des recuits isochrones, et établir ainsi que les processus de recombinaison des défauts C et Ta sont, en première approximation, indépendants.

#### 4.1 - PRINCIPE

##### 4.1.1 - Les recuits isochrones / 1 /

Les défauts primaires résultant de l'irradiation sont métastables : à chaque espèce ou configuration de défaut va correspondre un mécanisme de migration ou de recombinaison particulier, chacun caractérisé par une énergie d'activation. Si donc on porte un échantillon irradié à basse température - et contenant des défauts élémentaires - à des températures croissantes, les différents processus de recombinaison de ces défauts seront successivement activés (dans les métaux purs : recombinaison de paires proches, migration de l'interstitiel, dissociation d'amas, migration de la lacune, ...). La mesure d'une propriété physique caractéristique du matériau (paramètre cristallin, frottement intérieur, résistivité électrique, ...) permettra de déterminer les plages de température auxquelles chaque processus est activé.

Pratiquement, la procédure d'un recuit isochrone est la suivante : l'échantillon est porté pendant des durées constantes  $\Delta t$  à des températures régulièrement croissantes (figure 4.1.a). La propriété physique (ici la résistivité électrique) est mesurée après chaque pas à basse température (21 K) pour s'abstraire des variations de résistivité de l'échantillon (et éventuellement des défauts) avec la température. A chaque diminution de l'incrément de résistivité dû à l'irradiation  $\Delta \rho_{irr}$ , correspond alors l'activation d'un processus de recombinaison des défauts pour la plage de températures considérée.

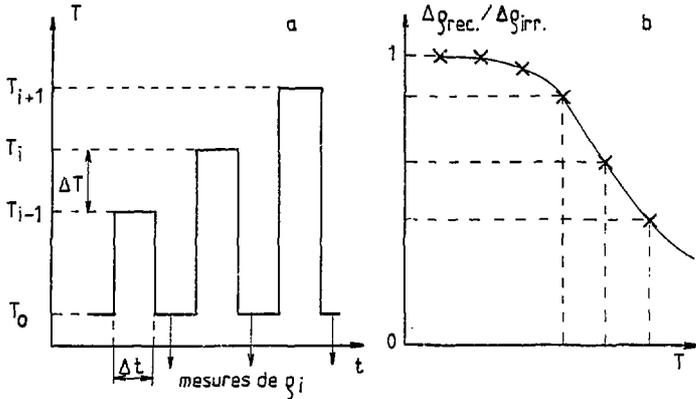


Figure 4.1 - Principe du recuit isochrone :  $\Delta\rho_{irr.} = \rho_{irr.} - \rho_0$   
 et  $\Delta\rho_{rec.} = \rho_{rec.}(T) - \rho_0$ .

4.1.2 - Principe des recuits isochrones dans  $TaC_{0,99}$

Nous avons comparé les courbes de recuit isochrone de deux échantillons de TaC du même lot / 2 /, l'un irradié aux électrons de 2,5 MeV / 3 /, l'autre irradié aux électrons de 0,9 MeV. Dans ces conditions, et compte tenu des résultats du chapitre précédent, la courbe de recuit isochrone du second échantillon ne présente que les stades de recuit associés aux défauts C puisque l'énergie d'irradiation est inférieure au seuil de déplacement du tantale, tandis que la courbe de recuit du premier échantillon présente à la fois les stades de recuit des deux types de défauts. Il est donc nécessaire d'extraire la partie "carbone" de la courbe de recuit à 2,5 MeV pour obtenir la courbe de recuit des défauts tantale.

Pour cela, nous avons supposé que les défauts carbone et tantale se recuisent indépendamment, et que la nature des défauts C - et donc les caractéristiques des stades de recuit associés à leur recombinaison (amplitude, forme, température) - ne dépend pas de l'énergie d'irradiation dans la gamme considérée, c'est-à-dire 0,9-2,5 MeV (ceci sera discuté au cours du Chapitre 5).

Nous avons de plus irradié l'échantillon à 0,9 MeV avec une dose telle que la concentration de défauts carbone soit du même ordre de grandeur que celle obtenue après l'irradiation à 2,5 MeV, ce, pour éviter des effets dus à la concentration. La concentration de défauts carbone créés à une énergie  $E_e$  est donnée par :

$$c_C = \sigma_C^t(E_e) \Delta\phi_{CE} R(E) \quad (4.1)$$

où :

$\sigma_C^t$  : section efficace totale de création de défauts C (§ 3, Chapitre 3) (les sections efficaces de création de défauts C considérées ici contiennent implicitement le terme  $e^{-\nu C_0}$  de recombinaisons spontanées).

$\Delta\phi_{CE}$  : flux électronique déterminé sur la cage escamotable (§ 2, Chapitre 2).

R : rapport du flux réel sur l'échantillon à  $\Delta\phi_{CE}$  (A.4).

L'imposition de l'égalité des concentrations de défauts C à toute énergie conduit à :

$$\Delta\phi_{CE} (0,9 \text{ MeV}) = \frac{\sigma_C^t (2,5 \text{ MeV})}{\sigma_C^t (0,9 \text{ MeV})} \cdot \frac{R (2,5 \text{ MeV})}{R (0,9 \text{ MeV})} \Delta\phi_{CE} (2,5 \text{ MeV}) \quad (4.2.a)$$

En supposant un seuil de déplacement du carbone de 28 eV (valeur moyenne déduite au Chapitre 3), nous obtenons :

$$\Delta\phi_{CE} (0,9 \text{ MeV}) \simeq 1,2 \Delta\phi_{CE} (2,5 \text{ MeV}) \quad (4.2.b)$$

Au Chapitre 3, nous avons déterminé la valeur de l'accroissement de résistivité d'un échantillon de TaC en fonction de l'énergie d'irradiation :

$$\begin{aligned} \Delta\rho (E_e) &= \left[ \rho_C \rho_C^F \sigma_{dC}^t (E_e) + \rho_{Ta} \rho_{Ta}^F \sigma_{dTa}^t (E_e) \right] \Delta\phi_{CE} \cdot R(E) \quad (4.3) \\ &= \Delta\rho_C (E_e) + \Delta\rho_{Ta} (E_e) \\ &= \rho_C^F c_C (E_e) + \rho_{Ta}^F c_{Ta} (E_e) \end{aligned}$$

où  $\rho^F$  est la résistivité spécifique moyenne d'un défaut C ou Ta.

Compte tenu de la condition d'égalité des concentrations des défauts C aux deux énergies (équation (4.2.b)), nous en déduisons :

$$\Delta\rho_{Ta} (2,5 \text{ MeV}) = \Delta\rho (2,5 \text{ MeV}) - \Delta\rho (0,9 \text{ MeV}) \quad (4.4)$$

Ceci exprime simplement la part de l'accroissement de résistivité suite à une irradiation à 2,5 MeV due aux seuls défauts tantale, en fonction des accroissements totaux de résistivité suite aux irradiations à 0,9 et 2,5 MeV. Puisque nous avons supposé que les défauts C et Ta se recuisent indépendamment, cette quantité calculée pour chaque température T lors des recuits isochrones représente l'accroissement résiduel de résistivité dû aux seuls défauts Ta non encore recuits à la température T, c'est-à-dire la courbe de recuit isochrone des défauts tantale :

$$\Delta\rho_{Ta} (T) = \Delta\rho (2,5 \text{ MeV} ; T) - \Delta\rho (0,9 \text{ MeV} ; T) \quad (4.5.a)$$

$\Delta\rho (2,5 \text{ MeV} ; T)$  représente alors la courbe de recuit isochrone après irradiation à 2,5 MeV ;  $\Delta\rho (0,9 \text{ MeV} ; T)$  représente la courbe de recuit isochrone après irradiation à 0,9 MeV, et également la courbe de recuit isochrone des défauts carbone :

$$\Delta\rho_C (T) = \Delta\rho (0,9 \text{ MeV} ; T) \quad (4.5.b)$$

#### 4.2 - MÉTHODE

Un échantillon de TaC ( $\rho_{20\text{ K}} = 6\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) a été irradié à 0,9 MeV. La dose totale reçue est de l'ordre de  $8.10^{18}\ \text{e}/\text{cm}^2$ , pour une augmentation de résistivité de  $0,4\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ , soit une concentration de paires de Frenkel carbone de l'ordre de  $2.10^{-4}/\text{at}$ .

Les recuits isochrones ont été effectués dans un four situé au-dessus de la fenêtre d'irradiation dans le cryostat VINKAC de l'accélérateur Van de Graaff de la SESI (cf. A.1).

Le recuit a été effectué par pas de température de 5 K d'une durée de 10 mn chacun. La résistivité de l'échantillon a été mesurée après chaque pas dans l'hydrogène liquide par la méthode de Van der Pauw avec une précision relative de l'ordre de  $10^{-3}$ . Les déterminations de température lors des recuits ont été faites grâce à un thermocouple cuivre/constantan placé en regard de l'échantillon (figure 2.1, Chapitre 2) étalonné à 21 K ( $\text{H}_2$  liquide), 77 K ( $\text{N}_2$  liquide) et 373 K ( $\text{H}_2\text{O}$  bouillante).

#### 4.3 - RÉSULTATS

Nous avons représenté sur la figure 4.2.a la courbe de recuit isochrone de  $\text{TaC}_{0,99}$  irradié à 0,9 MeV en regard de celle obtenue par Morillo / 3 / après irradiation à 2,5 MeV. Pour faciliter la comparaison, les augmentations résiduelles de résistivité des deux échantillons  $\Delta\rho(E; T)$  ont été rapportées à l'augmentation de résistivité  $\Delta\rho(2,5\ \text{MeV}, 21\ \text{K})$  lors de l'irradiation à 2,5 MeV. Il apparaît que les deux courbes ont un comportement similaire ; à savoir, l'existence de trois stades de recuit bien marqués de hauteurs comparables vers 75, 175 et 275 K. La courbe obtenue après irradiation à 2,5 MeV présente cependant certaines particularités : un stade de recuit à basse température (de 40 à 70 K), un recuit non nul entre 100 et 150 K et une résistivité résiduelle à 350 K de l'ordre de 17 %. Cette courbe "contient" donc apparemment la courbe obtenue après irradiation à 0,9 MeV, en plus de ses caractéristiques propres.

Ceci s'interprète aisément dans le cadre développé au paragraphe précédent : en superposition des stades de recuit des défauts carbone, la courbe à 2,5 MeV contient en plus les stades de recuit des défauts tantale.

En accord avec l'équation (4.5.a), une simple soustraction des deux courbes permet d'isoler les stades de recuit des défauts tantale. Ceci est réalisé sur la figure 4.2.b sur laquelle la courbe de recuit des défauts tantale est représentée avec la courbe de recuit des défauts carbone, déduite de la courbe de recuit après irradiation à 0,9 MeV (équation (4.5.b)).

On déduit de cette figure les résultats suivants :

1) Les défauts carbone se recuisent totalement en trois stades entre 70 et 350 K :

- un stade CI centré vers 77 K, haut de 30 % ;
- un stade CII constitué d'au moins deux sous-stades (CII.a centré vers 155 K, haut de 8 % ; CII.b centré vers 180K, haut de 22 %) ;

- un stade CIII centré vers 275 K, haut de 40 %.

Les appellations des stades n'ont d'autre signification que leur position sur l'échelle de température et ne doivent pas être rattachées aux mécanismes de recombinaison de défauts existant dans les métaux / 1 /.

ii) Les défauts tantalum se recuisent partiellement (70 %) sur un stade complexe compris entre 40 et 180 K. Les différents sous-stades qui apparaissent ne peuvent pas être mieux précisés, compte tenu de la faiblesse de la résolution expérimentale. La courbe de recuit est ensuite pratiquement plate jusqu'à 400 K, avec un taux de recuit nul.

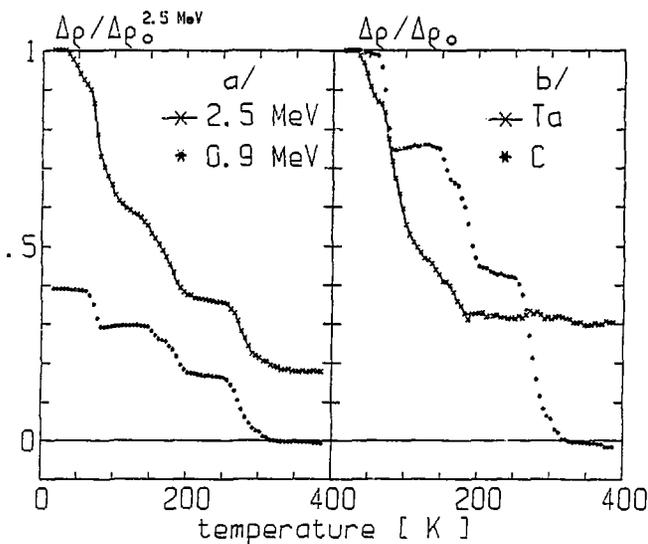


Figure 4.2 - Séparation des stades de recuits isochrones des défauts C et Ta.

a : Recuits isochrones de  $TaC_{0,99}$ .

- x- irradié à 2,5 MeV.
- \*\*\*\* irradié à 0,9 MeV.

b : Recuits isochrones des défauts C et Ta dans  $TaC_{0,99}$ .

- x- recuit des défauts Ta
- \*\*\*\* recuit des défauts C.

#### 4,4 - DISCUSSION

Les résultats précédents ont été obtenus en supposant que les défauts carbone créés lors d'une irradiation à 0,9 MeV sont identiques à ceux créés lors d'une irradiation à 2,5 MeV. Ce point sera discuté lors du chapitre suivant. Nous pouvons cependant déjà affirmer que l'influence de l'énergie - si influence il y a - ne peut être que relativement faible simplement en considérant la figure 4.2.a : les deux courbes de recuit sont parallèles dans la plage de température 200-400 K, ce qui indique que le stade CIII n'est pas affecté par l'énergie. Ceci est également visible sur la figure 4.2.b : la courbe de recuit des défauts tantale entre 200 et 400 K est, dans la limite de résolution expérimentale, plate, ce qui indique également que ce stade CIII est stable en amplitude et en température.

La seconde hypothèse concerne l'indépendance des processus de recombinaison des défauts C et Ta. Elle est elle aussi sans doute relativement correcte, dans la mesure où les courbes de recuit isochrones que nous attribuons aux défauts C et Ta sont radicalement différentes, indiquant que les processus de recombinaison sont différents pour les deux types de défauts. D'autre part, Sarian / 4 / a montré par des études d'autodiffusion de Ti et de C dans TiC que les mécanismes de diffusion des deux espèces d'atomes sont totalement indépendants. Bien que l'autodiffusion fasse intervenir des mécanismes lacunaires activés à hautes températures qui ne peuvent pas être mis en jeu ici, ces résultats vont dans le sens d'une indépendance des défauts associés aux deux types d'atomes.

Il n'est pas possible, à partir de résultats aussi partiels, de déduire la nature des défauts mis en jeu lors des différents stades. Concernant les défauts carbone, ceci sera discuté au cours du Chapitre 5. Nous pouvons cependant supposer que les différents stades observés mettent en jeu les interstitiels de carbone et de tantale, puisque les lacunes des deux espèces sont mobiles à beaucoup plus haute température / 5 / (cf. Chapitre 1).

4.5 - BIBLIOGRAPHIE

- / 1 / Vacancies and Interstitials in Metals, p. 255.  
Proc. Int. Conf. Jülich, North Holland Pub. Co. Amsterdam (1970).
- / 2 / M. LEQUEUX  
Thèse 3ème Cycle, Orsay (France) (1972).
- / 3 / J. MORILLO, C.H. de NOVION, J. DURAL  
Rad. Eff. 55, 67 (1981).
- / 4 / S. SARIAN  
J. of Appl. Phys. 40,9, 3315 (1969).
- / 5 / R. REISNICK, L. SEIGLE  
Trans. AIME 236, 1732 (1966).

## CHAPITRE 5

### CARACTERISATION DES DEFAUTS CARBONE DANS $TaC_{1-x}$

Nous avons obtenu au cours des chapitres précédents les paramètres caractérisant les défauts résultant d'une irradiation aux électrons dans  $TaC_{1-x}$  : énergies seuil de déplacement et résistivités des défauts C et Ta dans  $TaC_{0,997}$  et  $TaC_{0,80}$  (Chapitre 3), stades de recuits isochrones des défauts C et Ta dans  $TaC$  presque stoechiométrique (Chapitre 4). Nous allons au cours de ce chapitre détailler les résultats que nous avons obtenus concernant la caractérisation des défauts carbone. Cette étude a été faite selon trois axes principaux : étude de l'influence sur les recuits isochrones de l'énergie des électrons, de la dose d'irradiation et de la composition des échantillons ; étude cinétique du stade CI par des recuits isothermes, et enfin microscopie électronique à 200 kV de  $TaC$  presque stoechiométrique.

#### 5.1 - RECUIFS ISOCHRONES DE $TaC_{1-x}$

##### 5.1.1 - Introduction

La structure des courbes de recuits isochrones des défauts dépend de la nature des défauts et de l'environnement dans lequel ils sont créés / 1 /. Nous avons donc étudié les recuits isochrones des défauts C en faisant varier trois paramètres :

- la dose d'irradiation, et donc la concentration de défauts. Le fait de faire varier la concentration de défauts d'irradiation permet en effet de faire varier les populations relatives de défauts par rapport aux lacunes de structure et aux impuretés. Ceci peut alors influencer sur l'importance relative des différents processus de recombinaison des défauts (migration libre ou corrélée ou piégeage de l'interstitiel) ;
- la composition des échantillons. Son effet est analogue au précédent. S'y ajoute la possibilité d'apparition de surstructures ou d'autres phases pour les échantillons très sous-stoechiométriques ( $Ta_4C_3$ ,  $Ta_6C_5$ ), et donc la possibilité de la modification des paramètres d'ordre pendant l'irradiation et le recuit ;

- l'énergie des électrons. A une variation de l'énergie vont en effet correspondre des modifications des configurations des défauts (par exemple, distance lacune-interstitiel). Ceci va donc influencer sur l'importance relative des différents processus de recombinaison (migration libre ou corrélée ou recombinaison de paires proches).

Dans un premier temps, après avoir présenté les différents échantillons étudiés ici, nous étudions la structure fine du recuit isochrone des défauts carbone et la reproductibilité de ces courbes, dans le cas des échantillons presque stoechiométriques.

#### 5.1.1.1 - Composition des échantillons

Au cours du Chapitre 3, nous avons établi que la résistivité des lacunes de carbone,  $\rho_C^{\square}$ , pratiquement constante dans la plage  $TaC_{0,80}$ - $TaC_{0,92}$  ( $\rho_C^{\square} \approx 6 \pm 1 \mu\Omega.cm/\%$ ), croît rapidement pour les échantillons presque stoechiométriques pour atteindre une valeur de l'ordre de  $15 \pm 3 \mu\Omega.cm/\%$  pour  $TaC_{0,997}$ .

Dans le cas des échantillons très sous-stoechiométriques, la composition peut être déduite du paramètre cristallin  $a$  et de la température de supraconduction  $T_C$  (cf. Chapitre 2). Il n'en est par contre pas de même dans le cas des échantillons proches de la stoechiométrie, puisque  $a$  et  $T_C$  ne permettent de déterminer cette composition qu'à 1 % près. Dans la suite de ce chapitre, la composition de ces échantillons sera donc estimée à partir de la valeur de la résistivité résiduelle à 20 K, en supposant que  $\rho_C^{\square} = 15 \mu\Omega.cm/\%$ , en l'absence d'indications plus précises.

#### 5.1.1.2 - Echantillons étudiés

Nous rassemblons ici les paramètres permettant de caractériser les échantillons étudiés par la suite (Tableau 5.1).

TABLEAU 5.1 - Caractéristiques des échantillons irradiés.

	Echantillon $TaC_{1-x}$	$\rho_{20K}$ K ( $\mu\Omega.cm.$ )	$\rho_{300K}/\rho_{20K}$	$a$ (Å)	$T_C$ (K)	$x$
TaC	$TaC_{0,998}$	3,5	-	-	-	$2,3 \cdot 10^{-3}$
	$TaC_{0,997}$	5	4	-	9,8	$3 \cdot 10^{-3}$
	$TaC_{0,994}$	9,8	3,5	4,4545	9,8	$6 \cdot 10^{-3}$
$TaC_{1-x}$	$TaC_{0,92}$	35	1,6	4,442	7,7	0,08
	$TaC_{0,80}$	139	1,01	4,426	1,2	0,2

Nous rappelons également que la résistivité spécifique du défaut carbone dans  $TaC_{0,997}$  est de l'ordre de  $30 \mu\Omega.cm/\%$  at. Cette valeur nous permettra d'estimer la concentration de défauts d'irradiation à partir de l'incrément de résistivité des échantillons pour les échantillons presque stoechiométriques.

### 5.1.1.3 - Structure et reproductibilité des courbes de recuit isochrones

Nous avons établi une courbe de recuits isochrones avec une très bonne précision après irradiation à 1,25 MeV de l'échantillon  $TaC_{0,994}$ . La concentration de défauts déduite de l'incrément de résistivité sous irradiation ( $0,4 \mu\Omega.cm$ ) est de l'ordre de  $1,3.10^{-4}$ . La résistivité a pu être mesurée avec une précision de l'ordre de  $10^{-5}$ . Les recuits ont été effectués par pas de (2 K, 10 mn) entre 40 et 220 K et (5 K, 10 mn) au-delà. La courbe obtenue est reproduite sur la figure 5.1. La structure en trois stades bien séparés est conservée, et il n'apparaît aucun autre sous-stade que ceux du deuxième stade déjà observés (cf. Chapitre 4).

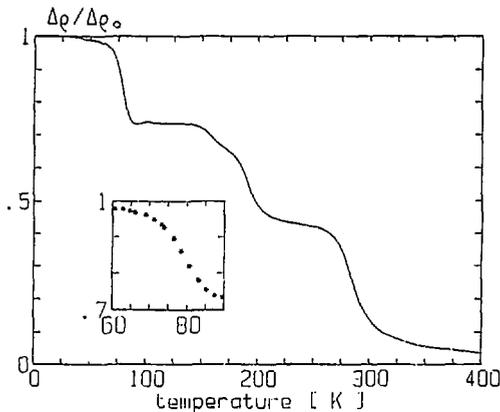


Figure 5.1 - Courbe de recuits isochrones de  $TaC_{0,994}$  irradié aux électrons de 1,25 MeV à 20 K.

D'autre part, les différentes courbes de recuits isochrones obtenues pour plusieurs échantillons presque stoechiométriques (non présentées ici) sont, dans la limite de la résolution expérimentale, identiques. Nous pouvons cependant noter une variation de l'incrément résiduel de résistivité à 400 K entre 0 et 4 % (cf. figure 5.5).

### 5.1.2 - Influence de la dose

Nous avons irradié à 1,25 MeV à 20 K deux échantillons presque stoechiométriques ( $TaC_{0,994}$  et  $TaC_{0,998}$ ). L'augmentation de résistivité des échantillons

a été respectivement de  $0,7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  pour  $\text{TaC}_{0,994}$  (soit une concentration de défauts de l'ordre de  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ) et  $0,15 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  pour  $\text{TaC}_{0,998}$  (soit une concentration de défauts de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-5}$ ).

Les deux échantillons ont été recuits simultanément dans le four décrit dans l'Annexe 1. La résistivité des échantillons a pu être mesurée avec une précision relative de l'ordre de  $10^{-3}$ . Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 5.2. Nous pouvons ainsi déduire que, dans la limite de résolution expérimentale, la structure des recuits n'est pas modifiée dans la plage de concentrations de défauts d'irradiation  $5 \cdot 10^{-5}$  -  $2,5 \cdot 10^{-4}$  pour des échantillons presque stoechiométriques. Ce résultat semble logique dans la mesure où de telles concentrations de défauts sont très inférieures aux concentrations de lacunes (au moins quelques  $10^{-3}$ ) et d'impuretés (de l'ordre de  $10^{-3}$ ).

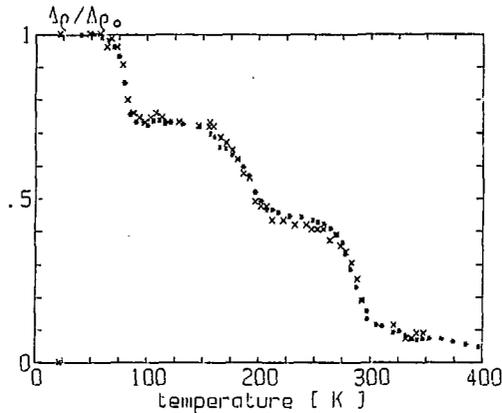


Figure 5.2 - Influence de la concentration de défauts d'irradiation sur les courbes de recuits isochrones de TaC irradié à 20 K à 1,25 MeV.

\* :  $\text{TaC}_{0,994}$  (concentration de  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ).

x :  $\text{TaC}_{0,998}$  (concentration de  $5 \cdot 10^{-5}$ ).

### 5.1.3 - Influence de la composition

Nous présentons les résultats obtenus pour deux énergies d'irradiation :

- Nous avons d'abord obtenu les courbes de recuits isochrones suite à des irradiations à haute énergie pour trois compositions (figure 5.3) :

- i) la courbe présentée sur la figure 5.1 pour  $\text{TaC}_{0,994}$  irradié à 1,25 MeV ;
- ii) la courbe obtenue après irradiation à 1,25 MeV de  $\text{TaC}_{0,92}$  (pour un incrément de résistivité de  $0,18 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , et donc une concentration de défaut de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-5}$ ). Cette courbe est interrompue entre 150 et 200 K, par suite de problèmes de régulation de température ;

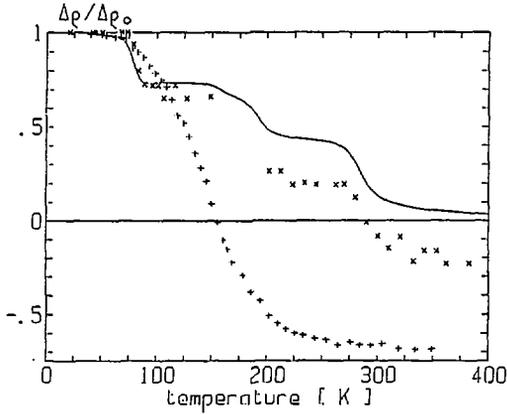


Figure 5.3 - Influence de la composition sur les recuits isochrones.

— :  $\text{TaC}_{0,994}$  irradié à 1,25 MeV.  
xxxx :  $\text{TaC}_{0,92}$  irradié à 1,25 MeV.  
++++ :  $\text{TaC}_{0,80}$  irradié à 1,0 MeV.

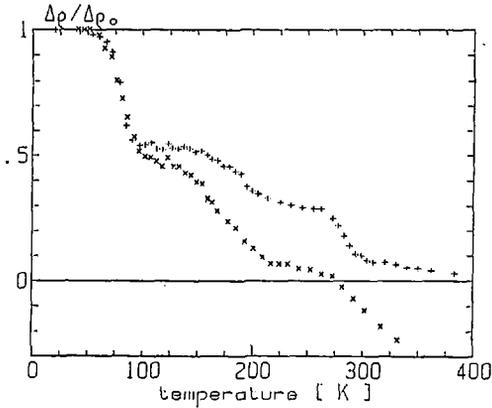


Figure 5.4 - Influence de la composition sur les recuits isochrones après irradiation à 0,5 MeV.

++++ :  $\text{TaC}_{0,994}$   
xxxx :  $\text{TaC}_{0,92}$

iii) la courbe obtenue après irradiation à 1 MeV de  $TaC_{0,80}$ . Cette énergie a été retenue pour tenir compte de l'abaissement de l'énergie seuil de déplacement du tantale observée au Chapitre 3. L'incrément de résistivité a été de 0,13  $\mu\Omega.cm$ , mesuré à mieux que 0,002  $\mu\Omega.cm$ .

- Nous avons ensuite obtenu les courbes de recuits isochrones suite à des irradiations à basse énergie pour deux compositions (figure 5.4) :

- la courbe obtenue après irradiation à 0,5 MeV de l'échantillon  $TaC_{0,994}$  (pour un incrément de résistivité de 0,08  $\mu\Omega.cm$ , d'où une concentration de défaut de l'ordre de  $2.10^{-5}$ ) ;
- la courbe obtenue après irradiation à 0,5 MeV de l'échantillon  $TaC_{0,92}$  (pour un incrément de résistivité de 0,2  $\mu\Omega.cm$ , d'où une concentration de défauts de l'ordre de  $6.10^{-5}$ ).

Nous pouvons déduire de ces courbes les résultats suivants :

- la structure en trois stades est conservée dans la plage de compositions  $TaC_{0,998}-TaC_{0,92}$  ;
- le recuit du composé  $TaC_{0,80}$  est totalement différent : apparition d'un seul stade entre 50 et 250 K, recuit total de 170 % ;
- le composé  $TaC_{0,92}$  se recuit de 125 %. Dans la mesure où cet échantillon est légèrement hétérogène (présence d'une fraction non négligeable de  $TaC_{0,85}$  : cf. Chapitre 2), ce recuit négatif peut être interprété comme la superposition des deux types de courbes  $TaC_{0,994}$  et  $TaC_{0,80}$ .
- quant à l'influence de la composition sur l'amplitude des stades CII et CIII dans la plage  $TaC_{0,998}-TaC_{0,92}$ , il n'est pas possible de la déterminer, de par la présence de  $TaC_{0,80}$  dans  $TaC_{0,92}$ . En particulier, l'augmentation relative du stade CII par rapport au stade CIII n'est peut être qu'apparente.

#### 5.1.4 - Influence de l'énergie

Nous avons étudié l'influence de l'énergie d'irradiation sur les recuits isochrones de TaC presque stoechiométrique, de  $TaC_{0,92}$  et de  $TaC_{0,80}$ .

Dans le cas des échantillons presque stoechiométriques, nous avons comparé trois courbes (figure 5.5) :

- i) la courbe de recuit isochrone présentée au Chapitre 4 (échantillon  $TaC_{0,997}$  irradié à 0,9 MeV pour un incrément de résistivité de 0,45  $\mu\Omega.cm$ , d'où une concentration de défauts de l'ordre de  $1,5.10^{-4}$ ) ;
- ii) la courbe présentée sur la figure 5.1 (échantillon  $TaC_{0,994}$  irradié à 1,25 MeV) ;
- iii) la courbe présentée sur la figure 5.4 (échantillon  $TaC_{0,994}$  irradié à 0,5 MeV).

Nous notons ici que l'échantillon  $TaC_{0,997}$  est seul totalement recuit à 350 K.

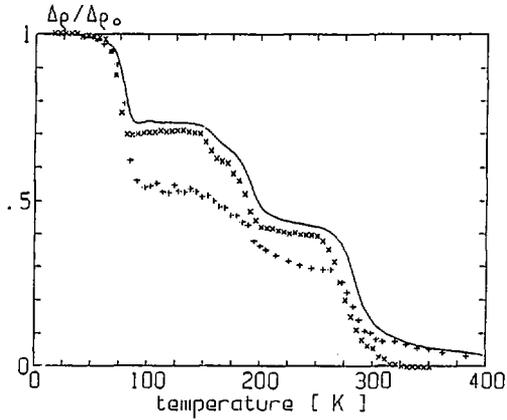


Figure 5.5 - Recuits isochrones de TaC irradié à plusieurs énergies.

- : TaC<sub>0,994</sub> irradié à 1,25 MeV.
- xxxx : TaC<sub>0,997</sub> irradié à 0,9 MeV.
- ++++ : TaC<sub>0,994</sub> irradié à 0,5 MeV.

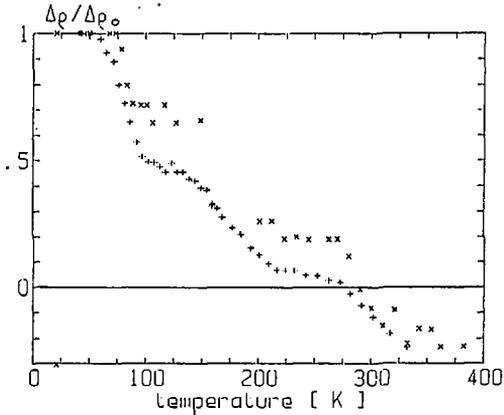


Figure 5.6 - Recuits isochrones de TaC<sub>0,92</sub> irradié à plusieurs énergies.

- xxxx : 1,25 MeV.
- ++++ : 0,5 MeV.

Dans le cas de l'échantillon  $TaC_{0,92}$ , nous présentons deux courbes (figure 5.6) :

- i) la courbe obtenue après irradiation à 1,25 MeV (figure 5.3) ;
- ii) la courbe obtenue après irradiation à 0,5 MeV (figure 5.4).

Les amplitudes relatives des stades de recuit sont reportées sur le Tableau 5.2.

**TABLEAU 5.2** - Influence de l'énergie des électrons sur les recuits isochrones de TaC presque stoechiométriques et  $TaC_{0,92}$ .

Echantillons	Energie (MeV)	Amplitude relative des stades			
		C I	C II	C III	C II/C III
$Ta_{0,994}(0,997)$	0,5	48 %	25 %	27 %	0,92
	0,9	29 %	32 %	39 %	0,82
	1,25	27 %	30 %	43 %	0,69
$TaC_{0,92}$	0,5	43 %	30 %	22 % à 330 K*	1,36 à 330 K
	1,25	26 %	37 %	{ 31 % à 330 K { 38 % à 400 K	{ 1,2 à 330 K { 1 à 400 K

\* Une rupture de l'échantillon n'a pas permis d'obtenir l'intégralité de la courbe de recuit.

L'influence d'une baisse de l'énergie d'irradiation sur les courbes de recuits isochrones est donc l'augmentation, d'une part de l'amplitude du stade C I, et d'autre part de l'amplitude du stade C II relativement au stade C III, ce dernier effet étant moins important dans  $TaC_{0,92}$  que dans TaC presque stoechiométrique. D'autre part, nous constatons que la variation relative des amplitudes des stades est d'autant plus faible que l'énergie est élevée, ce qui justifie l'hypothèse faite au Chapitre V (courbes de recuits isochrones des défauts carbone identiques à 1 MeV et à 2,5 MeV).

Nous avons également étudié l'influence de l'énergie sur l'amplitude totale relative du recuit de  $TaC_{0,80}$ . Lors de l'étude des énergies seuil de déplacement de C et Ta dans  $TaC_{0,80}$  (cf. Chapitre 3), nous avons recuit l'échantillon 30 mn à 300 K après chaque irradiation à basse énergie (c'est-à-dire en dessous du seuil du tantale). Les rapports de l'incrément de résistivité lors des recuits aux incréments de résistivité lors des irradiations obtenus sont représentés sur la figure 5.7. Nous observons donc, d'une part, que la guérison est très supérieure à l'endommagement et, d'autre part, que ce rapport croît systématiquement quand l'énergie des électrons décroît. Il est à noter que le même effet peut être constaté pour  $TaC_{0,92}$  (cf. figure 5.6 et Tableau 5.2).

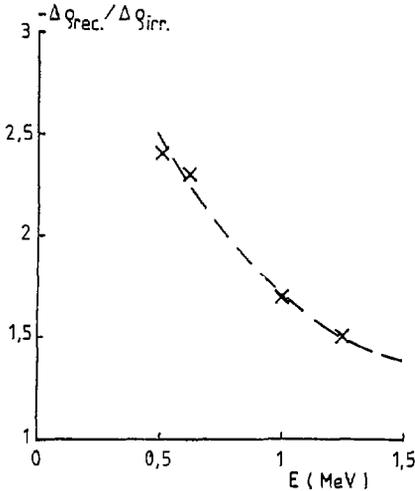


Figure 5.7 - Amplitude totale du recuit après irradiation à plusieurs énergies de  $TaC_{0,80}$ .

## 5.2 - RECUIITS ISOTHERMES DANS $TaC_{0,997}$

La deuxième phase de la caractérisation des défauts d'irradiation carbone a consisté en une étude cinétique du stade C I dans  $TaC_{0,997}$ . En effet, comme souligné au paragraphe 5.1.1.3, ce stade ne présente pas de sous-structures ; il est très abrupt et très isolé du stade suivant C II. Nous avons alors supposé qu'il était dû à l'activation d'un processus de recombinaison d'un type de défaut bien déterminé. Nous avons donc, d'une part, déterminé l'énergie d'activation de ce processus et, d'autre part, étudié sa cinétique, par des recuits isothermes.

### 5.2.1 - Principe des recuits isothermes / 3 /

Si le recuit d'un défaut met en jeu un seul processus thermiquement activé avec une énergie d'activation  $E_a$  constante, alors le taux de recombinaison en fonction du temps, à la température  $T$ , de défauts en concentration  $c$  est donné par :

$$\frac{dc}{dt} = -F(c) K_0 e^{-E_a/kT} \quad (5.1)$$

où  $F(c)$  est une fonction caractérisant le processus de recombinaison et  $K_0$  un terme préexponentiel constant rattaché à la fréquence d'attaque  $\nu$  du défaut.

L'étude de la guérison de l'incrément de résistivité  $\Delta \rho_{irr.}$  (mesuré à basse température) d'un échantillon irradié porté pendant des durées croissantes à la température  $T$  permet, connaissant la résistivité du défaut se recombinant, de déterminer expérimentalement  $F(c)$ . (En effet (cf. Chapitre 3), l'incrément de résistivité de l'échantillon est directement proportionnel à la concentration de défauts :  $\Delta \rho_{irr.} = c \rho^F$ , où  $\rho^F$  est la résistivité du défaut se recombinant lors du stade étudié). L'étude de  $F(c)$  est faite au paragraphe 5.2.3.

La détermination de  $E_a$  est quant à elle effectuée par la méthode des changements de pente : cette méthode permet de déterminer  $E_a$  avec un seul recuit isotherme, au contraire d'autres méthodes.

### 5.2.2 - Détermination de $E_a$

#### 5.2.2.1 - Méthode des changements de pente

La variation de l'incrément de résistivité  $\Delta \rho_{irr.}$  lors d'un recuit isotherme peut s'écrire sous la même forme que (5.1) :

$$\frac{d(\Delta \rho_{irr.})}{dt} = - \rho^F F(\Delta \rho_{irr.}/\rho^F) K_0 \exp(-E_a/kT) \quad (5.2)$$

Si au cours d'un recuit isotherme (les résistivités étant évidemment toujours mesurées à basse température), on augmente brutalement la température, celle-ci passant de  $T_1$  à  $T_2$ , alors l'équation (5.2) devient, de part et d'autre du changement de température :

$$\begin{aligned} T = T_1 \rightarrow \frac{d(\Delta \rho_{irr.})}{dt} = P_1 &= - \rho^F F(\Delta \rho_{irr.}/\rho^F) K_0 \exp(-E_a/kT_1) \\ T = T_2 \rightarrow \frac{d(\Delta \rho_{irr.})}{dt} = P_2 &= - \rho^F F(\Delta \rho_{irr.}/\rho^F) K_0 \exp(-E_a/kT_2) \end{aligned} \quad (5.3)$$

Du rapport de ces deux expressions, nous déduisons le rapport des pentes de la courbe de recuit isotherme de part et d'autre du changement de température :

$$\frac{P_1}{P_2} = \exp \left[ - \frac{E_a}{k} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (5.4a)$$

et donc :

$$E_a = -k \log \left( \frac{P_1}{P_2} \right) / \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.4b)$$

5.2.2.2 - Résultats

Nous avons irradié un échantillon  $TaC_{0,997}$  ( $\rho_{20 K} = 6,7 \mu\Omega.cm$ ) à 0,9 MeV. L'augmentation de résistivité de l'échantillon a été de  $1,2 \mu\Omega.cm$ , soit une concentration de défauts de l'ordre de  $4.10^{-4}$ . L'échantillon a ensuite subi des recuits isothermes à des températures  $T_r$  croissantes. La courbe de guérison de la résistivité électrique en fonction du temps et de la température est représentée sur la figure 5.8. La résistivité de l'échantillon a été mesurée à 21 K. Pour tenir compte de la durée des montées en température dans la durée effective de chaque recuit, nous avons enregistré les courbes de montée en température (figure 5.9). Le temps effectif de recuit est alors calculé par / 4 / :

$$t_e = \int_{t_0}^{t_f} \frac{e^{-E_a/kT(t)}}{e^{-E_a/kT_r}} dt \quad (5.5)$$

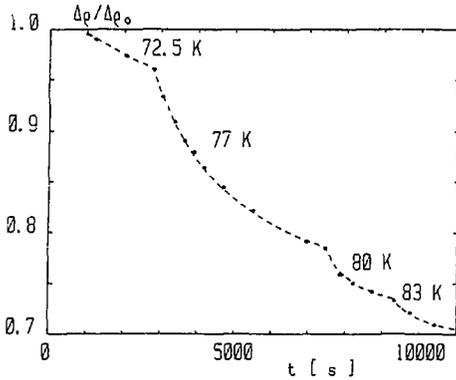


Figure 5.8 - Recuits isothermes à plusieurs températures de  $TaC_{0,997}$  irradié à 0,9 MeV (détermination de  $E_a$ ).

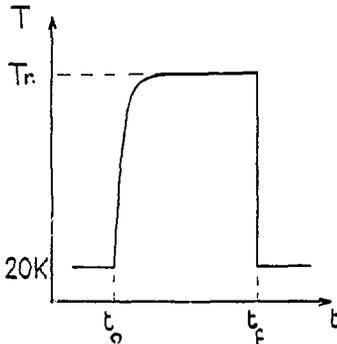


Figure 5.9 - Courbe de montée en température de l'échantillon pendant les recuits.

Cette expression s'obtient de (5.1) ou (5.2) en écrivant les vitesses de recombinaison des défauts pour toute température  $T(t)$ . La première détermination de  $E_a$  nécessaire au calcul de  $t_e$  est obtenue en négligeant l'effet des montées en température). Le temps effectif de recuit de chaque pas est alors plus court d'environ 20 s que le temps ( $t_f - t_0$ ).

Nous avons ainsi pu, par application de (5.4b), effectuer plusieurs détermination de  $E_a$  :

$T_1$ (K)	$T_2$ (K)	$E_a$ (eV)
72,5	77	0,24
77	80	0,32
80	83	0,25

Compte tenu des incertitudes existant sur les températures, c'est la première détermination qui est la plus précise, et nous pouvons écrire :

$$E_a^{CI} (TaC_{0,997}) = 0,25 \pm 0,05 \text{ eV}$$

### 5.2.3 - Cinétique du stade C I

#### 5.2.3.1 - Mécanismes de recombinaison / 3 /

Chaque mécanisme particulier de recombinaison d'un type de défaut va influencer sur l'expression de la fonction  $F(c)$  (ou  $F(\Delta\rho_{irr}/\rho^F)$ ) introduit au paragraphe 5.2.1. Ainsi, si le défaut mobile (par exemple l'interstitiel) migre librement dans le réseau et est piégé par des "puits" en concentration constante (par exemple, les surfaces de l'échantillon, des dislocations, des joints de grains, ...), la vitesse de recombinaison de ce défaut  $dc/dt$  sera proportionnelle à la concentration  $c$  de défauts. La fonction  $F(c)$  s'écrira donc  $F(c) = \alpha \cdot c$  (où  $\alpha$  est une constante rendant compte de la concentration de pièges). La réaction de recombinaison est alors du premier ordre, et la courbe de recuit isotherme sera ajustée par une exponentielle. Dans le cas où le processus de réaction est une recombinaison entre les deux éléments d'une même paire de Frenkel (recombinaison de paires proches), ou le changement de configuration d'un interstitiel (dans l'hypothèse où plusieurs types d'interstitiels sont créés), le taux de recombinaison sera uniquement proportionnel à la fraction de défauts concernée, et la réaction sera donc encore du premier ordre. Par contre, si le défaut mobile est un interstitiel qui, migrant librement, se recombine avec des lacunes, la vitesse de recombinaison sera proportionnelle à la fois à la concentration de lacunes et

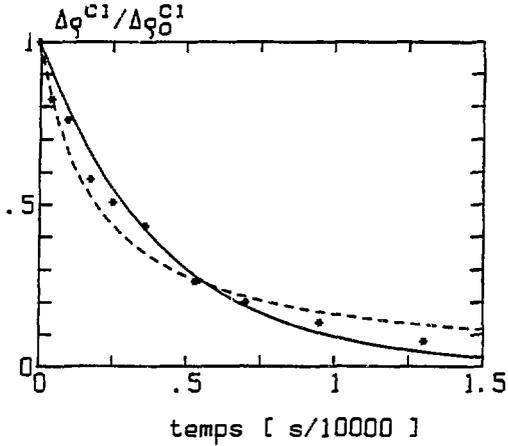


Figure 5.10 - Recuit isotherme à 77 K de  $\text{TaC}_{0,997}$  irradié à 0,9 MeV (amplitude de recuit rapportée à l'amplitude du stade C I).  
 — ajustement exponentiel.  
 ---- ajustement hyperbolique.

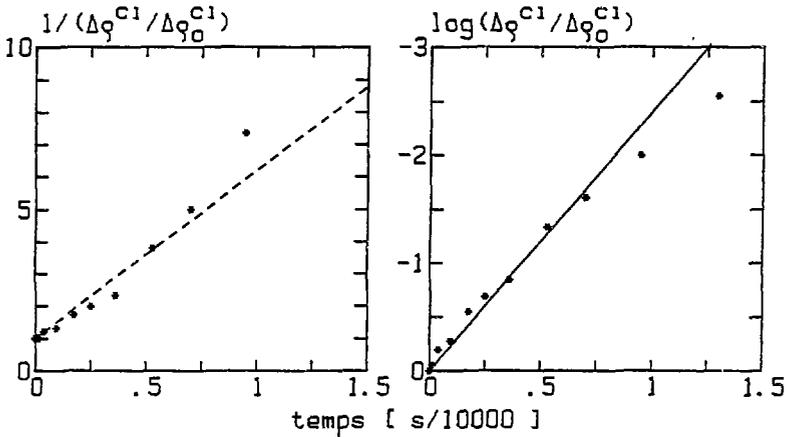


Figure 5.11 - Recuit isotherme à 77 K de  $\text{TaC}_{0,997}$  irradié à 0,9 MeV.  
 a : coordonnées hyperboliques.  
 b : coordonnées logarithmiques.

d'interstitiels. La réaction sera alors du second ordre et ajustée par une hyperbole. Ces quelques remarques ne s'appliquent en outre que si un seul processus, affectant une seule espèce, est activé au cours du stade considéré.

### 5.2.3.2 - Résultats expérimentaux

Un échantillon TaC<sub>0,997</sub> ( $\rho_{20 K} = 6,7 \mu\Omega.cm$ ) a été irradié à 0,9 Mev. L'augmentation totale de résistivité a été de 0,3  $\mu\Omega.cm$ . La concentration de défauts est donc de l'ordre de  $1J^{-4}$ . Le recuit isotherme a été effectué à 77 K. Les points obtenus sont représentés sur la figure 5.10. Le taux de guérison  $\gamma$  est rapporté à l'amplitude totale du stade C I. Celle-ci a été déterminée en recuisant l'échantillon 1 h à 100 K (point hors échelle).

### 5.2.3.3 - Interprétation

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction mise en jeu au cours du stade C I, nous avons représenté les points de la figure 5.10 en coordonnées hyperboliques (figure 5.11a) et logarithmiques (figure 5.11b). Sur ces figures, les points ont été ajustés par des droites déterminées par la méthode des moindres carrés, en imposant à l'origine  $\Delta\rho^{CI} = \Delta\rho_0^{CI}$ . Les paramètres obtenus ont permis de tracer les courbes reportées sur la figure 5.10.

Il ressort de ces figures que le processus n'est pas purement du premier ou du second ordre. En particulier, les recuits isothermes partiels obtenu lors de la détermination de  $E_a$  s'ajustent très bien par des hyperboles (courbes en tiretés sur la figure 5.8) et non par des exponentielles. Cependant, plusieurs arguments militent en faveur d'une recombinaison de paires proches. Premièrement, l'ajustement exponentiel des figures 5.10 et 5.11 est meilleur que l'ajustement hyperbolique. Deuxièmement, l'amplitude de ce stade C I croît quand l'énergie des électrons d'irradiation décroît, c'est-à-dire quand l'interstitiel est créé moins loin de la lacune origine. Enfin, l'amplitude de ce stade est insensible à l'environnement lacunaire, tout au moins dans la gamme de compositions TaC<sub>0,998-0,92</sub>.

Le fait que le mécanisme ne soit pas purement du premier ordre peut être lié à la présence des lacunes de structure : celles-ci peuvent induire localement des variations de l'amplitude de la barrière de potentiel séparant les deux composantes d'une paire proche ; ceci va se traduire globalement par une distribution continue des valeurs de l'énergie d'activation, qui doit cependant rester dans les limites déterminées au paragraphe 5.2.2.2.

## 5.3 - IRRADIATIONS AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE DE TaC<sub>0,995</sub>

Un des processus existant de recombinaison des défauts est leur agglomération en amas. Lorsque la taille de ces amas dépasse quelques dizaines d'Angströms (correspondant à la précipitation d'une centaine de défauts), il est possible de les identifier par observation au microscopique électronique : les contraintes induites dans le réseau par la présence de ces amas (boucles de

dislocations lacunaires ou interstitielles, cavités, tétraèdres de défauts d'empilements, ..) vont se traduire par la présence de contrastes entourant les défauts, qu'il est possible d'analyser / 5 /.

D'autre part, si l'énergie des électrons du microscope est suffisante, ceux-ci pourront créer des défauts dans la lame observée. Si l'irradiation (observation) est faite à une température correspondant à un stade d'agglomération des défauts, il sera possible d'observer l'apparition d'amas, en contrôlant les conditions de température / 6 /.

Nous avons donc observé un échantillon  $TaC_{0,994}$  ( $\rho_{20 K} = 9,8 \mu\text{m.cm}$ ) au microscope électronique à transmission à 200 kV\*. Le détail de préparation des lames minces (épaisses de l'ordre de 1 000 Å) est exposé au Chapitre 2. Des électrons de 200 kV peuvent transférer 43 eV à un atome de carbone, ce qui est supérieur à l'énergie seuil de déplacement du carbone déterminée au Chapitre 3 ( $T_D = 28 \pm 6$  eV). L'irradiation a été effectuée sur un porte-objet refroidi à l'azote liquide, assurant une température de l'ordre de 150 K sur l'objet irradié. L'échantillon est donc à une température correspondant au début du stade C II.

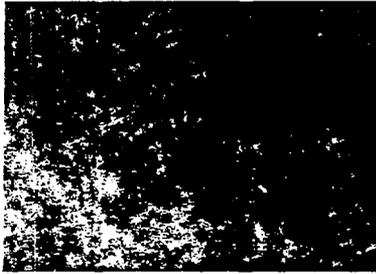
Au fur et à mesure de l'irradiation, l'aspect de la lame mince se modifie (figure 5.12) : il apparaît sur la plage irradiée, initialement vierge de tout contraste (à l'exception des franges d'égale épaisseur), des granulations fines. La taille de ces contrastes demeure trop petite pour permettre l'identification d'éventuels amas.

Après réchauffage à l'ambiante (la température correspond alors à la fin du stade C III), la plage irradiée a été observée en faisceau faible, technique permettant d'accroître le contraste des défauts. On constate (figure 5.12), que les défauts créés précédemment subsistent. Leur taille est cependant toujours trop faible pour pouvoir les identifier.

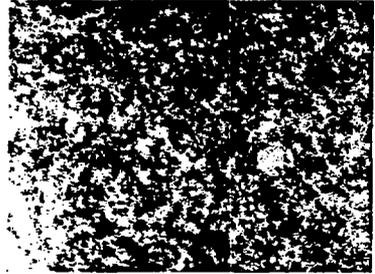
En conclusion de ce paragraphe, nous pouvons donc simplement conclure que l'irradiation aux électrons de 200 kV de  $TaC_{0,994}$  induit des contrastes correspondant à des défauts dont la nature n'a pu être élucidée : de nombreux mécanismes peuvent en effet être mis en jeu. Ainsi, il n'a pas été possible de vérifier par stéréoscopie si les contrastes étaient des effets de surface ou effectivement dans le coeur de la lame. D'autre part, des électrons de 200 keV, par l'intermédiaire d'un atome de carbone, peuvent transférer 10 eV à un atome de tantale. Ceci est supérieur à l'énergie de pulvérisation d'atomes de la surface. Par diffusion induite / 7, 8 /, ces lacunes de surface peuvent migrer dans le coeur de la lame. Il n'est donc pas exclu que les contrastes observés soient dus - à cause des forts flux permis par le microscope électronique - à des défauts tantale aussi bien qu'à des défauts carbone. Les contrastes peuvent également résulter d'inhomogénéités - induisant des contraintes - dans l'échantillon, à l'échelle de quelques centaines d'Angströms, dues à des variations locales de la concentration de lacunes de carbone induites par l'irradiation.

---

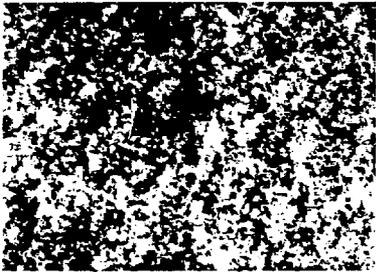
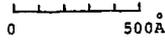
\* Je tiens particulièrement à remercier M.F. Denanot (Laboratoire de Métallurgie Physique, C.N.R.S., Poitiers) pour sa disponibilité et l'aide qu'elle m'a apportée pour cette étude.



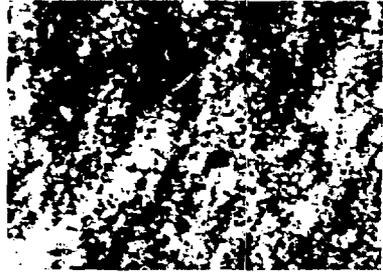
t=0



t=15 mn



t=1h



recuit de 2h à 300 K

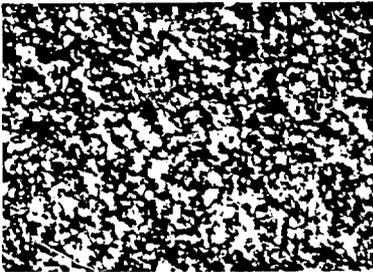
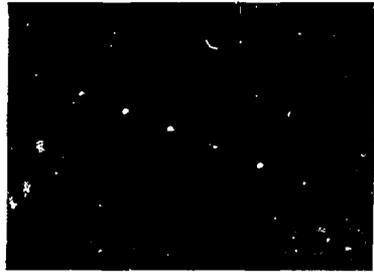


image en faisceau faible  
(g,4g)



cliché de diffraction de la  
zone irradiée (L=95cm)

Figure 5.12 - Irradiation au microscope électronique 200 kV à 150 K de  $TaC_{0,994}$ .

## 5.4 - DISCUSSION

Des différents résultats obtenus au cours de ce chapitre, il n'est pas possible de déduire de façon certaine la nature des défauts carbone dans  $TaC_{1-x}$  irradié aux électrons et la nature des processus de leur recombinaison. Nous pouvons cependant essayer de les synthétiser et d'en tirer quelques indications.

### 5.4.1 - Taux d'endommagement et volume de recombinaison spontanée

Une première remarque concerne le taux d'endommagement de la résistivité électrique en fonction du flu.  $d\rho/d\phi$  : nous avons établi au cours du Chapitre 3 que  $d\rho/d\phi$  est pondéré par  $e^{-vC_0}$  où  $v$  est le volume de recombinaison spontanée des défauts C et  $C_0$  la concentration de lacunes de structure. Pour les échantillons presque stoechiométriques,  $v$  est de l'ordre de 250. Appliqué à  $TaC_{0,92}$  ( $C_0 = 0,08$ ) ou à  $TaC_{0,80}$  ( $C_0 = 0,20$ ), ceci entraîne des taux de création de défauts pratiquement nuls ( $e^{-vC_0} < 10^{-9}$ ). Nous sommes conduits à admettre que  $v$  décroît fortement quand  $C_0$  augmente. Une estimation de cette variation peut être faite en déduisant  $v$  des taux d'endommagement de résistivité expérimentaux. Nous supposons que  $\sigma_{dt}^F$  a une valeur constante de 25 barn, que  $\rho_C$  vaut 1 (à 1 MeV, la probabilité de création de défauts est 1 : cf. § 3.1.1) et qu'enfin la résistivité du défaut carbone peut être déduite de celle de la lacune par  $\rho_C^F = 2 \rho_C$  (de la même façon que  $\rho_C$  a été déduite de  $\rho_C^F$  dans  $TaC_{0,997}$  par  $\rho_C = \rho_C^F/2$ ). Les valeurs de  $v$  et de  $e^{-vC_0}$  ainsi déduites de l'expression 3.13 (Chapitre 3) pour les taux d'endommagement initiaux sont reportées ci-dessous :

	$C_0$	$\rho_C^F$ ( $\mu\Omega.cm/\% \text{ at.}$ )	$\left(\frac{d\rho}{d\phi}\right)_{exp} = \frac{\sigma_{dt}^F \rho_C^F}{1600} e^{-vC_0}$ ( $\mu\Omega.cm^3/C$ )	$v$ (volume moléc.)	$e^{-vC_0}$
$TaC_{0,997}$	0,003	30	0,25	250	0,5
$TaC_{0,92}$	0,08	12	0,02	28	0,1
$TaC_{0,80}$	0,20	12	0,03	9	0,16

Ces résultats ne sont qu'indicatifs. Nous pouvons cependant conclure que  $v$  décroît rapidement entre  $TaC_{0,997}$  et  $TaC_{0,92}$ , dans la limite où les défauts se recombinant sont effectivement des interstitiels pouvant se recombinaison sur les lacunes C.

### 5.4.2 - Défauts carbone dans $TaC_{0,80}$

L'allure des courbes de recuits isochrones de  $TaC_{0,80}$  est très différente de celles de  $TaC_{0,997}$ - $TaC_{0,92}$ . Les défauts et leurs processus de recombinaison sont donc très différents. Comme nous l'avons remarqué au paragraphe 3.5.3,

le composé  $TaC_{0,80}$  a une composition peu différente des composés définis  $Ta_6C_5$  ou/et  $Ta_4C_3$ . La courbe de recuits isochrones obtenue pourrait donc résulter de la modification des paramètres d'ordre à courte distance dans l'échantillon lors des recuits. Cette modification peut résulter soit de l'augmentation globale des paramètres d'ordre, soit d'une modification des paramètres d'ordre de chaque surstructure possible vers la surstructure la moins résistive. Cependant, puisque les lacunes de carbone dans ces composés ne sont mobiles qu'à haute température (supérieures à 800 K : cf. Chapitre 1, § 1.2.5), il est nécessaire de supposer que cette augmentation du paramètre d'ordre à courte distance résulte de la recombinaison d'un défaut de type interstitiel, recombinaison se faisant préférentiellement sur des lacunes telles que l'ordre à courte distance du composé augmente. Ainsi, l'irradiation de  $TaC_{0,80}$ , malgré l'environnement fortement lacunaire, induirait la création de défauts de type lacune-interstitiel. L'influence de l'énergie des électrons sur ce processus, clairement visible sur la figure 5.7, mériterait une étude plus approfondie pour en comprendre l'origine.

Enfin, la courbe de recuits isochrones de  $TaC_{0,80}$  que nous avons obtenue est très différente de celle obtenue par Morillo et al. (cf. figure 1.9, Chapitre 1) : disparition du stade à basse température, apparition d'un seul stade. Ceci pourrait être interprété comme dû à une forte différence des échantillons, en particulier des paramètres d'ordre, et pose le problème de la caractérisation précise de ces composés fortement sous-stoechiométriques.

#### 5.4.3 - Défauts carbone dans $TaC_{0,92}$

Concernant l'échantillon  $TaC_{0,92}$ , nous avons déjà évoqué son inhomogénéité : en supposant que l'intensité de chaque pic identifiable sur une raie du diagramme de diffraction X (figure 2.4, Chapitre 2) est proportionnelle à la quantité de  $TaC_{1-x}$ , nous déduisons que cet échantillon est composé de 70 % de  $TaC_{0,90-0,95}$  et 30 % de  $TaC_{0,90-0,85}$ . Il n'est donc pas exclu que les courbes de recuits isochrones que nous obtenons (figures 5.4 et 5.5) résultent de la superposition des courbes de recuits isochrones de la partie peu sous-stoechiométrique (alors identique à  $TaC_{0,994}$ ) et de la partie fortement sous-stoechiométrique (alors identique à  $TaC_{0,80}$ ). Ainsi, les défauts carbone seraient de même nature dans la plage de stoechiométrie  $TaC_{0,998}$ - $TaC_{0,92}$ , malgré la forte modification de l'environnement cristallin.

#### 5.4.4 - Défauts carbone dans TaC presque stoechiométrique

Nous pouvons enfin essayer de dégager quelques indications concernant la nature et les processus de recombinaison des défauts "carbone" dans les échantillons presque stoechiométriques :

- Les défauts se recuisant en trois stades bien séparés ; il est donc nécessaire d'admettre que leur recombinaison fait appel à au moins trois mécanismes différents.

- Stade C I : comme nous l'avons montré dans le paragraphe 5.2.3.3, l'hypothèse la plus probable pour le stade C I est qu'il correspond à la recombinaison de paires proches, mettant en jeu une distribution continue d'énergies d'activation  $E_a$ , autour de  $E_a = 0,25$  eV.
- Stades C II et C III : nous avons mis en évidence au cours du paragraphe 5.1.4 que l'amplitude du stade C II augmente relativement au stade C III quand on diminue l'énergie des électrons d'irradiation. Une interprétation cohérente de ces deux stades peut alors être proposée : le stade C II résulterait de la recombinaison de deux autres types de paires proches (pour les deux sous stades C II.a et C II.b), présentant des configurations plus stables que celle concernée au cours du stade C I. Le stade C III résulterait alors de la migration libre des interstitiels restant, et leur recombinaison sur les lacunes de structure. Du fait de la très forte concentration de lacunes de structure, une recombinaison par migration corrélée peut en effet être écartée. Cette interprétation, compte tenu de la faible valeur du volume de recombinaison spontanée, peut être élargie au cas  $TaC_{0,92}$ , bien que l'hétérogénéité de cet échantillon ne permette pas de conclure définitivement. Une étude cinétique des stades C II et C III en fonction de l'énergie de la dose et de la composition est indispensable pour une interprétation définitive des processus mis en jeu au cours de ces stades.
- Dans le cadre du modèle précédent, il est alors normal que l'irradiation au microscope à 200 kV sur les stades C II et C III n'induisse pas la formation d'amas. Cette irradiation pourrait alors avoir pour effet la création d'hétérogénéités dans l'échantillon, grâce au grand nombre de déplacements que peut subir chaque atome C à cause des forts flux permis par le microscope.

Cette interprétation n'est cependant pas totalement satisfaisante. En particulier, elle ne permet pas d'expliquer le fait que les stades de recuit de  $TaC_{0,92}$  sont situés dans les mêmes plages de température que dans  $TaC_{0,998}$  : ceci suppose que les énergies d'activation des processus activés sont du même ordre de grandeur, et que donc les défauts sont de même nature. Or, particulièrement dans le cas des stades C I et C II, le mécanisme de recombinaison de paires proches est sans doute différent pour  $TaC_{0,998}$  et  $TaC_{0,92}$  puisque le volume de recombinaison spontanée - et les configurations de défauts - sont très différents. Nous avons enfin totalement négligé l'hypothèse de l'existence de défauts plus complexes que de simples paires de Frenkel lacunes-interstitiels, tels que défauts d'antistrukture, complexes tantale-carbone, réarrangements structuraux locaux, ...

5.5 - BIBLIOGRAPHIE

- / 1 / W. SCHILLING, G. BURGER, K. ISEBECK, H. WENZL  
Vacancies and Interstitials in Metals.  
North Holland Pub. Co., Amsterdam, p. 255 (1969).
- / 2 / A. ALAMO  
Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (France) (1983).
- / 3 / A.C. DAMASK, G.J. DIENES  
Point defects in metals.  
Gordon and Breach Sci. Pub., New York and London (1963).
- / 4 / J.W. CORBETT, R.B. SMITH, R.M. WALKER  
Phys. Rev. 114, 6, 1452 (1959).
- / 5 / P. HIRSCH, A. HOWIE, R.B. NICHOLSON, D.W. PASHLEY, H.J. WELAN  
Electron Microscopy of Thin Crystals, Robert E. Krieger Pub. Co.,  
Malabar, Florida (1977).
- / 6 / K. URBAN, A. SEEGER  
Phil. Mag. 30, 1395 (1974).
- / 7 / K. URBAN  
Phys. Stat. Sol. a.56, 157 (1979).
- / 8 / A. TENENBAUM, N.V. DOAN  
Phil. Mag. 35.2, 379 (1977).
- D. CHERNS  
AERE-R 7975 (1975).

*Manuscrit reçu le 13 janvier 1987*

## CONCLUSION

Ce travail nous a permis de dégager les paramètres essentiels permettant de caractériser les défauts résultant d'une irradiation aux électrons dans un composé biatomique, le carbure de tantale. Un des résultats clé réside en la possibilité de séparer les effets de l'irradiation sur chacun des sous-réseaux carbone et tantale.

Nous avons ainsi pu déterminer les énergies seuil de déplacement des atomes C et Ta, et les résistivités des défauts associés dans TaC presque stoechiométrique et dans  $TaC_{0,80}$  :

$$\begin{array}{l}
 \text{TaC} \quad \left\{ \begin{array}{l} Td_C \text{ moyen} = 28 \pm 6 \text{ eV} ; \rho_C^F = 30 \pm 5 \mu\Omega\text{cm}/\% \text{ at.} \\ Td_{Ta} \text{ minimum} = 42 \pm 2 \text{ eV} ; \rho_{Ta}^F = 8,5 \pm 1,5 \mu\Omega\text{cm}/\% \text{ at.} \end{array} \right. \\
 \\
 \text{TaC}_{0,80} \quad \left\{ \begin{array}{l} Td_C \text{ moyen} = 28 \pm 6 \text{ eV} ; \rho_C^F = 2 \pm 0,4 \mu\Omega\text{cm}/\% \text{ at.} \\ Td_{Ta} \text{ minimum} = 32 \pm 2 \text{ eV} ; \rho_{Ta}^F = 4 \pm 0,5 \mu\Omega\text{cm}/\% \text{ at.} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Etudiant la courbe d'endommagement de résistivité électrique de TaC presque stoechiométrique irradié par des électrons de 1,25 MeV, nous déduisons que le volume de recombinaison spontanée associé au défaut carbone est de l'ordre de  $250 \pm 50$  volumes moléculaires. La concentration initiale de lacunes de structure  $c_0$  dans cet échantillon presque stoechiométrique a pu être estimée à partir de ces mesures, soit  $c_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ . Appliquant le même formalisme à l'étude de l'endommagement de résistivité électrique d'échantillons sous-stoechiométriques, nous déduisons que le volume de recombinaison spontanée  $v$  décroît rapidement quand la concentration de lacunes de structure croît :  $v$  est de l'ordre de 28 et 9 volumes moléculaires pour  $TaC_{0,92}$  et  $TaC_{0,80}$ . Nous en déduisons de plus que la résistivité de la lacune de carbone, qui vaut de l'ordre de  $6 \mu\Omega\text{cm}/\%$  dans la plage de compositions  $TaC_{0,80}$ - $TaC_{0,92}$ , croît rapidement pour atteindre environ  $15 \mu\Omega\text{cm}/\%$  pour  $TaC_{0,997}$ .

Des courbes de recuits isochrones de  $TaC_{0,997}$  irradié à deux énergies, situées de part et d'autre du seuil du tantale, nous déduisons les stades de recuits associés à la recombinaison des défauts carbone et tantale. Compte tenu des énergies de migration des lacunes, ces stades correspondent à la migration de défauts de type interstitiel.

- les défauts carbone se recuissent totalement en trois stades :

- i) stade C I centré vers 80 K, haut de 30 % ;
- ii) stade C II centré vers 170 K, haut de 30 % (avec 2 sous-stades) ;
- iii) stade C III centré vers 275 K, haut de 40 %.

- les défauts tantale se recuissent partiellement (70 %) en un seul stade entre 40 et 180 K.

De l'étude des recuits isochrones et isothermes de  $TaC_{1-x}$ , nous avons pu déduire une interprétation possible pour la recombinaison des défauts carbone d'irradiation aux électrons dans ces composés :

- Dans le cas d'échantillons presque stoechiométriques, le premier stade de recuit des défauts carbone résulte de la recombinaison de paires proches peu stables. L'énergie d'activation du processus, modulée par la présence des lacunes de structure, est de l'ordre de 0,25 eV. Le deuxième stade correspond à la recombinaison d'autres configurations de paires proches plus stables. Le troisième stade est enfin attribué à la migration libre de l'interstitiel et à sa recombinaison sur les lacunes de structure. L'irradiation au microscope électronique à 200 kV sur les stades C II ou C III ne peut alors pas induire la formation d'amas, mais uniquement d'hétérogénéités de composition locales.
- Compte tenu de la faible valeur du volume de recombinaison spontanée dans  $TaC_{0,92}$ , cette interprétation peut encore s'appliquer à ce composé, d'où l'existence de mêmes stades de recuit. Ce modèle ne permet cependant pas d'expliquer de façon satisfaisante la trop grande similitude des courbes de recuits isochrones de  $TaC_{0,92}$  et  $TaC_{0,998}$ .
- Dans le cas d'un échantillon  $TaC_{0,80}$  très sous-stoechiométrique, l'irradiation peut encore induire la création d'un défaut de type interstitiel. Les courbes de recuits isochrones obtenues, très différentes des cas précédents (un seul stade entre 50 et 250 K, recuit très supérieur à 100 %), peuvent alors être dues à des modifications des paramètres d'ordre du composé lors du recuit des interstitiels (existence possible de  $Ta_4C_3$  ou/et  $Ta_6C_5$  partiellement ordonnés).

Si nous avons pu déterminer les paramètres de l'irradiation aux électrons de  $TaC_{1-x}$  (énergies seuil de déplacement et résistivité des défauts C et Ta dans  $TaC_{0,997}$  et  $TaC_{0,80}$ ) et ceux du recuit de ces défauts (études de recuits isochrones), de nombreuses inconnues subsistent cependant quant à la caractérisation de ces défauts. Plusieurs types d'expériences nous semblent intéressants pour tenter de lever ces inconnues :

- Des simulations numériques d'irradiation de monocristaux et des expériences d'irradiation sur monocristaux étudiés par canalisation et rétrodiffusion, devraient permettre de définir les types et les configurations de défauts possibles.

- Il est ensuite nécessaire d'approfondir l'étude cinétique des recuits en faisant varier plusieurs paramètres, en particulier les concentrations de lacunes de structure, d'impuretés ou de défauts d'irradiation.

- Cette étude a de plus permis de montrer que l'analyse de l'endommagement de résistivité de TaC sous irradiation aux électrons, permet de déterminer la concentration de lacunes de composition dans les échantillons presque stoechiométriques. Il serait intéressant de continuer cette étude au voisinage de la stoechiométrie et d'en confronter les résultats avec ceux obtenus par d'autres techniques comme par exemple l'annihilation de positons.

- Enfin, la courbe de recuits isochrones de  $TaC_{0,80}$  pose le problème de la caractérisation précise des phases très sous-stoechiométriques, avec l'apparition possible de transitions ordre-désordre sur les surstructures telles que  $Ta_6C_5$  ou de changements de phase, telle que  $Ta_4C_3$ .

ANNEXE 1

## FOUR DE RECUIT IN SITU

L'établissement des courbes de recuits isochrones ou isothermes des échantillons irradiés dans VINKAC impose de pouvoir disposer directement au-dessus du bain d'hydrogène liquide d'un four. Les caractéristiques imposées à cet appareil sont :

- une bonne compacité (le dispositif de support d'irradiation impose un diamètre maximum de 38 mm),
- des montées en température de l'échantillon rapides (inférieures à 2 mn),
- une bonne stabilité thermique dans la plage 30-400 K (dérives et ondulations inférieures à 0,2 K),
- la reproductibilité des températures.

Le four existant ne répondant qu'à la première de ces conditions, nous avons conçu un dispositif permettant d'y satisfaire.

Le four (figure A1.1) est constitué d'un bloc de cuivre entouré d'un enroulement chauffant. Dans ce bloc une lumière est pratiquée dans laquelle vient s'ajuster le support des échantillons à recuire. Cette configuration permet d'obtenir un bon ajustement thermique entre le four et l'échantillon.

Pour explorer la plage de température 30-400 K, le four doit être placé dans deux positions successives :

- à basse température ( $T < 100$  K), il est entièrement immergé dans l'hydrogène liquide. Un premier écran en cuivre relié au bain d'hydrogène permet d'avoir une source froide très stable, alors qu'un deuxième écran extérieur en acier inoxydable isole le four du liquide cryogénique et permet d'atteindre des températures de l'ordre de 100 K au plus.
- à haute température ( $100$  K  $< T < 400$  K), l'ensemble est progressivement remonté dans le gaz au-dessus du bain. Les deux écrans isolent alors le four des turbulences du gaz et permettent une bonne homogénéisation de la température. Une sonde de température CLTS (non représentée sur la figure A1.1), placée au cœur du four, permet de l'asservir à un régulateur de température (type Air Liquide BT 300).

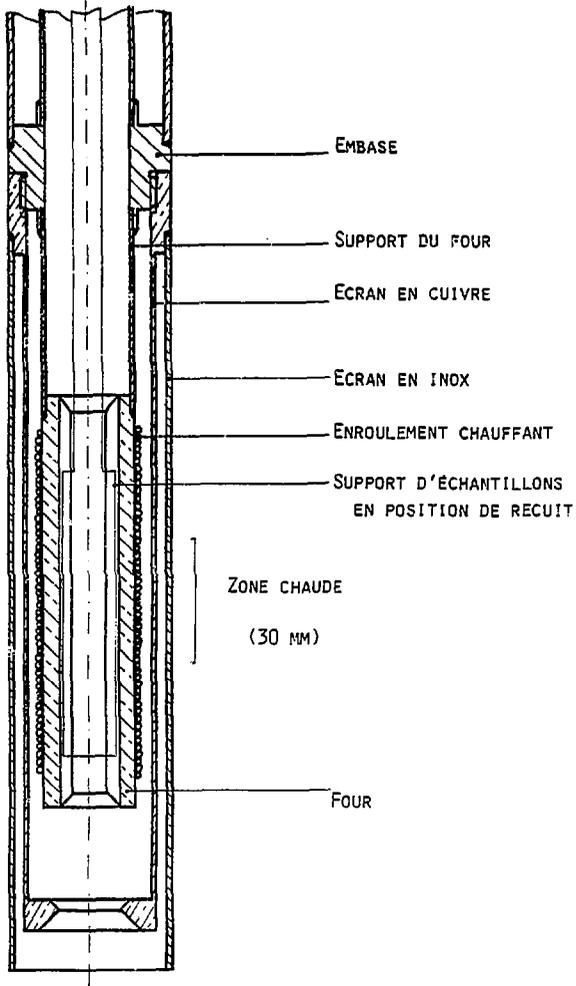


Figure A1.1 - Four de recuit.

Les performances de ce four sont les suivantes :

- montée et stabilisation en température du four en moins d'une demi-heure sur toute la plage 30-400 K à partir de 21 K ;
- montée et stabilisation en température de l'échantillon ( $\pm 0,2$  K) (quand le support d'échantillon est monté en position de recuit) en moins de 30 s sur la plage 30-200 K et en moins de 1 mn 30 s sur la plage 200-400 K ;
- gradients dans la zone chaude (zone centrale de 30 mm) inférieurs à 0,5 K/cm sur toute la plage de température, à comparer aux tailles millimétriques des échantillons (figure A1.2) ;
- reproductibilité des températures par étalonnage de la sonde de température à 21 K dans le bain d'hydrogène liquide.

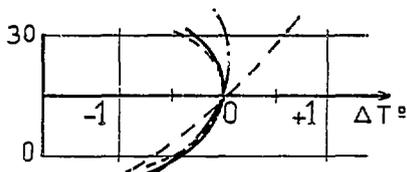


Figure A1.2 - Gradients thermiques dans la zone chaude du four.

- - - - à 40 K (cotes 0 et 30 mm) ..
- . - . - . à 70 K
- ..... à 100 K
- de 100 à 300 K.

ANNEXE 2

SECTIONS EFFICACES DE DEPLACEMENT DANS UN COMPOSE BIATOMIQUE

A2.1 - RAPPEL DANS LE CAS D'UN CORPS MONOATOMIQUE

Dans le cas d'une cible monoatomique A, Oen / 1 / a calculé la section efficace de déplacement d'un atome par un électron d'énergie  $E_e$  sous la forme :

$$\sigma_{dA}^t (E_e, Td_A ; \lambda) = \int_0^{Tm_A} v_{AA}' (T_A, Td_A) \frac{d\sigma_{eA}}{dT} (E_e ; \lambda) dT_A \quad (A2.1)$$

où :

$\sigma_{dA}^t$  : nombre d'atomes A déplacés par unité de flux électronique incident et par atome A de la cible,

$Tm_A$  : énergie maximum transférable à un atome A par un électron d'énergie  $E_e$ ,

$$Tm_A = \frac{2148 (E_e (E_e + 1,022))}{M} \quad \text{si } E_e \text{ est en MeV et } Tm_A \text{ en eV,}$$

M : masse atomique de A,

$\frac{d\sigma_{eA}}{dT}$  : section efficace différentielle de Mott pour une collision entre un électron d'énergie  $E_e$  et un atome A, conduisant à un transfert d'énergie  $T_A$  à l'atome A,

$v_{AA}'$  : fonction décrivant, d'une part, la probabilité  $p(T_A)$  de déplacement d'un atome A lors d'un choc direct avec un électron et, d'autre part, le nombre d'atomes A,  $n_{AA}$  déplacés lors d'une cascade de déplacement initiée par un primaire recevant une énergie suffisante  $T_A$  :

$$v_{AA}' = p(T_A) + n_{AA}(T_A) \quad (A2.2)$$

$$p(T_A) = \begin{cases} 0 & \text{si } T_A < Td_A \\ 1 & \text{si } T_A \geq Td_A \end{cases} \quad (A2.3)$$

$Td_A$  est l'énergie seuil de déplacement, c'est-à-dire l'énergie minimale telle qu'un atome le recevant est déplacé d'une manière stable de son site atomique. Dans le cas de modèles prenant en compte la structure cristalline réelle du matériau, il est nécessaire d'introduire des fonctions de probabilité  $p(T_A)$  plus complexes, puisque l'énergie seuil de déplacement dépend de l'environnement et de la direction d'éjection de l'atome / 2 / (cf. § 3.1, Chapitre 1).

$n_{AA}(T_A)$ , dans un modèle statistique de Kinchin-Pease modifié / 3 /, s'écrit :

$$n_{AA}(T_A) = \begin{cases} 0 & \text{si } T_A < 2 Td_A \\ 0,8 \left( \frac{T_A - 2 Td_A}{2Td_A} \right) & \text{si } T_A \geq 2 Td_A \end{cases} \quad (A2.4)$$

Il est en effet nécessaire de transférer une énergie d'au moins  $2Td_A$  pour initier une cascade de déplacement induisant plus d'un déplacement atomique stable.

## A2.2 - CAS D'UNE CIBLE BIATOMIQUE

Cette même formulation s'applique au cas de cibles biatomiques, telles qu'un carbure métallique  $MC_{1-x}$ . Il faut cependant, pour le calcul des contributions des cascades, prendre en compte les différents types de collisions atomiques possibles. Ceci peut être réalisé en introduisant des fonctions  $n_{ij}(T_i)$  donnant le nombre d'atomes de type  $j$  déplacés par une cascade initiée sur un atome de type  $i$  recevant l'énergie  $T_i$  :

$$\begin{aligned} \sigma_{deM}^t(E_e, Td_M; MC_{1-x}) &= \int_0^{Tm_M} v'_{MM}(T_M, Td_M) \frac{d\sigma_{eM}}{dT}(E_e; MC_{1-x}) dT_M \\ &+ (1-x) \int_0^{Tm_C} v'_{CM}(T_C, Td_M) \frac{d\sigma_{eC}}{dT}(E_e; MC_{1-x}) dT_C \end{aligned} \quad (A2.5.a)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{deC}^t(E_e, Td_C; MC_{1-x}) &= (1-x) \int_0^{Tm_C} v'_{CC}(T_C, Td_C) \frac{d\sigma_{eC}}{dT}(E_e; MC_{1-x}) dT_C \\ &+ \int_0^{Tm_M} v'_{MC}(T_M, Td_C) \frac{d\sigma_{eM}}{dT}(E_e; MC_{1-x}) dT_M \end{aligned} \quad (A2.5.b)$$

$\sigma_{deM}^t$  et  $\sigma_{deC}^t$  sont respectivement le nombre d'atomes de métal et de carbone (ramenés au taux d'occupation des sous-réseaux M et C, d'où le terme  $(1-x)$  devant les termes C dû au caractère lacunaire du sous-réseau carbone) par unité de flux incident et par site de sous-réseau. Comme précédemment, les  $v'_{ij}$  sont donnés par :

$$v_{ij}^i(T_i) = \delta_{ij} P_i(T_i) + n_{ij}(T_i) \quad (A2.6)$$

Les  $n_{ij}(T_i)$  ont été calculés récemment par Lesueur / 4 /. Les fonctions obtenues sont proches de droites, dont l'équation peut s'écrire sous la forme de l'équation (A2.4) (figure A2.1). On peut alors calculer facilement les sections efficaces de déplacement à partir des tables de Oen / 5 /.

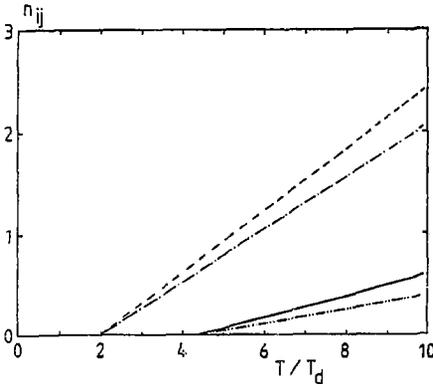


Figure A2.1 - Nombre d'atomes "j" déplacés au cours d'une cascade initiée par un atome "i" dans TaC<sub>0,80</sub> :

	i	j
-----	Ta	Ta
-.-.-.-.	C	C
—————	C	Ta
-.-.-.-.	Ta	C

Chacune des sections efficaces de déplacement d'un type d'atome est ainsi la somme de trois termes relatifs au :

- déplacement direct d'un atome suite à un choc électronique,
- déplacement d'un atome lors d'une cascade de collisions initiée par un atome du même type,
- déplacement d'un atome lors d'une cascade de collisions initiée par un atome de l'autre type.

Ces trois termes sont représentés sur la figure A2.2.a pour le déplacement du carbone dans le carbure de tantale TaC<sub>0,99</sub> pour un seuil de déplacement de 4 eV. L'importance des cascades mixtes (ici Ta - .... - C) est visible en comparant les figures A2.2.a et A2.2.b.

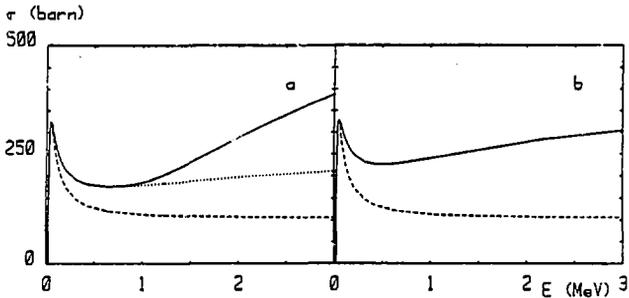


Figure A2.2 - Section efficace de déplacement du carbone pour un seuil  $Td_C = 4$  eV.

a) en prenant en compte les cascades mixtes (cas de  $TaC_{0,99}$ ) :

- : section efficace totale
- .... : négligeant les cascades Ta-C
- : négligeant les cascades C-C.

b) en négligeant les cascades mixtes (cas du carbone pur) :

- : section efficace totale
- : négligeant les cascades.

### A2.3 - APPROXIMATION POUR LES ÉLÉMENTS LÉGERS

Le calcul des sections efficaces de déplacement des éléments légers ( $Z < 19$ ) ne nécessite pas le calcul complet de la série de Mott. Des approximations facilement calculables peuvent être utilisées. Ainsi, pour déterminer la section efficace de déplacement du carbone dans TaC (à l'exception du terme de cascades mixtes qui fait intervenir la section efficace de collision du tantalum), nous avons utilisé l'approximation de Mc Kinley et Feshbach / 6 / donnant :

$$\frac{d\sigma_{eC}}{dT} (Tm) = 0,25 Z^2 \left( \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} \right) \frac{Tm}{T^2} \left[ 1 - \beta^2 \frac{T}{Tm} + \pi \alpha \beta \left[ \left( \frac{T}{Tm} \right)^{1/2} - \frac{T}{Tm} \right] \right] \quad (A2.7)$$

où  $\frac{d\sigma_{eC}}{dT}$  est en barn/eV (1 barn =  $10^{-28}$  m<sup>2</sup>) et :

$$\beta^2 = \frac{v^2}{c^2} = 1 - \left( \frac{m_0 c^2}{E + m_0 c^2} \right)^2 = 1 - \left( \frac{0,511}{E + 0,511} \right)^2 \quad \text{si } E \text{ est en MeV}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{\pi C} = \frac{1}{137}$$

Les sections efficaces totales de déplacement de Ta et C dans  $TaC_1$ , ainsi calculées sont représentées sur la figure A2.3 pour différentes énergies seuil de déplacement  $Td_{Ta}$  et  $Td_C$ .

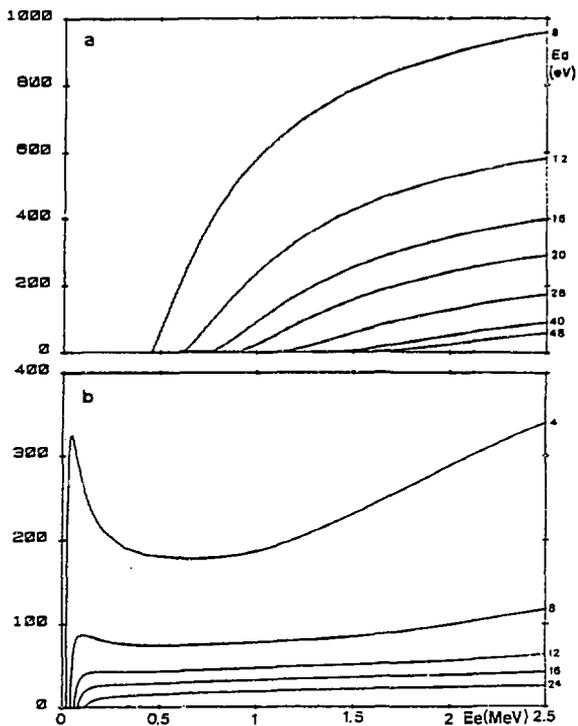


Figure A2.3 - Sections efficaces totales de déplacement par des électrons dans  $TaC_{0,99}$  calculées pour différentes énergies seuil de déplacement :

- a : Ta
- b : C.

A2.4 - BIBLIOGRAPHIE

- / 1 / O.S. OEN  
Rapport ORNL-4897 (1973).
- / 2 / P. VAJDA  
Rev. Mod. Phys. 49, 481 (1977).
- / 3 / Défauts ponctuels dans les solides, Editions de Physique,  
Orsay (France), p. 166 (1978).
- / 4 / D. LESUEUR  
Phil. Mag. A, 44,4, 905 (1981).
- / 5 / D. LESUEUR, J. MORILLO, H. MUTKA, A. AUDOUARD, J.C. JOUSSET  
Rad. Eff. 77, 125 (1983).
- / 6 / W.A. Mc KINLEY, H. FESHBACH  
Phys. Rev. 74, 12 (1948).

### ANNEXE 3

#### CORRECTIONS DE DISPERSION ET DE PERTES D'ÉNERGIE ÉLECTRONIQUES

Lors de la traversée des différents milieux constituant le dispositif d'irradiation (fenêtre d'inox, bain d'hydrogène liquide et échantillon), les électrons issus de l'accélérateur sont dispersés et ralentis. Nous avons développé un calcul simplifié permettant d'évaluer ces effets pour obtenir les conditions de dispersion et d'énergie des électrons à l'entrée et dans l'échantillon irradié.

#### A3.1 - PERTES D'ÉNERGIE ÉLECTRONIQUE

Nous nous sommes appuyés, pour évaluer les pertes d'énergie lors de la traversée des différents milieux, sur le rapport de Pagès et al. / 1 /. Dans celui-ci, les pertes d'énergie sont calculées pour un grand nombre d'éléments et d'énergies en prenant en compte les pertes d'énergie par ionisation et excitation électroniques des atomes du milieu traversé et par émission de rayonnement de freinage. Ces pertes sont exprimées en  $\text{MeV}/\text{cm}^2/\text{g}$ . Multipliées par la densité du milieu, elles sont ainsi exprimées en pertes d'énergie par unité de parcours effectif des électrons dans ce milieu (voir paragraphe suivant).

Pour plus de facilité lors des calculs, nous avons ajusté ces tables par des fonctions simples du type :

$$\frac{dE}{d\rho} = - \left( \frac{a}{E} + b E + c \right) \quad (\text{A3.1})$$

où  $\rho$  est le parcours effectif des électrons dans le milieu.

Une telle fonction permet de rendre compte des pertes d'énergie dans la gamme 0,05 - 3 MeV avec une précision relative meilleure que 5 % pour les différents milieux rencontrés ici, à savoir le fer (pour l'inox), l'hydrogène liquide, le carbone et le tantale. Les coefficients a, b et c sont représentés sur le tableau 1. Dans le cas de TaC, ils ont été obtenus en calculant une moyenne pondérée par leur densité relative dans TaC des coefficients du carbone et du tantale.

TABLEAU A3.1 - Coefficients de pertes d'énergie électronique.

$\frac{dE}{dp} = - \left( \frac{a}{E} + b E + c \right)$ E en MeV dE/dp en keV/ $\mu$ m	d g/cm <sup>3</sup>	a	b	c
Fe	7,8	0,13	0,08	0,90
H <sub>2</sub>	0,071	0,003	0,001	0,024
C (dans TaC)	0,84	0,02	0,013	0,1
Ta (dans TaC)	13,59	0,26	0,27	1,38
TaC	14,43	0,25	0,25	1,30

A3.2 - PARCOURS EFFECTIF ÉLECTRONIQUE

A cause de la dispersion des électrons lors de la traversée d'un matériau, la longueur du parcours suivi par ces électrons, appelée parcours effectif, est supérieure à l'épaisseur réelle du matériau traversé. Ceci se traduit, d'une part, par l'augmentation des pertes d'énergie électronique par unité d'épaisseur traversée (d'où l'expression en dE/dp dans le paragraphe précédent), et, d'autre part, par l'augmentation de la probabilité de déplacement d'un atome de l'échantillon et donc, l'augmentation de la section efficace apparente de déplacement (cf. Annexe 5).

Le parcours effectif total p pour les électrons d'énergie constante E traversant une épaisseur x de matériau a été évalué par Sherman / 2 / à partir des travaux de Rose / 3 / et de Goudsmit et Saunderson / 4 /. Ce parcours effectif s'exprime par :

$$p = x (1 + \alpha x) \tag{A3.2}$$

avec :

$$\alpha = 2 \pi d \frac{N_0 Z (Z+1)}{A} \frac{e^4}{m_e^2 c^4 3^4 \gamma^2} \left( \ln \frac{183}{Z^{1/3}} + \ln \frac{103}{Z} \frac{Z^2}{\gamma} \right)$$

où :

- |                |  |                        |
|----------------|--|------------------------|
| d              | densité  | } du matériau traversé |
| Z              | numéro atomique                                  |                        |
| A              | masse atomique                                   |                        |
| N <sub>0</sub> | nombre d'Avogadro (6,02.10 <sup>23</sup> /mole). |                        |
| m <sub>e</sub> | masse au repos de l'électron (0,511 MeV)         |                        |

c vitesse de la lumière ( $3.10^8$  m.s<sup>-1</sup>)

$$\beta^2 = \frac{v^2}{c^2} = 1 - \left( \frac{m_e c^2}{E + m_e c^2} \right)^2 ; \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

A partir de la théorie de Bothe / 5 / , Soum / 6 / a étudié le comportement exact d'un faisceau électronique traversant un matériau. Il ressort de ces études que le paramètre  $\alpha_p$ , où  $\alpha$  et  $p$  sont définis précédemment, est rattaché au carré de l'angle de diffusion moyen  $\theta_p^2$  du faisceau. Nous supposons, dans le but de simplifier les calculs ultérieurs, que  $\alpha_p$  est proportionnel à  $\theta_p^2$ . D'autre part, Soum a démontré expérimentalement que  $\theta_p$  sature vers une valeur de 37°, la loi de distribution angulaire du faisceau passant progressivement d'une gaussienne à une loi en  $\cos^2 \theta_p$ . Nous supposons simplement ici que, quand  $\theta_p$  atteint 37°,  $\alpha_p$  reste constant. En différenciant l'expression (A3.2), nous obtenons donc l'augmentation de parcours effectif  $dp$  par unité d'épaisseur traversée  $dx$  :

$$\frac{dp}{dx} = \frac{1 + 2 \alpha (E) x}{1 + x^2 \cdot \frac{d\alpha}{dE} \left( \frac{a}{E} + b E + c \right)} \quad \text{si } \theta_p < 37^\circ$$

(A3.3)

$$\frac{dp}{dx} = \frac{1 + 2 \alpha (E) x}{1 + x^2 \cdot \frac{\alpha}{p}} \quad \text{si } \theta_p \geq 37^\circ$$

### A3.3 - ÉNERGIE ET DISPERSION À L'ENTRÉE DE L'ÉCHANTILLON

L'expression (A3.2) donnant le parcours effectif moyen des électrons n'est valable que pour des échantillons suffisamment minces pour que l'énergie puisse y être considérée comme constante. Ceci n'est évidemment pas le cas ici (traversée d'une fenêtre d'une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$  puis traversée de 1 500  $\mu\text{m}$  d'hydrogène liquide, puis, enfin, traversée de l'échantillon épais de 100  $\mu\text{m}$ ). Nous avons donc développé un calcul tranche par tranche de traversée de ces milieux successifs.

Nous supposons d'abord que, vu la géométrie de l'accélérateur / 7 / , le faisceau d'électrons est initialement parallèle et monoénergétique, d'énergie  $E_0$ . La fenêtre d'inox étant découpée en tranches fines (épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ ), nous calculons dans chacune de ces tranches l'augmentation de parcours effectif des électrons (équation (A3.3)) et la perte d'énergie électronique induite (équation (A3.1)).

Pour tenir compte du passage de la fenêtre d'inox au bain d'hydrogène liquide, nous calculons une épaisseur équivalente d'hydrogène liquide telle que le faisceau serait autant dispersé après sa traversée qu'après la traversée de la fenêtre. Puisque nous avons supposé précédemment que  $\alpha_p$  est proportionnel à la dispersion moyenne du faisceau, cette épaisseur équivalente est donnée par (équation (A3.2) inversée) :

$$\alpha_e^{H_2} = \left( \sqrt{1 + 4 \alpha_e^{H_2} \alpha^{H_2}} - 1 \right) / 2 \alpha^{H_2} \quad (A3.4)$$

où  $p_e^{H_2}$ , parcours effectif équivalent d'hydrogène liquide, est obtenu par :

$$\alpha_e^{H_2} p_e^{H_2} = \alpha^I p^I \quad (A3.5)$$

où :

$\alpha^I$  : coefficient de dispersion dans l'inox (équation (A3.2)), calculé pour l'énergie moyenne des électrons à la sortie de la fenêtre d'inox  $E_S^I$ .

$p^I$  : parcours effectif total dans la fenêtre d'inox.

$\alpha^{H_2}$  : coefficient de dispersion dans l'hydrogène liquide (équation (A3.2)) calculé pour  $E_S^I$ .

Le calcul se poursuit dans l'hydrogène de la même façon que dans la fenêtre d'inox : augmentation du parcours effectif (équivalent) et perte d'énergie correspondante tranche à tranche (l'épaisseur choisie pour les tranches dans l'hydrogène étant de 100  $\mu$ m). A la fin du calcul de la traversée de l'hydrogène, nous obtenons les coefficients  $\alpha_e^{H_2}(E_e)$ .  $p^{H_2}$  donnant la dispersion du faisceau à l'entrée de l'échantillon, et permettant de calculer une épaisseur équivalente d'échantillon (tableau A3.2). Dans l'échantillon, il est nécessaire de calculer en plus de l'augmentation de parcours effectif et des pertes d'énergie, les sections efficaces de déplacement (cf. Annexe 5).

TABLEAU A3.2 - Energies, parcours effectifs et coefficients de dispersion des électrons lors de la traversée de la fenêtre d'inox et du bain d'hydrogène liquide.

- $E_0$  : énergie initiale des électrons (MeV).  
 $p^I$  : parcours effectif des électrons dans l'inox ( $\mu\text{m}$ ).  
 $E_S^I$  : énergie des électrons à la sortie de la fenêtre d'inox (MeV).  
 $p_{\alpha}^{H_2} - p_e^{H_2}$  : parcours effectif des électrons dans l'hydrogène liquide.  
 $E_e$  : énergie des électrons à l'entrée de l'échantillon.  
 $\alpha_{\alpha}^{H_2} \cdot p^{H_2}$  : coefficient de dispersion des électrons à l'entrée de l'échantillon.

$E_0$ (MeV)	$p^I$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_S^I$ (MeV)	$p_{\alpha}^{H_2} - p_e^{H_2}$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_e$ (MeV)	$\alpha_{\alpha}^{H_2} \cdot p^{H_2}$
0,3	32,2	0,255	2960	0,105	6,777
0,35	30,7	0,309	2503	0,201	2,091
0,4	29,7	0,362	2267	0,272	1,215
0,45	28,9	0,414	2118	0,334	0,8423
0,5	28,3	0,465	2015	0,392	0,6357
0,6	27,5	0,567	1881	0,503	0,4154
0,75	26,8	0,719	1767	0,661	0,2625
1	26,1	0,97	1670	0,918	0,1532
1,25	25,8	1,22	1620	1,17	0,1032
1,5	25,6	1,47	1590	1,42	0,0752
1,75	25,5	1,72	1569	1,67	0,0577
2	25,4	1,97	1556	1,92	0,0459
2,25	25,3	2,22	1546	2,17	0,0375
2,5	25,2	2,47	1538	2,42	0,0313
3	25,2	2,97	1528	2,92	0,0228

A3.4 - BIBLIOGRAPHIE

- / 1 / L. PAGES, E. BERTEL, H. JOFFRE, L. SKLAVENITIS  
Rapport CEA-R-3942 (1970).
- / 2 / C.H. SHERMAN  
Parke Math. Labs. Rept. n° 2, Contract n° AF 19 (629) - 2419 (1963).
- / 3 / M.E. ROSE  
Phys. Rev. 58, 90 (1940).
- / 4 / S. GOUDSMIT, J.L. SAUNDERSON  
Phys. Rev. 57, 24 (1940).
- / 5 / W. BOTHE  
Z. Phys. 54, 161 (1929).  
Hand. Phys. 22, 1 (1933).
- / 6 / G. SOUM  
Thèse d'Etat, Toulouse (France) (1980).
- / 7 / J. DURAL  
Thèse d'Université, Poitiers (France) (1980).

ANNEXE 4

DETERMINATION DU FLUX D'ELECTRONS REEL A L'ENTREE DE L'ECHANTILLON

Cette annexe est la version simplifiée d'un rapport à paraître / 1 /.

A4.1 - INTRODUCTION

De par la géométrie de l'accélérateur Van de Graaff VINKAC / 2 /, le flux d'électrons reçu par l'échantillon  $\phi_e$  irradié est une valeur intermédiaire de deux mesures : d'une part, la mesure du flux  $\phi_{CF}$  reçu par une cage de Faraday située en arrière du cryostat à hydrogène liquide refroidissant l'échantillon, d'autre part, la mesure  $\phi_{CE}$  effectuée sur une cage de Faraday escamotable située en avant de ce cryostat (figure A4.1). Le cryostat est constitué, au niveau du faisceau d'électrons, de deux fenêtres d'inox épaisses de 25  $\mu$ m séparées par 3 mm d'hydrogène liquide. A cause de la dispersion du faisceau dans ce cryostat, le rapport des mesures de flux  $\phi_{CE}/\phi_{CF}$  qui est de l'ordre de 2 pour des électrons

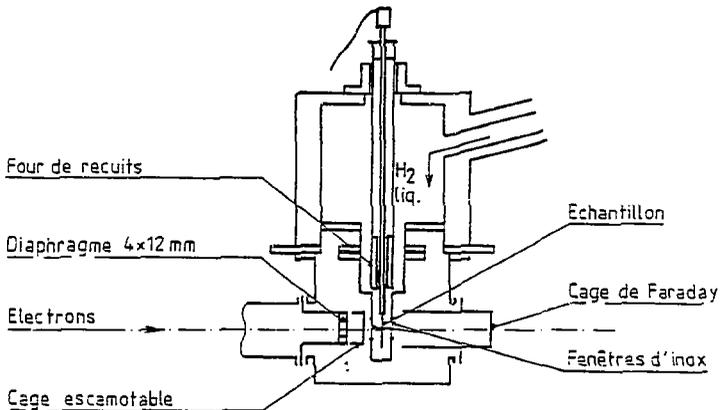


Figure A4.1 - Géométrie du cryostat VINKAC.

de 2,5 MeV, croît jusqu'à 140 pour des électrons de 0,4 MeV. Ainsi, d'une part, la valeur  $\phi_{CF}$  est très imprécise, et, d'autre part, la valeur du flux réel sur l'échantillon  $\phi_e$  n'est connue que de façon très imparfaite. Il nous a donc été nécessaire, pour déterminer précisément la courbe de production de défauts dans TaC, d'obtenir les valeurs réelles de  $\phi_e/\phi_{CF}$ .

Nous avons pour cela utilisé un échantillon mince ( $2 \times 0,1 \times 0,1 \text{ mm}^3$ ) de conducteur organique TMTSF-DMTCNQ / 3 /. Ce composé est constitué d'empilements de molécules planes et est donc fortement anisotrope : sa conductivité électrique transverse (mesurée perpendiculairement aux empilements) est environ 100 fois plus faible que la conductivité longitudinale. Il présente de plus une transition semi-conducteur/métal vers 40 K. Ces propriétés permettent d'interpréter la courbe d'endommagement de sa conductivité électrique mesurée longitudinalement sous irradiation aux électrons à basse température (figure A4.2) : l'irradiation qui induit des ruptures sur les empilements par excitation électronique, a pour effet de faire transiter des zones de l'échantillon de l'état semi-conducteur vers l'état métallique, d'où l'augmentation de sa conductivité. Aux plus fortes doses apparaissent dans ces zones métalliques des défauts (chaînes rompues). La conduction ne peut plus alors se faire que par des sauts d'électrons d'une chaîne rompue à l'autre. Ce parcours en zig-zag fait intervenir la conductivité transverse, d'où la diminution de la conductivité mesurée longitudinalement.

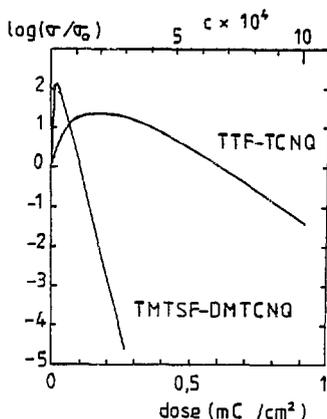


Figure A4.2 - Courbe d'endommagement de la conductivité électrique  $\sigma/\Delta\phi$  de TMTSF-DMTCNQ.

Les variations résultantes de conductivité sont de l'ordre de quatre ordres de grandeur pour des doses d'électrons très faibles ( $0,1 \text{ mC/cm}^2$ ). Ce composé est donc un dosimètre très sensible, bien adapté au cas présent.

## A4.2 - MÉTHODE

L'échantillon est placé dans le plan central du cryostat qui contient les échantillons irradiés, perpendiculairement au grand axe du diaphragme de sélection de l'accélérateur (4 x 12 mm) et peut se déplacer selon cet axe (figure A4.3.a). Sa résistivité électrique  $\rho$  est mesurée classiquement (cf. § 2.5, Chapitre 2).

La courbe d'endommagement  $\Delta\rho$  ( $\phi_{CE}$ ) est enregistrée pour plusieurs positions de l'échantillon (figure A4.3.b). Le rapport des pentes de la courbe d'endommagement lors des changements de positions, donne directement le rapport des densités électroniques pour ces positions successives. Nous pouvons ainsi, de point en point, tracer la carte des densités électroniques relatives (figure A4.3.c). Les incertitudes cumulées sur les rapports des pentes successifs sont de l'ordre de 10 % pour l'ensemble d'un balayage.

Le rapport des flux  $\phi_e/\phi_{CE}(E_a)$  est alors égal au rapport de l'amplitude de la courbe  $\phi(x)$  au centre de la fenêtre sur son aire totale (cette aire est obtenue par intégration en supposant que les "ailes" en dehors de la fenêtre ont un profil constant sur tout le pourtour de la fenêtre) (figure A4.3.d).

## A4.3 - RÉSULTATS

Les profils d'intensité relative obtenus pour plusieurs énergies dans la gamme 0,4 - 2,5 MeV sont représentés sur la figure A4.3.d, en regard du grand axe du diaphragme de l'accélérateur (cotes -6 et +6). Ils ont été normalisés de façon à ce que l'aire comprise sous les courbes soit la même pour toutes les énergies.

Pour les hautes énergies, le profil à l'intérieur de la fenêtre est pratiquement constant. Par contre, pour les basses énergies, le rapport des densités de courant entre le centre et le bord de la fenêtre peut atteindre 2, ce qui restreint la zone utile à quelques millimètres au centre de cette fenêtre. Cet effet entraîne de plus une sous-évaluation de la surface des "ailes", et donc une surévaluation du rapport  $\phi_e/\phi_{CE}$ .

L'ensemble des déterminations  $\phi_e/\phi_{CE}(E_a)$  est représenté sur la figure A4.4. Ces résultats peuvent s'ajuster par une fonction simple :

$$\frac{\phi_e}{\phi_{CE}}(E_a) = R(E_a) = 1 - \frac{0,2}{E_a^x} \quad \left\{ \begin{array}{l} x = 1 \quad ; E_a < 1 \text{ MeV} \\ x = 0,7 \quad ; E_a > 1 \text{ MeV} \end{array} \right.$$

où  $E_a$  est l'énergie nominale des électrons fournis par l'accélérateur.

Compte tenu des incertitudes expérimentales, cette expression permet de déterminer  $R(E_a)$  dans la plage 0,4-2,7 MeV avec une précision relative de l'ordre de 10 %.

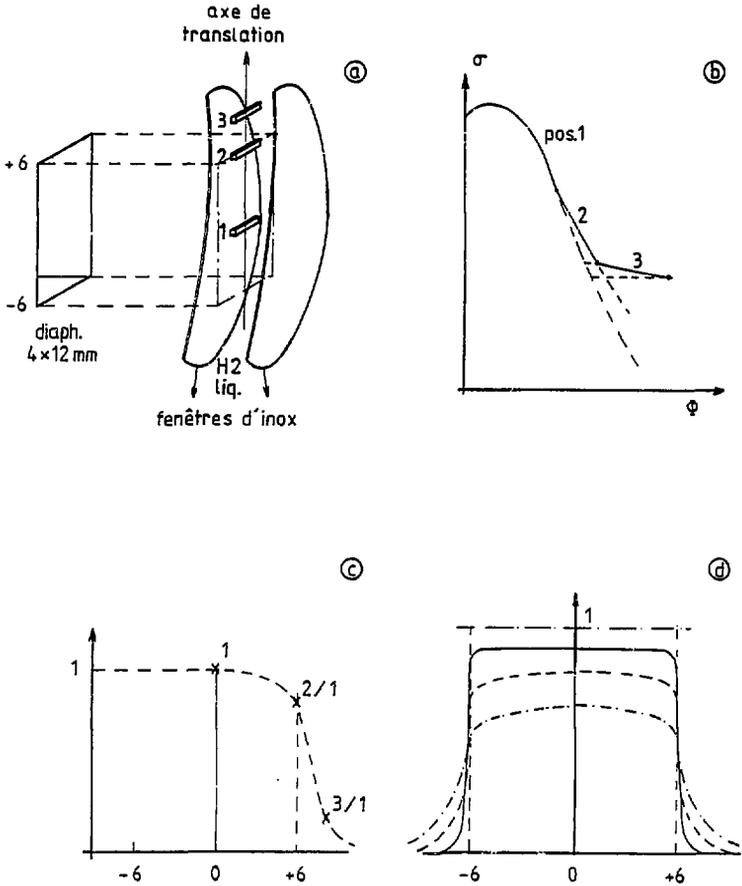


Figure A4.3 - Etalonnage du faisceau de l'accélérateur VINKAC.

- a : schéma simplifié du cryostat d'irradiation VINKAC.
- b : enregistrement de la courbe  $\sigma/\Delta\phi$  de TMSF-DMTCNQ pour les positions successives 1, 2 et 3 de l'échantillon (figure A4.3.a).
- c : construction du profil d'intensité d'électrons.
- d : profils d'intensités le long du grand axe du diaphragme :
  - :  $E_a = 2,5$  MeV
  - :  $E_a = 1,25$  MeV
  - .-.- :  $E_a = 0,6$  MeV.

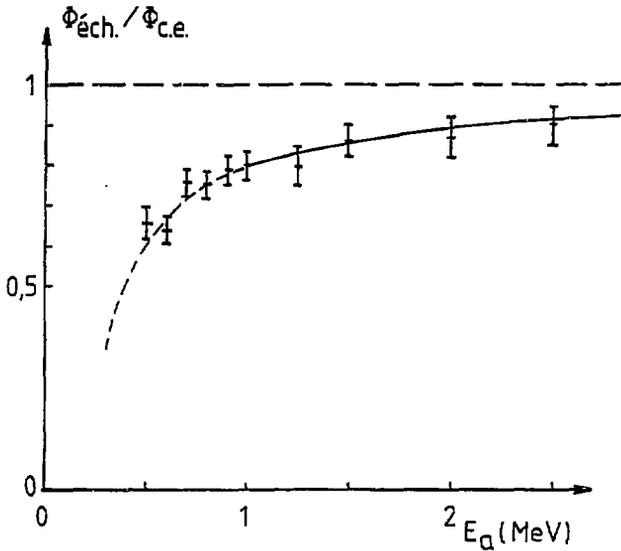


Figure A4.4 - Rapport du flux reçu sur l'échantillon au flux mesuré sur la cage escamotable.

— : ajustement pour  $E_Q > 1$  MeV :  $R = 1 - \frac{0,2}{E^{0,7}}$

----- : ajustement pour  $E_Q \leq 1$  MeV :  $R = 1 - \frac{0,2}{E}$ .

#### A4.4 - BIBLIOGRAPHIE

- / 1 / D. GOSSET, S. BOUFFARD, J. MORILLO  
Rapport CEA (à paraître).
- / 2 / J. DURAL  
Thèse d'Université, Poitiers (France) (1980).
- / 3 / S. BOUFFARD  
Rapport CEA-R-5149 (1982)  
Thèse d'Etat, Orsay (France) (1981).

ANNEXE 5

SECTION EFFICACE DE DEPLACEMENT DU CARBONE ET DU TANTALE  
DANS UN ECHANTILLON TAC EPAIS

A5.1 - DISPERSION ET PERTES D'ENERGIE DU FAISCEAU DANS TAC

La traversée de l'échantillon entraîne une dispersion supplémentaire du faisceau d'électrons. L'augmentation de parcours effectif et les pertes d'énergie induites obligent à développer pour le calcul de la section efficace de déplacement de C - ou de Ta - dans l'échantillon une procédure équivalente à celle détaillée dans l'Annexe 3.

A l'entrée de l'échantillon, nous calculons une épaisseur équivalente de TaC rendant compte de la dispersion du faisceau après la traversée de la fenêtre d'inox et du bain d'hydrogène liquide telle que :

$$\alpha_{\text{TaC}} (E_e) \cdot P_{e \text{ TaC}} = \alpha_{\text{H}_2} (E_e) \cdot P_{\text{H}_2} \quad (\text{A5.1})$$

où :

$\alpha_{\text{TaC}}$  : coefficient de calcul du parcours effectif dans TaC, calculé pour l'énergie à l'entrée de l'échantillon  $E_e$  (ce coefficient est obtenu en calculant la moyenne pondérée par leur densité respective dans TaC des coefficients de parcours effectif de C et de Ta :  $\alpha_{\text{TaC}} d_{\text{TaC}} = \alpha_{\text{C}} d_{\text{C}} + \alpha_{\text{Ta}} d_{\text{Ta}}$  (cf. Annexe 3) ;

$\alpha_{\text{H}_2}$  : coefficient de parcours effectif dans l'hydrogène liquide calculé pour  $E_e$  ;

$P_{\text{H}_2}$  : parcours effectif cumulé dans l'hydrogène liquide, incluant le parcours effectif équivalent correspondant à la traversée de la fenêtre d'inox ;

$P_{e \text{ TaC}}$  : parcours effectif équivalent de TaC.

L'échantillon est ensuite fictivement divisé en fines tranches (épaisseurs de 4  $\mu\text{m}$  pour une épaisseur totale de 100  $\mu\text{m}$ ) dans chacune desquelles nous calculons successivement l'incrément de parcours effectif, les pertes d'énergie moyennes subséquentes, et le nouveau paramètre de parcours effectif  $\alpha$ . Les coefficients de pertes d'énergie (cf. Annexe 3) ont été obtenus en calculant une moyenne pon-

dérée par la densité respective de C et Ta dans TaC des coefficients de pertes d'énergie dans C et Ta purs obtenus à partir des résultats de Pagès et al. (tableau A5.1) :

TABLEAU A5.1 - Coefficients de perte d'énergie dans C, Ta et TaC.

$\frac{dE}{dp} = -(\frac{a}{E} + bE + c)$ (en keV/ $\mu$ m)	a	b	c	d (en g/cm <sup>3</sup> )
C	.02	.013	.1	.84
Ta	.26	.27	1.38	13.59
TaC	.25	.25	1.30	14.43

#### A5.2 - SECTION EFFICACE DE DÉPLACEMENT DU CARBONE

Dans chaque tranche, nous calculons également la section efficace totale de déplacement du carbone. Puisque cet élément est léger, nous pouvons utiliser l'approximation de Mc Kinley-Feshbach, à laquelle nous adjoignons les calculs des coefficients de cascades de Lesueur. Cette section efficace est ainsi obtenue, pour la tranche "i", par :

$$\sigma_{dC}^i = \sigma_{dC}^t(E^i, Td_C ; TaC_{0,99}) \cdot \frac{\Delta p^i}{\Delta t} \quad (A5.2)$$

où :

$\sigma_{dC}^i$  : section efficace de déplacement du carbone dans le i<sup>ème</sup> tranche ;

$\sigma_{dC}^t$  : section efficace totale de déplacement du carbone pour l'énergie électronique  $E^i$  et le seuil de déplacement  $Td_C$  (cf. Annexe 2) ;

$E^i$  : énergie électronique, supposée constante, dans la tranche i ;

$\Delta p^i$  : augmentation de parcours effectif des électrons lors de la traversée d'une tranche, d'épaisseur  $\Delta t$ .

En effet, pour tenir compte de la dispersion des électrons et de l'augmentation du nombre de chocs atomiques qui en résulte, il est nécessaire de multiplier la section efficace par le rapport du parcours effectif à l'épaisseur traversée.

Pour pouvoir comparer la courbe expérimentale de production de défauts  $\Delta p / \Delta \phi(E)$  au taux d'endommagement théorique de résistivité électrique  $\int_{dC}^t p_C \sigma_C^F$ , il est nécessaire de calculer à partir de  $\sigma_{dC}^i(E_i)$  une section efficace totale de déplacement  $\sigma_{dC}^t p_C$  est ici la probabilité de création d'un défaut carbone stable).

Cette section efficace est obtenue ici en considérant que les "tranches" de l'échantillon constituent autant de résistances placées en parallèle. L'augmentation de résistivité d'une tranche "i" est donnée par (cf. Chapitre 3, § A3.1) :

$$\Delta \rho^i = \sigma_{dC}^i (E_i) \cdot P_C \rho_C^F \cdot \Delta \phi_e \quad (A5.3)$$

où  $\Delta \phi_e$ , flux électronique à l'entrée de l'échantillon, est supposé constant dans toute son épaisseur. Par sommation, nous obtenons l'augmentation totale de résistivité de l'échantillon :

$$\Delta \rho^t = \rho_0 \left[ \frac{1}{\frac{\Delta t}{e} \sum_i \left( \frac{1}{1 + \Delta \rho^i / \rho_0} \right)} - 1 \right] \quad (A5.4)$$

où e est l'épaisseur totale de l'échantillon et  $\rho_0$  sa résistivité initiale. Puisque les  $\Delta \rho^i$  sont très petits, nous supposons que  $\rho_0$  est constant dans toute l'épaisseur de l'échantillon et pour toutes les énergies étudiées. Nous pouvons donc développer l'équation (A5.4) au premier ordre, pour obtenir :

$$\Delta \rho^t = \sum_j \Delta \rho^j \frac{\Delta t}{e} \quad (A5.5)$$

La section efficace totale de déplacement est alors définie à partir de :

$$\frac{\Delta \rho^t}{\Delta \phi_e} (E_e) = P_C \rho_C^F \sigma_{dC}^t \quad (A5.6)$$

où  $E_e$  est l'énergie électronique à l'entrée de l'échantillon. Nous en déduisons :

$$\sigma_{dC}^t (E_e, Td_C ; TaC) = \frac{1}{e} \sum_i \Delta \rho^i \sigma_{dC}^t (E_i, Td_C ; TaC) \quad (A5.7)$$

Les courbes ainsi obtenues sont représentées sur la figure A5.1. Leur allure est très différente des courbes de sections efficaces totales de déplacement du carbone présentées dans l'Annexe 2, c'est-à-dire dans le cas d'un échantillon infiniment mince irradié par un faisceau d'électrons parallèle. Cette allure est discutée au paragraphe 3.5.1, Chapitre 3.

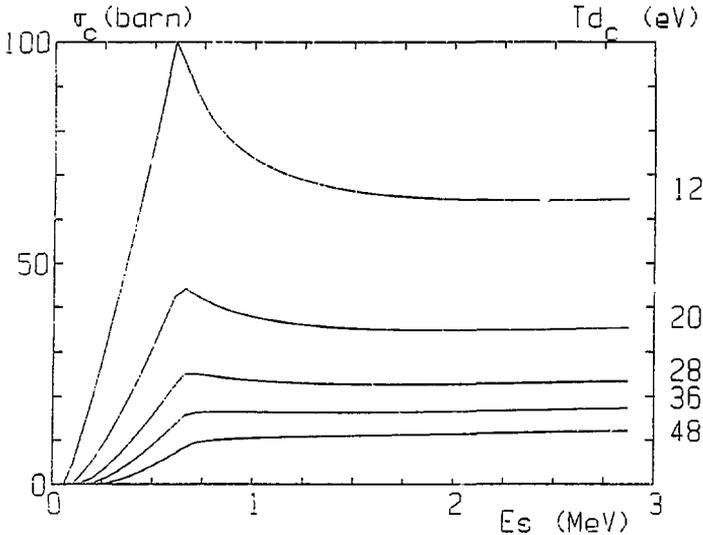


Figure A5.1 - Section efficace totale de déplacement du carbone dans  $TaC_{0,99}$  pour plusieurs valeurs de l'énergie seuil de déplacement  $Td_c$ , prenant en compte les conditions réelles d'irradiation (faisceau divergent, échantillon épais).

### A5.3 - SECTIONS EFFICACES DE DÉPLACEMENT DU TANTALE

Le principe du calcul de la section efficace du tantale est analogue à celui utilisé pour le carbone. La différence essentielle tient au mode de calcul de la section efficace dans chaque tranche  $\sigma_{dT_a}^i$  : puisque le tantale est très lourd, nous n'avons pas pu utiliser l'approximation de Mc Kinley-Feshbach. Nous avons donc calculé ces sections efficaces à partir des résultats (sous forme de tableaux) de Oen et des coefficients de cascade de Lesueur (cf. Annexe 2). Ces résultats ont ensuite été ajustés par des polynômes de degré 5, assurant une précision meilleure que 1 % sur toute la gamme d'énergie étudiée (figure A5.2). La section efficace totale de déplacement du tantale a ensuite été calculée à partir d'une expression identique à (A5.7). Les courbes obtenues sont représentées sur la figure A5.3. Elles sont peu différentes de celles de la figure A5.2, la différence principale étant une augmentation des sections efficaces due à l'influence des coefficients  $\Delta p^1/\Delta t$ .

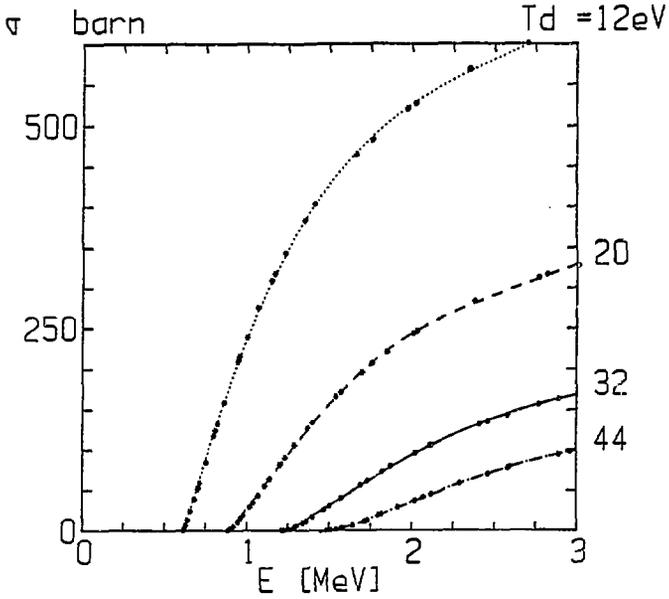


Figure A5.2 - Ajustement polynomial des sections efficaces totales de déplacement de Ta dans  $\text{TaC}_{0.99}$  :

- \* : valeurs calculées à partir des tables de Oen et des coefficients de cascade de Lesueur pour un échantillon infiniment mince.
- ..... : ajustement calculé pour  $T_{d_{\text{Ta}}} = 12$  eV
- : ajustement calculé pour  $T_{d_{\text{Ta}}} = 20$  eV
- : ajustement calculé pour  $T_{d_{\text{Ta}}} = 32$  eV
- .-.-. : ajustement calculé pour  $T_{d_{\text{Ta}}} = 44$  eV.

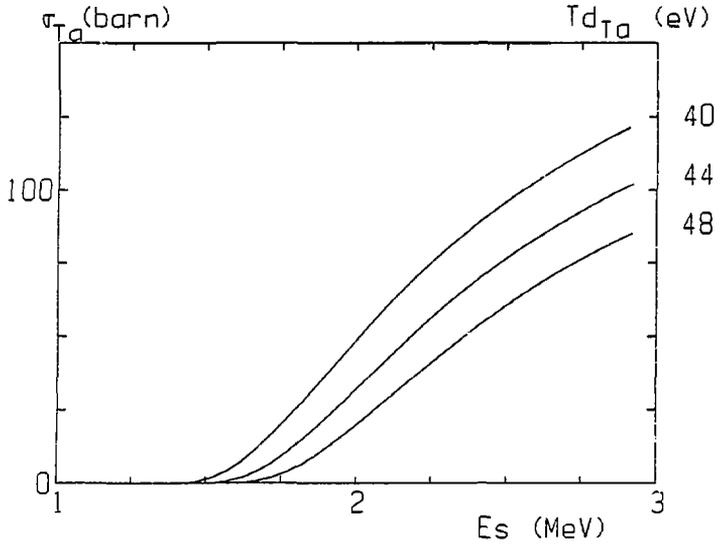


Figure A5.3 - Section efficace totale de déplacement du tantale dans  $TaC_{0,99}$  pour plusieurs valeurs de l'énergie seuil de déplacement  $T_{d,Ta}$ , prenant en compte les conditions réelles d'irradiation (faisceau divergent, échantillon épais).

ANNEXE 6

VOLUME DE RECOMBINAISON SPONTANEE DE LA LACUNE DE CARBONE DANS  $TaC_{1-x}$

A.6.1 - INTRODUCTION

L'irradiation par des particules énergétiques à basse température induit des défauts ponctuels par déplacements atomiques dans le matériau irradié : lacunes et interstitiels. Ces défauts seront stables uniquement si à proximité d'un type de défaut donné, n'existe pas un défaut de l'autre type : chaque défaut est entouré d'un volume appelé volume de recombinaison spontanée à l'intérieur duquel les contraintes induites par le défaut sur le réseau sont telles que si un défaut de l'autre type y est créé, les deux défauts vont se recombiner. Ce volume est de l'ordre de quelques centaines de volumes atomiques dans les métaux et la forme de son enveloppe dépend de la symétrie du cristal / 1 / :

L'effet de ces recombinaisons spontanées est une diminution du taux apparent de création de défauts et une saturation de la vitesse d'endommagement du matériau. Le taux de création de défauts en fonction du flux de particules incidentes est, par définition (cf. paragraphe 3.1, Chapitre 3) :

$$\frac{dc}{d\varphi} = \sigma_{dc}'t \quad (A6.1)$$

où  $c$  : concentration atomique de défauts,

$\varphi$  : dose d'irradiation,

$\sigma_{dc}'t$  : section efficace totale de création de défauts (cf. Chapitre 3).

La prise en compte des recombinaisons spontanées conduit à :

$$\left(\frac{dc}{d\varphi}\right) = \sigma_{dc}'t r(c) \quad (A6.2)$$

Nous nous proposons de déterminer ici une expression de  $r(c)$  pour les défauts carbone résultant de l'irradiation aux électrons de  $TaC_{1-x}$ , c'est-à-dire l'expression du taux de création de défauts dans un environnement contenant initialement une forte concentration d'un type de défaut donné, ici les lacunes de carbone, en supposant que les défauts sont des paires de Frenkel.

A.6.2 - RÉPARTITION INITIALE DES LACUNES DE CARBONE

Nous devons d'abord définir l'état initial du réseau carbone : celui-ci contient des lacunes de carbone en concentration  $c_o$ . Chaque lacune est entourée d'un volume de recombinaison spontanée  $v$ . Par suite de la forte concentration  $c_o$ , les  $v$  pourront se recouvrir partiellement. Soit donc  $v_o$  la fraction volumique du réseau carbone libre de tout volume  $v$ ,  $v_1$  la fraction volumique couverte une seule fois par un volume de recombinaison,  $v_n$  celle recouverte  $n$  fois par des  $v$ .

Pour établir la répartition initiale des  $v_n$ , nous partons d'un matériau parfaitement stoechiométrique ( $c_o = 0$ ) dans lequel nous ajoutons progressivement des lacunes de carbone. La variation des  $v_n$ , suite à cette augmentation de  $c_o$ , s'écrit alors, dans un modèle de distribution statistique des lacunes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dv_o}{dc_o} = -v v_o \\ \frac{dv_n}{dc_o} = -v v_n + v v_{n-1} \end{array} \right. \quad (A6.3)$$

où  $vv_n dc_o$  est la fraction de  $v_n$  recouverte  $(n+1)$  fois et  $vv_{n-1} dc_o$  la fraction de  $v_{n-1}$  recouverte  $(n)$  fois, par suite de l'augmentation  $dc_o$  de  $c_o$ . Ce système se résout facilement en posant  $x = vc_o$  et  $v_n(c_o) = e^{-x} y_n(x)$ . Nous obtenons alors :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy_o}{dx} = 0 \\ \frac{dy_n}{dx} = y_{n-1} \end{array} \right. \quad (A6.4)$$

Par récurrence, nous obtenons les  $y_n$ , puis les  $v_n$  :

$$\left\{ \begin{array}{l} v_o(c_o) = e^{-vc_o} \\ v_n(c_o) = \frac{(vc_o)^n}{n!} e^{-vc_o} \end{array} \right. \quad (A6.5)$$

Ceci représente la répartition initiale des recouvrements des volumes de recombinaison spontanée  $v$  attachés aux lacunes de structure  $v_o(c_o)$ , fraction volumique non couverte par les  $v$  est donc la fraction volumique dans laquelle des interstitiels pourront être initialement créés de manière stable.

A.6.3 - TAUX DE CRÉATION DE DÉFAUTS : CAS DES FAIBLES CONCENTRATIONS

L'effet de l'irradiation consiste à introduire des lacunes et des interstitiels en concentration  $c$ . Dans la limite des faibles concentrations  $c$  (ceci sera défini exactement plus loin), la répartition des  $v_n(c_o)$  sera peu modifiée. Nous pourrions donc écrire à partir de l'expression (A6.5) :

$$v_0 (c + c_0) = e^{-v(c+c_0)} \quad (A6.6)$$

Ceci représente la fraction volumique dans laquelle des interstitiels pourront être créés de manière stable en concentration  $c$ . D'autre part, en suivant la même démarche qu'au cours du paragraphe A6.2, la fraction volumique  $w_0$  dans laquelle des lacunes pourront être créées de manière stable sera  $e^{-vc}$ , fraction volumique non couverte par les volumes de recombinaison attachés aux interstitiels.

Nous pouvons alors détailler l'expression de la probabilité  $p(c)$  de créer des paires de Frenkel stables suite à l'introduction d'un défaut d'irradiation :

- la probabilité de créer la lacune dans la fraction volumique dans laquelle elle est stable est  $w_0$  ;
- la probabilité de créer l'interstitiel dans la fraction volumique dans laquelle il est stable est  $v_0$ .

La probabilité que les deux éléments de la paire de Frenkel soient stables simultanément est alors  $v_0 w_0$ . La probabilité que les deux éléments de la paire de Frenkel se recombinent avec une autre lacune et un autre interstitiel, ceci conduisant globalement à la disparition d'une paire de Frenkel est  $(1 - v_0)(1 - w_0)$ . La probabilité résultante de création d'une paire de Frenkel stable  $p(c)$  est donc :

$$p(c) = v_0 w_0 - (1 - v_0)(1 - w_0) \quad (A6.7)$$

soit :

$$p(c) = v_0 + w_0 - 1 = r(c) \quad (A6.8)$$

En appliquant les expressions de  $v_0$  et  $w_0$  obtenues ci-dessus à l'expression (A6.2), nous obtenons :

$$\frac{dc}{d\phi} = \sigma \frac{t}{dC} \int e^{-vc} (1 + e^{-vc_0}) - 1 \quad (A6.9)$$

Ceci représente le taux de création de défauts dans la limite des faibles concentrations, c'est-à-dire pour  $vc$  faible devant 1 et  $vc_0$ . En développant cette expression au second ordre en  $vc$ , nous obtenons :

$$\frac{dc}{d\phi} = \sigma \frac{t}{dC} e^{-vc_0} \left[ 1 - (1 + e^{vc_0}) vc + \frac{(1 + e^{vc_0})}{2} v^2 c^2 \right] \quad (A6.10)$$

La validité de cette expression peut être testée en la calculant pour  $c_0 = 0$ . Nous retrouvons alors le résultat classique donné par Wollenberger / 1 / :

$$\frac{dc}{d\phi} = \sigma \frac{t}{dC} (1 - vc)^2 \quad (A6.11)$$

Les distributions de  $v_0$  et  $w_0$  que nous avons déterminées sont donc valables au moins jusqu'à l'ordre 2.

Il résulte de l'expression (A6.10) que le taux de création initial de défauts varie en fonction de la concentration de lacunes de structure  $c_0$  de l'échantillon comme  $e^{-vc_0}$  :

$$\left(\frac{dc}{d\varphi}\right)_{\varphi=0} = \sigma_{dc}^t e^{-vc_0} \quad (\text{A6.12})$$

#### A6.4 - BIBLIOGRAPHIE

- / 1 / H.J. WOLLENBERGER  
Vacancies and Interstitials in Metals.  
North Holland Pub. Co., Amsterdam (1970), p. 215.

Achévé d'imprimer  
par  
le CEA, Service de Documentation, Saclay  
Février 1987

DEPOT LEGAL  
1er trimestre 1987

ISSN 0429 - 3460

*La diffusion des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, (France)*

*Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available from the Service de Documentation, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cédex, (France)*

