

Habilitation à diriger des recherches  
présentée

à l'université Pierre et Marie Curie  
Paris VI

par  
David Simeone, Dr

Contribution à l'étude des transitions de phase  
induites par l'irradiation dans des céramiques cristallines  
isolantes

Soutenue devant le jury composé de :

<b>Mr Michel Beauvy,</b>	Directeur de Recherche CEA	,	Rapporteur
<b>Mr Serge Bouffard,</b>	Directeur du CIRIL/GANIL	,	Rapporteur
<b>Mr Philippe Daniel,</b>	Professeur Université du Maine	,	Rapporteur
<b>Mr Georges Lozes,</b>	Ingénieur CEA		
<b>Mr Jean Pierre Rozet,</b>	Professeur Université Paris VI		
<b>Mr Patrick Trocellier,</b>	Ingénieur CEA/SRMP		

## Résumé

Ce travail s'inscrit dans l'étude du comportement des céramiques soumises à des irradiations par des particules chargées ou non. Dans ce cadre, nous avons développé une nouvelle application de la diffraction X en incidence rasante pour quantifier les évolutions de l'ordre à longue portée au sein de solides irradiés (post doctorat de M. Dutheil). Cet outil, couplé à des analyses par spectroscopie Raman (collaboration avec le Laboratoire de l'Etat Condensé de l'Université du Mans), a permis de suivre l'évolution des paramètres d'ordre dans des solides irradiés. Nous avons pu montrer que dans certains oxydes, les effets d'irradiation déclenchent des transitions de phases de type ordre-désordre (thèse de C. Dodane) et, ce qui est plus surprenant, des transitions de phases displacives (collaboration avec l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon). A partir de ce travail expérimental, nous avons réalisé une première modélisation de ces transitions de phases induites par l'irradiation (collaboration avec le laboratoire Structure Propriétés et Modélisation des Solides de l'Ecole Centrale de Paris). Les données quantitatives obtenues sur les évolutions des paramètres d'ordre ont permis d'expliquer ces transitions de phases dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes hors équilibre.

Enfin, nous présentons les axes de recherche que nous comptons développer afin de poursuivre et de généraliser une telle modélisation. Le but de ce travail est de fournir des méthodes pour optimiser les matériaux utilisés dans l'industrie nucléaire.

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Curriculum Vitae</b>	<b>2</b>
1.1	Sujet de Recherche . . . . .	2
1.2	Publications . . . . .	3
1.3	Rapports CEA Recherche . . . . .	5
1.4	Communications orales . . . . .	5
1.5	Séminaires . . . . .	6
1.6	Participation à l'encadrement de thèses et de stages post doctoraux :	6
1.6.1	Thèses . . . . .	6
1.6.2	Stages post doctoraux . . . . .	6
1.7	Enseignement . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Sujet de recherche</b>	<b>8</b>
2.1	Introduction . . . . .	8
2.2	Etat de l'art . . . . .	10
2.2.1	Mécanismes élémentaires . . . . .	10
2.2.2	Thermodynamique hors équilibre . . . . .	11
2.2.3	Méthodes d'analyse . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>16</b>
3.1	Etude de la transition de phase induite sous irradiation dans $ZrO_2$ . .	16
3.1.1	Etude de la transition de phase monoclinique-tétragonale dans $ZrO_2$ hors irradiation . . . . .	16
3.1.2	Mise en évidence de l'apparition de la phase tétragonale sous irradiation . . . . .	20
3.2	Mise en évidence d'une transition ordre-désordre induite par irradiation : étude des spinelles $MgAl_2O_4$ , $MgCr_2O_4$ et $ZnAl_2O_4$ . . . . .	26
3.2.1	Conditions expérimentales . . . . .	27
3.2.2	Etude de $MgAl_2O_4$ irradié par des ions Kr de 820 MeV . . . . .	28
3.2.3	Etude de $MgCr_2O_4$ irradié par des ions Kr de 820 MeV . . . . .	34
3.2.4	Etude de $ZnAl_2O_4$ irradié par des ions Kr de 820 MeV . . . . .	37
<b>4</b>	<b>Modélisation des transitions de phase induites par l'irradiation</b>	<b>40</b>
4.1	Modélisation du comportement de $ZrO_2$ sous irradiation . . . . .	40
4.1.1	Mécanisme de transition monoclinique tetragonale hors irradiation . . . . .	40

4.1.2	Mécanisme de transition monoclinique tetragonale sous irradiation . . . . .	43
4.1.3	Modélisation phénoménologique . . . . .	47
4.1.4	Stabilité de la phase tétragonale . . . . .	49
4.1.5	Cinétique de transition de $ZrO_2$ lors d'irradiation par des ions de fortes énergies cinétiques . . . . .	50
4.2	Comportement de spinelles sous irradiation . . . . .	51
4.2.1	Facteur de structure dans les spinelles étudiées . . . . .	51
4.2.2	Comportement sous irradiation de $ZnAl_2O_4$ . . . . .	54
4.2.3	Comportement sous irradiation de $MgAl_2O_4$ et de $MgCr_2O_4$ . . . . .	61
4.2.4	Moteur de la transition . . . . .	65
<b>5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>Futurs axes de recherche</b>	<b>68</b>
6.1	Mécanismes de dépôt d'énergie . . . . .	69
6.2	Mesure des défauts produits . . . . .	70
6.3	Stabilité thermodynamique des solides irradiés . . . . .	71
<b>7</b>	<b>Sélection de publications</b>	<b>76</b>

# 1 Curriculum Vitae

David SIMEONE

25-01-1968

Ingénieur de l'Ecole Centrale de Paris

Docteur en Physique : spécialité physique des matériaux

Thèse : Contribution à l'étude du comportement sous irradiation d'une céramique d'intérêt nucléaire : le  $B_4C$ .

## 1.1 Sujet de Recherche

Depuis 1994 : Ingénieur de recherche au CEA au sein de la Direction des Réacteurs Nucléaires de Saclay, au Service d'Etude des Matériaux Irradiés puis au Service de Recherche en Métallurgie Appliquée. Ce poste est essentiellement un poste de recherche en physique du solide axé sur l'étude des matériaux soumis à des irradiations neutroniques ou ioniques. En se basant sur les connaissances actuelles de thermodynamique hors équilibre, nous avons essayé de décrire l'évolution de nouvelles phases, conditionnant les propriétés physiques des céramiques sous irradiation. Nous étudions à la fois le comportement de céramiques métalliques (carbures  $ZrC$  et  $TiC$ ), semi-conductrices ( $B_4C$ ) et isolantes (structure fluorine, structure spinelle). Le but de ces études consiste à développer des modèles thermodynamiques de stabilité des matériaux soumis à des irradiations induites par des ions de forte énergie, simulant les effets d'irradiation produits dans ces matériaux par les produits de fission de l'uranium, ou de faible énergie cinétique, simulant les effets d'irradiation produits par les neutrons.

## 1.2 Publications

**P1** : Experimental proof of lithium migration out of a boron carbide pellet.

**D. Simeone**, X. Deschanel, B. Berthier, C. Tessier, J. of Nucl. Mat. 245 (1997), 27-33.

**P2** : Contribution of recoil atoms to irradiation damage in absorber materials.

**D. Simeone**, O. Hablot, V. Micalet, P. Bellon, Y. Serruys, J. of Nucl. Mat. 246 (1997), 206-214.

**P3** : Study of B<sub>4</sub>C microstructure evolution under neutron irradiation by X ray diffraction profiles analysis.

**D. Simeone**, D. Quirion, X. Deschanel, J. of Nucl. Mat. 264 (1999), 295-308.

**P4** : Investigation of boron carbide behaviour under neutron irradiation using a Raman scattering microprobe technique.

**D. Simeone**, C. Mallet, X. Deschanel, J. of Nucl. Mat. 277 (2000).

**P5** : Determination of the lithium diffusion coefficient in irradiated B<sub>4</sub>C.

**D. Simeone**, X. Deschanel, J.P. Bonal, J. of Nucl. Mat. 265 (1999), 321-326.

**P6** : Investigation on the zirconia phase transition under irradiation.

**D. Simeone**, J.L. Béchade, D. Gosset, A. Chevarier, P. Daniel, H. Pilliaire, G. Baldinozzi, J. of Nucl. Mat. 281 (2000).

**P7** : Endommagement du carbure de bore sous irradiation neutronique : évaluation en diffraction X

D. Gosset, **D. Simeone**, D. Quirion, J. Phys. IV, 10 (2000).

**P8** : Behaviour of different boron rich solids as promising absorbers for nuclear plants.

**D. Simeone**, X. Deschanel, AIEA-TECDOC-1132, 103 (2000).

**P9** : Measure of 11-boron, 10-boron and 7-lithium concentrations in control rods by nuclear microprobe technique.

**D. Simeone**, X. Deschanel, AIEA-TECDOC-1132, 203 (2000).

**P10** : Mise en évidence de la transition de phase de la zirconne monoclinique implantée par des ions Bi et O de faible énergie cinétique.

**D. Simeone**, J.L. Bechade, D. Gosset, J. Phys. IV, 11 (2001).

**P11** : Nuclear microprobe analysis of  $^7\text{Li}$  profile induced in  $\text{HfB}_2$  by a neutron irradiation.

**D. Simeone**, X. Deschanel, D. Gosset, J.P. Bonal, E. Berthoumieux, J. of Nucl. Mat. 297, 244-250 (2001).

**P12** : Analysis of the monoclinic-tetragonal phase transition of zirconia under irradiation.

**D. Simeone**, D. Gosset, J.L. Béchade, A. Chevarier, J. of Nucl. Mat. 300, 27-38 (2002).

**P13** : Order disorder phase transition induced by swift ions in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinels.

**D. Simeone**, C. Dodane-Thiriet, D. Gosset, P. Daniel, M. Beauvy, J. of Nucl. Mat. 300, 151-160 (2002).

**P14** : Monoclinic to tetragonal semireconstructive phase transition of zirconia.

**D. Simeone**, G. Baldinozzi, D. Gosset, M. Dutheil, Phys. Rev. B 67, 064111 (2002).

**P15** : Neutron diffraction study of the size induced tetragonal to monoclinic phase transition in zirconia nanocrystals.

G. Baldinozzi, **D. Simeone**, D. Gosset, M. Dutheil, Phys. Rev. Lett. 90, 216103 (2003).

**P16** : Application of nuclear reaction spectrometry for  $^3\text{He}$  depth profiling in nuclear ceramics.

P. Trocellier, D. Gosset, **D. Simeone**, J.M. Costantini, X. Deschanel, D. Roudil, Y. Serruys, R. Grynszpan, S. Saudé, M. Beauvy, Nucl. Inst. and Meth. B 206, 1077 (2003).

**P17** : Coupling between order parameters and compositional fluctuations in the irradiation induced monoclinic to tetragonal phase transition in pure zirconia.

**D. Simeone**, G Baldinozzi, D. Gosset, M. Dutheil, soumis à Phys. Rev. Lett.

### 1.3 Rapports CEA Recherche

**CR1** : Contribution à l'étude de l'évolution du carbure de bore sous irradiation neutronique.

Rapport CEA-R-5858 (1999)

**CR2** : Utilisation de la diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'étude des solides irradiés : application à la zirconne.

Rapport CEA-R-5975 (2001)

### 1.4 Communications orales

**C1** : "Presentation of a method to calculate DPA in material".

**D. Simeone**, International symposium of Boron and Borides and related compounds (1996).

**C2** : An experimental measure of  $^{10}\text{B}$  and  $^7\text{Li}$  profile in  $\text{B}_4\text{C}$ .

X. Deschanel, **D. Simeone**, International symposium of Boron and Borides and related compounds (1996).

**C3** : "Calculation of DPA for spallation".

**D. Simeone**, P. Cuendet, D. Lesueur, GEDEON (CEA-CNRS) ; Maison de la Chimie, Paris, septembre (1997).

**C4** : Axial and radial concentration of  $^{10}\text{B}$  and  $^7\text{Li}$  inside a control rod.

X. Deschanel, **D. Simeone**, D. Gosset, International symposium of Boron and Borides and related compounds (1998).

**C5** : Présentation sur la transition de phase de  $\text{ZrO}_2$  induite sous irradiation.

**D. Simeone**, D. Gosset, J.L. Béchade au congrès de la métallurgie de l'INSTN (2001).

**C6** : Study of chemical bounds in  $\text{B}_4\text{C}$  from multipolar refinement on X ray diffraction patterns.

M. Dutheil, G. Baldinozzi, **D. Simeone**, MRS San Francisco (2002).

**C7** : Comportement sous irradiation des céramiques : tentative de modélisation.

**D. Simeone**, D. Gosset, M. Dutheil, Matériaux 2002 (Tours) session matériaux nucléaires (2002).

**C8** : Deux présentations orales soumises au MRS de Boston sur le comportement sous irradiation des spinelles et de la zirconne.

**D. Simeone**, G. Baldinozzi, D. Gosset, (2003).

## 1.5 Séminaires

**S1** : Séminaire invité au Laboratoire Pierre Süe (unité mixte CEA-CNRS) sur l'intérêt de la diffraction des rayons X pour l'étude des défauts d'irradiation dans les solides (1999).

**S2** : Séminaire invité au GANIL/CIRIL (unité mixte CEA-CNRS) sur l'évolution de certains isolants ioniques irradiés par des ions de haute énergie cinétique : expérience et modélisation (2001).

## 1.6 Participation à l'encadrement de thèses et de stages post doctoraux :

### 1.6.1 Thèses

**T1** : Etude du comportement sous irradiation du  $\text{HfB}_2$  - Thèse de P. Cheminant, 1997.

**T2** : Utilisation d'une caméra CCD pour étudier la densité électronique dans les solides - Thèse de M. Dutheil, 2001.

**T3** : Etude du comportement des spinelles  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sous irradiation - Thèse de C. Thiriet-Dodane, 2002.

### 1.6.2 Stages post doctoraux

**2001-2003** : Encadrement du stage de M. Dutheil. Son travail a été axé sur la mise en place d'une nouvelle méthode de calcul des fonctions de corrélation des paires dans les solides à partir des mesures des intensités de diffraction. Ce travail doit permettre de quantifier l'amorphisation des matériaux cristallins sous irradiation.

## 1.7 Enseignement

1999 : 20 heures de cours données à l'Ecole Centrale de Paris en option Physique, sur les phénomènes de transport dans les solides.

2001 : 20 heures de cours données à l'Ecole Centrale de Paris en option Physique, sur la physique nucléaire.

2002 : 20 heures de cours données à l'Ecole Centrale de Paris en option Physique, sur la physique nucléaire.

2002 : 20 heures de cours données à l'Ecole Centrale de Paris en option Physique, sur les transitions de phases et la théorie de Landau dans les solides.

2003 : 20 heures de cours données à l'Ecole Centrale de Paris en option Physique, sur les transitions de phases et la théorie de Landau dans les solides.

## 2 Sujet de recherche

### 2.1 Introduction

Bien que les matériaux de structure des réacteurs nucléaires (gaines et cuves) soient principalement des matériaux métalliques, les matériaux céramiques sont également présents, le principal d'entre eux étant le combustible nucléaire ( $\text{UO}_2$ ). Son évolution et sa perte d'intégrité sous irradiation pénalisent la durée de vie du réacteur. D'autres oxydes se forment au sein des réacteurs durant leur fonctionnement. La zircone, produit de corrosion des gaines des combustibles nucléaires, en est un exemple. Cette couche n'a pas de caractère passivant et est plus dure que le métal formant les gaines de combustibles ; en rigidifiant les gaines combustibles, elle les fragilise et limite ainsi la durée de vie des assemblages de combustibles nucléaires.

L'émergence de nouveaux types de réacteurs fonctionnant à haute température ( $1200^\circ\text{C}$ ) impose l'utilisation de céramiques réfractaires ou de composites céramiques-métal ne fluant pas et ayant une ductilité suffisante à de telles températures.

D'autres céramiques interviennent dans l'aval du cycle nucléaire. Les composés oxydes de type spinelle sont des candidats prometteurs comme matrices hôtes pour la transmutation des actinides de haute activité.

Enfin, certaines céramiques, telles les apatites, sont envisagées comme matrices de conditionnement des actinides et de certains produits de fission (Cs, I).

L'ensemble de ces considérations conduit à la nécessité d'une étude plus approfondie du comportement des matériaux céramiques en conditions d'usage extrêmes. En particulier, la connaissance de la stabilité et de l'évolution des propriétés physiques, thermiques et mécaniques de ces matériaux soumis à des rayonnements ionisants est un impératif pour proposer des matériaux céramiques aptes à remplir leur fonction dans des conditions de sécurité optimum et ainsi valider leur utilisation dans les applications nucléaires. Notre travail s'inscrit dans ce cadre.

La partie de la physique consacrée à l'étude des effets d'irradiation dans les solides occupe une place importante dans le domaine de la science des matériaux. Avec le développement de l'industrie nucléaire, comprendre le comportement des matériaux sous irradiation s'est avéré crucial pour améliorer la sécurité et la durée de vie des centrales nucléaires. Depuis la mise en évidence de l'effet Wigner et la découverte du gonflement des aciers, il est connu que les matériaux peuvent avoir des comportements inattendus sous irradiation. A partir des années 1960, un effort expérimental important a été poursuivi pour obtenir des informations fiables sur le

comportement des métaux irradiés par des neutrons à différentes températures. Ces résultats expérimentaux, associés à des simulations d'irradiation neutronique par des ions de faible ou forte énergie cinétique, ont permis de construire un solide corpus de connaissances expérimentales pour modéliser le comportement sous irradiation des métaux et des alliages [1]. En ce qui concerne le comportement sous irradiation des céramiques, la situation est tout autre. Hormis la description de l'effet Wigner dans les graphites, un tel effort expérimental n'a pas été réalisé sur les matériaux céramiques [2] [3] [4] : les très nombreux articles concernant le comportement des céramiques sous irradiation restent très descriptifs. Contrairement au cas des métaux et des alliages, où les atomes peuvent être considérés comme isolés les uns des autres. La grande variété des liaisons chimiques existant dans les céramiques, interaction coulombienne de longue portée dans les oxydes comme  $ZrO_2$ , liaisons covalentes directionnelles dans les matériaux covalents comme  $B_4C$  ou mélange des trois types de liaisons, ionique, covalente et métallique, comme cela est le cas dans les carbures comme  $ZrC$ , rend la mise en évidence d'une évolution dans leur comportement sous irradiation plus complexe que dans le cas des métaux [5].

Sur le plan théorique, l'étude du comportement des matériaux sous irradiation s'inscrit dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes irréversibles [6], extension de la thermodynamique classique [7]. Elle se base sur l'existence de potentiels "dynamiques" permettant de décrire non plus des états d'équilibre associés à des flux thermodynamiques nuls, mais des états "stationnaires" associés à des flux non nuls mais indépendants du temps. La thermodynamique des phénomènes irréversibles, dont le principal outil est l'utilisation des équations maîtresses [8], a été utilisée par de nombreux auteurs dans la science des matériaux pour expliquer par exemple les évolutions temporelles de la magnétisation dans des solides ferromagnétiques [9] et l'évolution de parois de domaines ferroélastiques [10]. Des études antérieures réalisées sur des alliages binaires ont montré que les effets d'irradiation dans ces alliages pouvaient se modéliser dans ce cadre [11] [12].

Le but de notre travail est la généralisation d'une telle approche aux matériaux céramiques. Nous avons donc tenté de modéliser l'impact des défauts d'irradiation sur les propriétés structurales des céramiques. Pour cela, notre attention s'est focalisée sur l'étude des transitions de phase aisément observables par diffraction et modélisables dans le cadre de la théorie de Landau. Afin de se concentrer essentiellement sur la réponse du matériau tout en conservant une portée générale, nous avons sélectionné deux familles d'isolants présentant une réponse analogue lorsqu'ils sont irradiés par des ions de faible ou forte énergie cinétique : un représentant de la structure fluorine,  $ZrO_2$ , possédant une structure cristalline relativement compacte et des spinelles,  $MgAl_2O_4$ ,  $MgCr_2O_4$  et  $ZnAl_2O_4$ , contenant beaucoup de sites

cristallins non occupés. En effet, dans les structures de type spinelle, seuls 1/8 des sites tétraédriques et 1/2 des sites octaédriques sont effectivement occupés. L'étude de la stabilité de cette classe de matériaux sous irradiation a permis d'estimer l'impact des substitutions cationiques sur le comportement structural de ces matériaux.

Après un bref rappel historique sur les effets d'irradiation élémentaires induits par des ions de forte ou faible énergie cinétique dans les solides, ainsi que sur les techniques expérimentales utilisées pour traquer les évolutions des structures cristallines de ces solides, nous donnerons les résultats obtenus sur ces deux systèmes, l'un présentant des changements de phase sous température et pression et l'autre ne présentant, à notre connaissance, aucun changement de phase sous température et pression. Enfin, nous détaillerons les différents axes de développement que nous allons poursuivre dans les années à venir afin de mieux décrire le comportement sous irradiation des solides non métalliques.

## 2.2 Etat de l'art

Pendant près de soixante années, les efforts des physiciens se sont portés sur la description des interactions élémentaires régissant les collisions entre un ion incident d'énergie donnée, très supérieure à l'électron-volt, avec les atomes formant un cristal. En pénétrant dans le cristal, l'ion incident perd son énergie cinétique dans de nombreuses collisions avec les atomes et les électrons du solide [13]. Suivant l'importance relative de ces collisions nucléaires et électroniques et la nature (isolant, semi-conducteur, métal) du matériau irradié, différents types de défauts (amas de défauts, centres colorés..) vont apparaître dans les solides, et donc modifier leur microstructure et induire dans certains cas l'apparition de nouvelles phases [14] [15].

### 2.2.1 Mécanismes élémentaires

Les dommages produits dans le cristal lors du ralentissement de l'ion incident, de charge  $Z$ , dépendent des différentes valeurs des sections efficaces de collisions.

Pour un ion incident ayant une vitesse  $v$ , inférieure à  $v_B Z^{1/3}$  (où  $v_B$  est la vitesse de Bohr), l'ion incident subit de fortes déviations de sa trajectoire dues aux collisions coulombiennes entre l'ion et les noyaux des atomes du cristal. Durant les collisions les plus violentes, il transmet une partie importante de son énergie cinétique aux atomes du cristal, qui deviennent à leur tour des projectiles. Il y a apparition de cascades de déplacements. D'abord décrite dans l'approximation des collisions binaires permettant de séparer l'effet de l'ion incident sur les noyaux et les électrons composant le cristal [16] [17], la description des cascades de déplacements trouve sa forme la plus

aboutie dans l'utilisation de la dynamique moléculaire [18]. A la fin d'une cascade de déplacements, typiquement 100 picosecondes après le passage de l'ion incident, un nombre restreint de défauts subsistent. Sous le vocable défaut, nous définissons les atomes occupant des sites cristallins interdits par la symétrie (interstitiel), l'absence d'atomes dans les sites occupés hors irradiation (lacune) et le remplacement d'atomes d'une espèce par une autre pour les matériaux polyatomiques (défauts d'anti-sites). Ce nombre est très supérieur à la quantité de défauts autorisée par les lois de la thermodynamique classique dans le solide à la même température hors irradiation.

Pour un ion incident ayant une vitesse  $v$  supérieure à  $v_B Z^{1/3}$ , l'ion incident est principalement ralenti par les collisions avec les électrons du solide et sa trajectoire est peu déviée. Il n'y a quasiment pas de cascades de déplacements dans ce cas. Lors du passage de l'ion dans une tranche  $\Delta x$  de matière, un grand nombre d'électrons sont éjectés. Il semble qu'un plasma d'électrons soit alors créé dans le cristal durant un temps court. Deux modèles distincts tentent d'expliquer la réaction du cristal à un tel plasma : la pointe thermique [19] et l'explosion coulombienne [14], [20]. Cependant, ces deux modèles se révèlent actuellement incapables de décrire clairement l'apparition de défauts au sein des solides lors d'une irradiation avec des ions de forte énergie cinétique.

Il est possible de définir, du moins pour les irradiations par des ions de faible énergie cinétique, des "sections efficaces" de production de défauts qui mesurent le bouleversement du réseau cristallin. La multiplication de cette section efficace par la fluence des particules incidentes produit un nombre sans dimension, le "déplacements par atome" (dpa), qui permet de comparer des effets d'irradiation induits par les neutrons et les ions de faible énergie cinétique. Cet estimateur grossier permet de relier le taux de production des défauts ponctuels qui représente la "driving force" responsable de l'évolution des propriétés structurales et physiques des solides sous irradiation aux paramètres expérimentaux que sont le flux et la température d'irradiation. Il n'existe actuellement aucun estimateur permettant de relier la quantité de défauts créée par le passage d'ions de forte énergie cinétique avec les paramètres expérimentaux que sont l'énergie cinétique des ions, le flux et la température d'irradiation.

### 2.2.2 Thermodynamique hors équilibre

Au niveau microscopique, l'existence d'un taux de production de défauts ponctuels conduit à l'apparition au sein du solide irradié d'une très importante concentration de défauts. Une telle concentration ne peut exister dans les cristaux dans les

conditions usuelles de température et de pression hors irradiation. L'existence de tels défauts, ou des défauts étendus qu'ils produisent (boucles de dislocations, cavités), mettent le solide dans des conditions thermodynamiques hors équilibre. L'état du solide ne peut alors plus être décrit par l'extrémisation de potentiels thermodynamiques et dépend explicitement de paramètres de contrôle que sont l'énergie cinétique des projectiles incidents, leur flux et la température d'irradiation. Ces paramètres conditionnent l'excès de défauts présents dans le cristal par rapport à un état d'équilibre thermodynamique. De plus, la manière dont cette énergie est déposée (topologie des cascades de déplacement, taux d'Energie Lineique...) semble affecter le taux de production de défauts ponctuels de manière importante.

Par analogie avec la théorie des processus thermodynamiques hors équilibre développée par Prigogine *et al.* pour les réactions chimiques soumises à des sollicitations extérieures (driving forces), Martin *et al.* ont pu expliquer par un simple modèle d'Ising l'évolution d'un alliage binaire sous irradiation [11]. Dans un tel modèle, le taux de production de défauts est décrit par un coefficient balistique permettant aux atomes d'occuper certains sites, et l'état stationnaire du système est obtenu par une analyse de l'équation maîtresse prenant en compte ce coefficient ballistique [21].

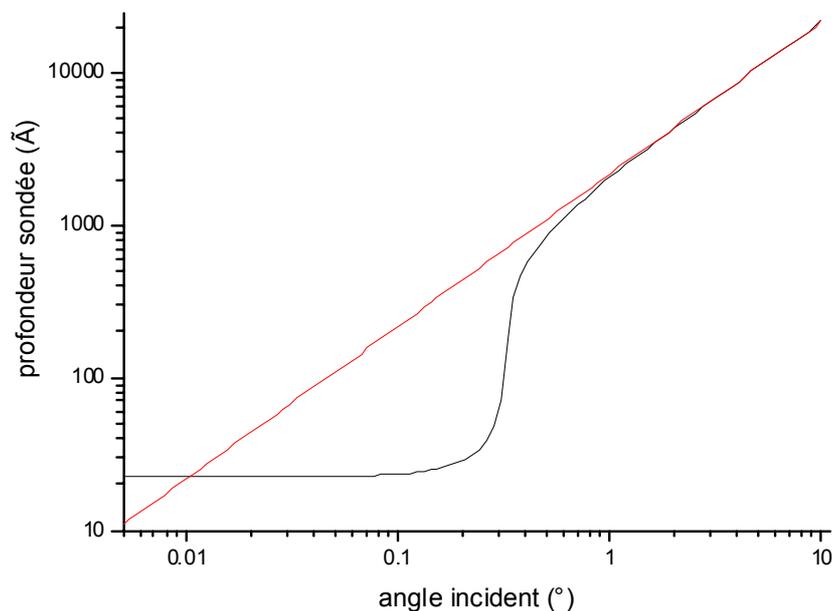
Bien que la nature des liaisons chimiques dans certaines céramiques soit très différente de celle d'un alliage métallique, une question s'impose : peut-on appliquer un tel modèle pour décrire l'évolution de céramiques sous irradiation ou un modèle de type Bragg William ne peut décrire correctement l'énergie interne à cause de l'existence de potentiels électrostatiques à longue portée ? Si oui, comment intégrer dans un tel modèle la grande gamme de liaisons chimiques qui existent dans les céramiques ? Dans les céramiques ioniques, il existe en effet des forces coulombiennes entre les anions et les cations qui imposent des conditions supplémentaires pour l'écriture des densités de probabilité de saut  $w_{ij}$ .

### 2.2.3 Méthodes d'analyse

Pour confronter les résultats théoriques aux résultats expérimentaux, il faut posséder des techniques d'analyse efficaces permettant de collecter le maximum d'informations sur l'évolution du cristal irradié. Une des méthodes les plus appropriées pour observer l'évolution des matériaux irradiés par des particules est la diffraction, qui fournit de nombreuses informations sur la microstructure, la structure moyenne et l'ordre à longue portée dans les solides [22] : la Microscopie Electronique à Transmission est la technique de diffraction la plus utilisée. En mode image, elle décrit les défauts étendus produits par l'irradiation : boucles de dislocations, cavités... En

mode diffraction, la très forte interaction entre les électrons du faisceau incident et ceux composant le solide étudié permet en particulier de mettre en évidence l'existence de sur-structures. Cependant, l'analyse des clichés de diffraction (position précise, largeur et intensité des taches de diffraction), se révèle très complexe. En effet, simuler un diagramme de diffraction conduit à tenir compte des diffusions multiples. Cela implique donc de calculer la fonction d'onde des électrons dans le cristal (théorie dynamique de la diffraction) [23]. De plus, la grande fragilité des céramiques rend laborieuse, voire périlleuse la fabrication de lames minces. Toutes ces raisons rendent cette technique difficile d'utilisation. La diffraction des rayons X et des neutrons, modélisable par la théorie cinématique de la diffraction, permet d'obtenir des informations précises sur l'évolution structurale des solides (groupe d'espace, position des atomes, champ de déformation). Cependant, les techniques usuelles de diffraction X et neutronique s'avèrent inefficaces pour analyser le comportement des solides irradiés par des ions de faible énergie cinétique. En effet, le libre parcours moyen des photons (respectivement des neutrons) est de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  (10 cm), largement supérieur à la profondeur irradiée (de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$ ) par des ions de faible énergie cinétique.

Pour mesurer les différents effets induits par les irradiations ioniques dans les céramiques étudiées, nous avons mis en place une nouvelle technique basée sur la diffraction des rayons X en incidence rasante. Cette technique repose sur le fait que les électrons sont liés aux noyaux. Il faut donc ajouter aux facteurs de diffusion atomique classique un terme complexe traduisant le fait que, pour certaines fréquences associées à des écarts entre deux niveaux d'énergie des électrons de coeur, un phénomène de résonance apparaît. Cette résonance se traduit mathématiquement par l'ajout de facteurs de diffusion dits anomaux. Ces termes conduisent à une modification de la constante diélectrique du matériau et donc à une modification de l'indice de réfraction du solide. Il est alors possible de contrôler la profondeur de pénétration des rayons X dans le solide en modifiant l'angle d'incidence du faisceau de rayons X [24]. La figure 1 représente l'évolution de la profondeur sondée par un faisceau de rayons X en fonction de l'incidence du faisceau.



*Figure 1 : Calcul de la profondeur de pénétration (atténuation en  $1/e$ ) d'un faisceau de rayons X en fonction de l'angle d'incidence du faisceau X pour  $ZrO_2$ . La courbe rouge représente la profondeur de pénétration calculée sans tenir compte de la diffusion anormale alors que la courbe noire représente l'effet des facteurs de diffusion anormaux sur la profondeur de pénétration du faisceau X.*

En se basant sur des travaux antérieurs [25], nous avons caractérisé les principales aberrations optiques des spectres de diffraction X associées à l'utilisation de l'incidence rasante. Ce travail nous a permis de modifier un programme Rietveld d'analyse des spectres de diffraction X pour prendre en compte ces aberrations optiques (en particulier l'existence d'un angle critique de diffraction). Cette technique particulière nous permet donc d'obtenir toutes les informations utiles sur la structure atomique "moyenne" des solides cristallins (groupe d'espace, position atomique moyenne, Debye Waller, taux d'occupation...) dans les matériaux irradiés par des faisceaux d'ions de faible énergie cinétique [24].

D'autres techniques, telles la spectroscopie Raman et l'EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) ont été utilisées et associées à la diffraction en incidence rasante pour suivre les évolutions locales (symétrie locale) des solides étudiés sous irradiation. L'apparition de nouveaux pics a permis de mettre en évidence des

variation de symétries locales ainsi que l'identification précise de nouvelles phases produites par l'irradiation.

## 3 Résultats expérimentaux

Nous présentons dans cette partie les résultats expérimentaux mettant en évidence l'apparition de nouvelles phases sous irradiation dans la zirconite et certains spinelles.

### 3.1 Etude de la transition de phase induite sous irradiation dans $\text{ZrO}_2$

La zirconite,  $\text{ZrO}_2$ , possède une structure cristalline de type fluorite. Il existe différents polymorphes de zirconite dans le diagramme de phase (P,T) hors irradiation [26]. A la pression atmosphérique et à la température ambiante, seule la phase monoclinique  $C_{2h}^5$  associée au groupe d'espace  $P2_1/c$  existe [27]. Vers 1400K, une transition de phase du premier ordre apparaît et la phase du cristal devient tétragonale associée au groupe d'espace  $D_{4h}^{15}$  ( $P4_2/nmc$ ) [28]. Enfin vers 2600K, une transition de phase du deuxième ordre conduit à la phase cubique  $O_h^5$  ( $Fm3m$ ) [28]. Lorsque la pression augmente, une phase orthorhombique de type  $D_{2h}^{15}$  ( $Pbca$ ) apparaît sous une pression isostatique de 3,5 GPa [29]. Enfin au-dessus de 16 GPa, une deuxième phase orthorhombique de type  $D_{2h}^{16}$  ( $Pnam$ ) apparaît [26].

#### 3.1.1 Etude de la transition de phase monoclinique-tétragonale dans $\text{ZrO}_2$ hors irradiation

L'existence d'une transition de phase monoclinique-tétragonale en fonction de la température est décrite par plusieurs auteurs [30], [31], [32]. Bien qu'il existe de fortes présomptions du caractère displacif (mouvement collectif d'atomes) de cette transition, aucune modélisation physique de cette transition dans le cadre de la théorie de Landau n'a jamais été proposée. Notre travail s'est donc attaché à mieux décrire cette transition de phase hors irradiation. Pour cela, nous avons suivi l'évolution des sous-réseaux oxygène et zirconium en fonction de la température par diffraction neutronique. Seule cette technique permet de suivre correctement les évolutions des deux sous-réseaux, car les facteurs de diffusion atomique neutronique de l'oxygène et du zirconium sont différents.

Ce travail, réalisé en collaboration avec l'Institut Laue-Langevin, a permis de mesurer précisément les évolutions des positions des atomes de zirconium et d'oxygène (cf. figure 2) ainsi que l'évolution de la distorsion monoclinique (cf. figure 3) existant dans la phase monoclinique, en fonction de la température.

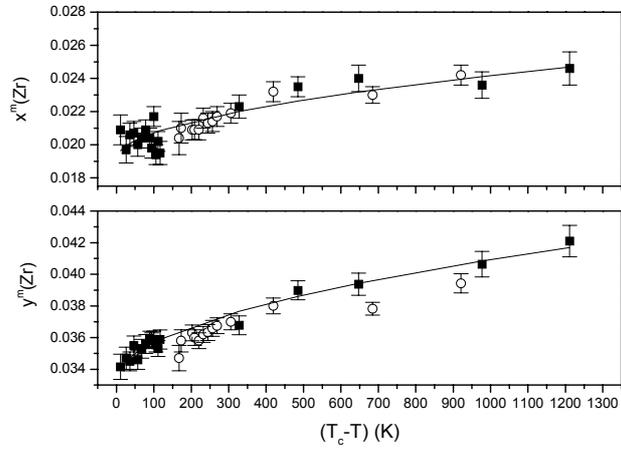


Figure 2 : Evolution des coordonnées réduites des atomes de Zr dans la maille monoclinique de  $ZrO_2$  en fonction de la température. Le mouvement de ces atomes suit une loi du type racine carrée en fonction de la température.  $T_c$  est la température critique associée à la transition de phase et vaut 1500K. Les carrés noirs correspondent aux mesures réalisées lors du chauffage de l'échantillon alors que les ronds correspondent aux mesures réalisées lors du refroidissement.

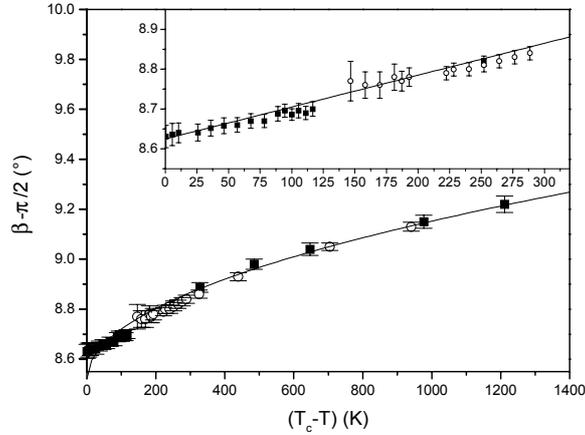
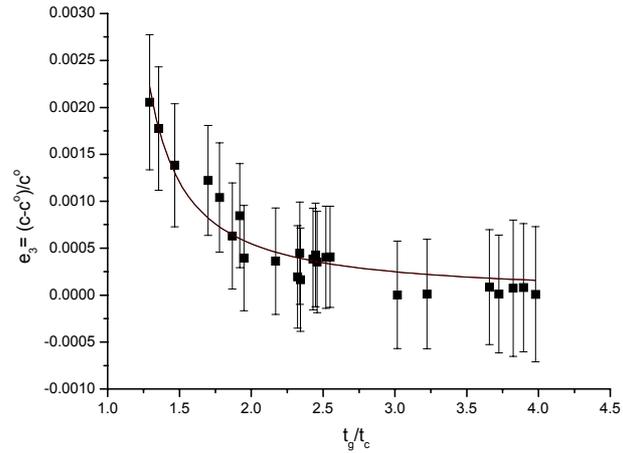


Figure 3 : Evolution de l'angle de la phase monoclinique de  $ZrO_2$  (i.e du champ de déformation) en fonction de la température. Cette distorsion suit une loi linéaire sur les 100 premiers degrés en-dessous de  $T_c$  et suit ensuite une loi du type racine carrée en fonction de la température.  $T_c$  est la température critique associée à la transition de phase et vaut 1500K.

Ce travail nous a permis de modéliser la transition de phase monoclinique-tétraogonale, dans le cadre de la théorie de Landau [33]. Dans ce formalisme, les déplacements des atomes de Zr et d'O sont alors des paramètres d'ordre principaux (POP), alors que le champ de déformation décrit par la distorsion monoclinique est un paramètre d'ordre secondaire (POS). La transition de phase monoclinique-tétraogonale de la zircone est dite semi-reconstructive. Le nombre d'atomes d'oxygène entourant un cation  $Zr^{4+}$  passe de 7 (monoclinique) à 8 (tétraogonale). Pour décrire une telle transition de phase associée à d'importants mouvements des atomes dans le cadre de la théorie de Landau, nous avons été amenés à décomposer cette transition en deux transitions de phase : l'une permettant de passer de la phase tétraogonale (phase de haute symétrie) vers une phase orthorhombique instable (différente des phase orthorhombiques observées à haute pression), l'autre de la phase orthorhombique vers la phase monoclinique. L'intérêt de la phase orthorhombique instable est d'amplifier le mouvement des atomes et donc de doter la transition de son caractère reconstructif. La transition de phase monoclinique-tétraogonale du premier ordre est ainsi décrite par deux transitions de phase successives du deuxième ordre [34]. Le résultat de cette analyse nous a permis de montrer clairement que l'énergie libre  $F$  associée à la transition monoclinique-tétraogonale se décrit à l'aide d'un polynôme

de degré 6 en fonction des POP et du POS. L'intérêt d'une telle description est de faire apparaître le tenseur de déformation élastique dans le mécanisme de transition de phase.

Afin d'estimer l'importance de l'intensité de couplage POP-POS dans le calcul de l'énergie libre, nous avons étudié le comportement de nano-cristaux de zircon. En effet, dans ces nano cristaux, l'existence d'une énergie de surface conduit à l'existence d'un champ de déformation volumique non nul au sein du cristal (figure 4). De nombreuses expériences réalisées depuis les années 1960 [35] ont montré que lorsque la taille des grains de la zircon monoclinique diminue, la transition de phase monoclinique-tétraogonale apparaît pour une taille moyenne des grains inférieure à environ 50 nanomètres. La phase tétraogonale est alors piégée (figure 5). Le suivi par diffraction neutronique de la transition tétraogonale monoclinique en fonction de la taille des grains, nous a permis de mettre clairement en évidence l'impact du champ de déformation sur la stabilité des phases dans la zircon. Nous avons pu ainsi prouver qu'il existe un très fort terme de couplage entre les POP et le POS dans ce solide [36].



*Figure 4 : Evolution du champ de déformation volumique dans un nano-cristal de zircon en fonction de la taille du cristal. Seule la composante du champ de déformation volumique,  $e_{33}$ , associée à la variation du paramètre  $c$ , évolue avec la taille des grains.*

Le champ de déformation volumique présent dans le grain a pour effet de diminuer la température critique de la transition tétraogonale monoclinique dans le cadre

de la théorie de Landau. Pour une importante valeur du champ de déformation ( $e_{33}$  de l'ordre de quelques pour cent), la température effective de la transition devient inférieure à la température ambiante. La phase tétragonale est alors piégée à la température ambiante.

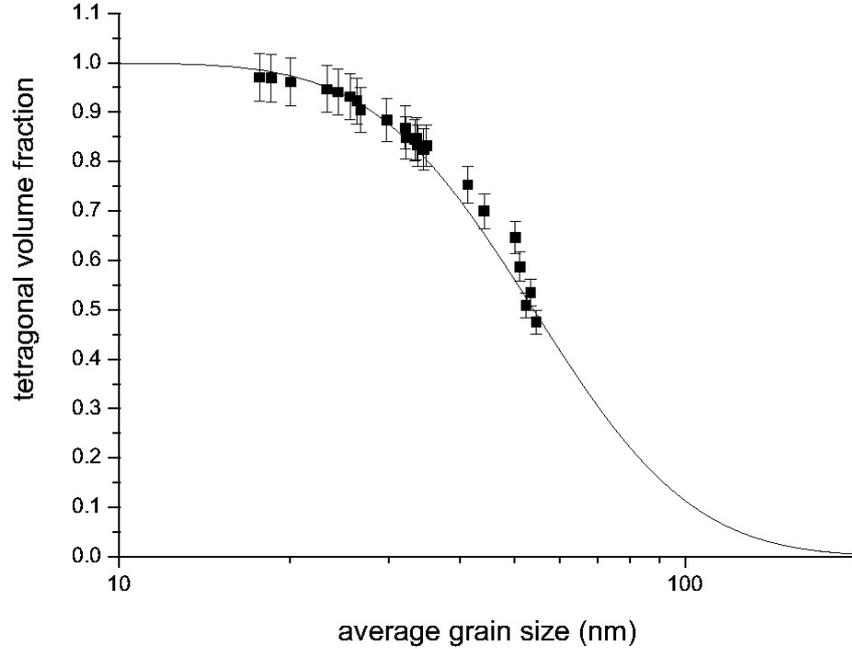


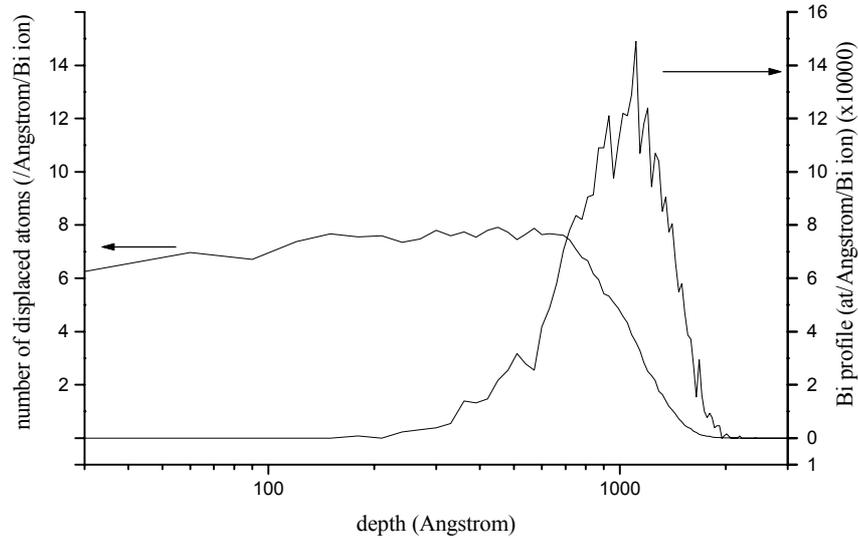
Figure 5 : Evolution de la fraction volumique de la phase tétragonale de la zircone en fonction de la taille des grains. La courbe en trait plein décrivant l'évolution de la fraction volumique de la phase tétragonale en fonction de la taille des grains rend compte des points expérimentaux (carrés noirs).

Ce travail démontre qu'il existe un fort couplage entre les POP et les POS dans la zircone. Un tel couplage conduit de plus à renormaliser la température critique contrôlant la transition de phase monoclinque tétragonale. Un tel résultat sera utilisé par la suite pour mieux comprendre le comportement sous irradiation de la zircone.

### 3.1.2 Mise en évidence de l'apparition de la phase tétragonale sous irradiation

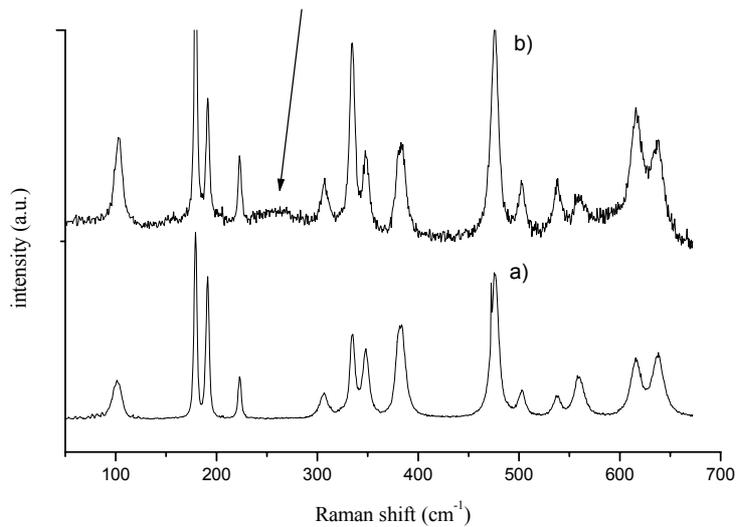
Pour caractériser structurellement (paramètres de maille, groupe d'espace, position des atomes) la nouvelle phase produite dans la zircone monoclinique irradiée,

nous avons irradié une zircone monoclinique non dopée par des ions bismuth de 800 keV. L'intérêt d'une telle irradiation est évident : nous avons créé des cascades de déplacements dans les échantillons sans les activer. La figure 6 présente les profils de dommage et d'implantation dans des échantillons de zircone irradiés (calcul TRIM [37]). La profondeur de la zone de dommage n'excède pas  $0,1 \mu\text{m}$ , et seule la technique de l'incidence rasante permet d'analyser cette zone par diffraction des rayons X. L'analyse des diagrammes de diffraction a mis en évidence l'apparition d'une nouvelle phase induite par l'irradiation dans la zone où le pic de dommage est important (jusqu'à  $0,1 \mu\text{m}$  de profondeur). L'analyse Rietveld des diagrammes de diffraction semble montrer que la phase formée sous irradiation est plutôt tétragonale que cubique. Bien qu'il existe quelques travaux antérieurs aux nôtres sur le comportement de la zircone monoclinique sous irradiation neutronique et ionique [38], ces études, basées sur l'emploi de la Microscopie Electronique à Transmission, ne pouvaient décrire correctement la phase formée sous irradiation. Lorsque la température décroît, la phase cubique devient tétragonale. Cette transition de phase est du second ordre. Les paramètres de maille des deux phases sont donc très proches et les clichés de MET ne permettent pas de les différencier.



*Figure 6 : Profils de dommage et d'implantation produits par une irradiation avec des ions Bi d'énergie cinétique de 800 keV dans une couche de zircone monoclinique.*

Afin de confirmer la détermination du groupe d'espace obtenue par l'analyse en diffraction des rayons X, nous avons utilisé une technique complémentaire : la spectroscopie Raman. En se basant sur un calcul de dynamique de réseau [39], un travail en collaboration avec l'Université du Mans nous a permis de mesurer et d'interpréter la signature Raman de la couche de zircon endommagée de  $0,1 \mu\text{m}$  de profondeur (cf. figure 7). La spectroscopie Raman permet de distinguer très clairement les deux phases. En effet, la phase cubique associée au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  possède un seul pic de diffraction vers  $605 \text{ cm}^{-1}$ , alors que la phase tétragonale associée au groupe d'espace  $P4_2/nmc$  possède six pics Raman, dont un pic intense vers  $250 \text{ cm}^{-1}$ . La figure 6 présente la comparaison entre des spectres Raman d'échantillons de zircon non irradiée (graphe a) et irradiée par des ions Bi de  $800 \text{ keV}$  (graphe b). Une bosse située vers  $250 \text{ cm}^{-1}$  associée à la phase tétragonale apparaît sur le graphe b de la figure 7.



*Figure 7 : Spectre Raman enregistré sur une zircon irradiée par des ions Bi ayant une énergie cinétique de  $800 \text{ keV}$  avec une fluence de  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (graphe b) et non irradiée (graphe a). Nous voyons apparaître une bosse vers  $250 \text{ cm}^{-1}$  associée à la phase tétragonale sur le graphe b.*

Ce travail [40] montre que sous irradiation, la transition de phase monoclinique-tétragonale se produit à température ambiante.

Afin de mieux caractériser cette transition de phase, nous avons sondé le matériau pour différentes valeurs de dpa en utilisant la technique de diffraction X en incidence rasante. Les spectres de diffraction X collectés ont été analysés par la méthode Rietveld afin de déterminer les éventuelles évolutions des groupes d'espaces, des paramètres de mailles, des positions atomiques et du désordre induit par l'irradiation (termes de Debye Waller). Tous les clichés de diffraction s'expliquent en utilisant uniquement les groupes d'espace associés à la zirconite quadratique et monoclinique. En particulier, aucune évolution des intensités des raies de diffraction de la zirconite tétragonale ou monoclinique n'est observée. Il ne semble pas que ce matériau soit le lieu d'une transition de type ordre désordre. L'analyse de ce travail nous a permis de montrer que la zirconite produite lors des différentes irradiations ioniques est isostructurale à la zirconite nanométrique. Un tel point sera discuté en détail dans la modélisation des effets d'irradiation dans la zirconite monoclinique. L'analyse de ces expériences permet de décrire une cinétique de transformation de la phase monoclinique vers la phase tétragonale en fonction des dpa lors d'une irradiation à température ambiante pour différents ions (cf. figure 8). La fraction volumique de la phase tétragonale formée présente une saturation et ne suit pas une loi d'évolution en fonction des dpa qui serait associée aux recouvrements des cascades de déplacements [41]. En effet, dans un modèle de recouvrement de cascades de déplacements, la transformation doit être totale et donc la fraction volumique de la phase tétragonale doit saturer à 1, et non à 0.9 comme nous l'observons expérimentalement.

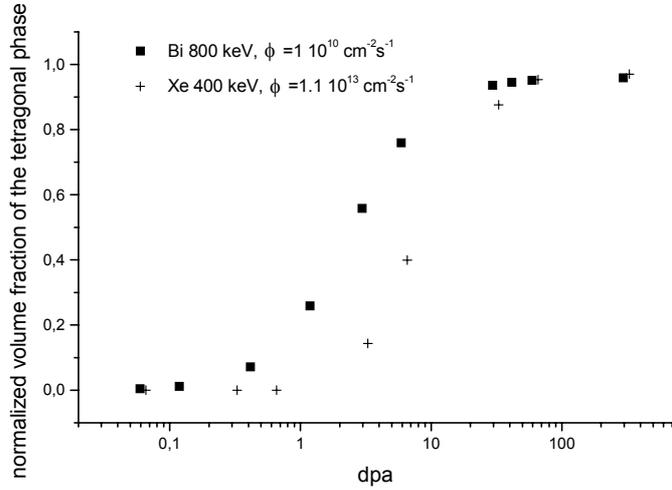


Figure 8 : Evolution de la concentration volumique de la phase tétragonale de  $ZrO_2$  en fonction des dpa pour différents ions. Les carrés noirs sont associés aux irradiations par des ions Bi de 800 keV et les croix sont associées à des irradiations par des ions Xe de 400 keV.

L'évolution des largeurs des raies de diffraction montre que seul un champ de déformation local apparaît sous irradiation. De plus, l'évolution importante des termes de Debye Waller des atomes de Zr montre une augmentation du désordre dans le sous réseau de zirconium. Afin d'étudier la stabilité de la phase tétragonale produite sous irradiation, nous avons réalisé des recuits isochrones (30 minutes) sur les pastilles préalablement irradiées. L'analyse de ces recuits hors irradiation montre qu'au-dessus de  $300^\circ C$ , la phase tétragonale produite sous irradiation se transforme en phase monoclinique [42], comme le montre la figure 9. Cette transition est alors irréversible.

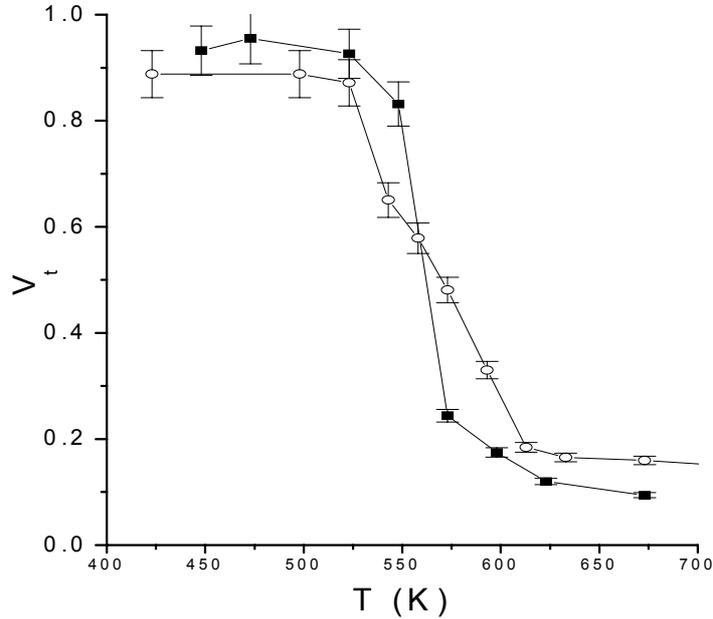


Figure 9 : Evolution de la fraction volumique de la phase tétragonale de  $ZrO_2$  en fonction de la température de recuit pour différents recuits isochrones ( 30 minutes) réalisés sur des échantillons irradiés par des ions différents (ions Bi de 800 keV associés aux carrés noirs et ions Xe de 400 keV associés aux ronds blancs) à des flux différents ( $\Phi_{Bi} = 10^{10} cm^{-2} s^{-1}$ ,  $\Phi_{Xe} = 10^{13} cm^{-2} s^{-1}$ ) à température ambiante et sous la même fluence ( $10^{15} cm^{-2}$ ).

D'autres auteurs [43] ont mesuré l'évolution de la zircone monoclinique irradiée par des ions ayant une forte énergie cinétique au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL). En utilisant les mêmes moyens expérimentaux, ils ont eux aussi mis en évidence l'existence d'une transition monoclinique-tétragonale dans la zircone.

Ces différents travaux montrent très clairement qu'une transition de phase displacive peut être induite par une irradiation dans la zircone monoclinique. De plus, les mécanismes élémentaires de création de défauts étant très différents lors d'irradiations par des ions de faible ou forte énergie cinétique, il semble que cette transition soit peu dépendante des mécanismes élémentaires de création de défauts.

### 3.2 Mise en évidence d'une transition ordre-désordre induite par irradiation : étude des spinelles $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , - $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ et $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

Les spinelles  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sont les représentants de la famille des spinelles de formule générique  $\text{AB}_2\text{O}_4$ . Le groupe d'espace associé à ces matériaux est  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . Hors irradiation, ces solides présentent une transition du type ordre-désordre en fonction de la température [44]. Les cations A situés dans les sites de Wyckoff 8a s'échangent avec les cations B, situés sur les sites 16d. Il est possible de définir un paramètre d'ordre à longue distance pour décrire cette transition soit dans un modèle de type Bragg-William [45], soit dans le cadre du formalisme de Landau, comme cela a été plus récemment proposé [46].

Afin d'étudier le rôle de la liaison chimique sur la stabilité sous irradiation de céramiques isolantes, nous avons décidé d'étudier les structures spinelles. En effet, il est aisé de réaliser sur ces solides des substitutions cationiques conservant le groupe d'espace. Nous avons donc élaboré trois composés différents :  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . La similitude entre les masses atomiques de Mg et Al ainsi que de leurs cortèges électroniques ( $\text{Ne}3s^2$  et  $\text{Ne}3s^2p^1$ ) dans  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  permet de considérer  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  comme un matériau binaire et d'analyser l'effet de la structure cristalline sur la stabilité des matériaux binaires ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZrO}_2$ ) lors d'irradiations. Les comparaisons des comportements sous irradiation de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  et de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  avec  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  permettent d'estimer l'impact des structures électroniques, existence d'un cortège électronique ayant des électrons p pour Al et des électrons d pour Cr et Zn, sur le passage des cations en site octaédrique ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ ) et tétraédrique ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) sous irradiation.

Avant nos travaux, les comportements sous irradiation neutronique des spinelles  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  avaient été étudiés par certains auteurs [47] [48] [49]. D'après ces auteurs, ces solides présentent une transition de phase ( $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  vers  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) lorsqu'ils sont irradiés par des ions de faible énergie cinétique (Xe de 400 keV) à très basse température (100 K) ou par des neutrons à température ambiante. Selon certains auteurs [48], cette transition de phase induite par l'irradiation conduit à une disparition des atomes des sites tétraédriques dans le solide. De plus, pour de fortes fluences d'ions de faible ou forte énergie cinétique, ces auteurs observent une amorphisation associée à un gonflement macroscopique des spinelles. Pour confirmer de tels résultats et pour élargir le domaine d'analyse des effets d'irradiation dans ces composés, nous avons irradié ces matériaux non pas avec des ions de faible énergie cinétique, mais avec des ions très énergétiques. dans le cadre d'une thèse réalisée en

	ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
a (Å)	8.0743(1)	8.3229(3)	8.0606(1)
a théorique	8.064(ref [50])		8.0088(ref [51])
u ( $\bar{4}3m$ )	0.3889	0.3894(3)	0.3861(2)
u théorique	0.390(ref [50])		0.388(ref [51])
i	0.081(2)	<0.01	<0.01
i théorique	0	0	0
A	1	1	1
B	2	1.92(1)	1.90(1)
Rwp (%)	10.5	7.42	12.6
R <sub>B</sub> (%)	1.73	6.57	2.86
goff	1.52	1.05	2.4

TAB. 1 – Détermination à partir des mesures de diffraction des rayons X des paramètres de mailles, du paramètre cationique et du taux d’inversion initial des spinelles étudiées avant irradiation. Les spinelles élaborés ne présentent qu’une seule phase et les paramètres structuraux les caractérisant sont proches de ceux publiés dans la littérature.

collaboration avec le GANIL (Thèse de C. Dodane-Thiriet [33]), nous avons irradié des échantillons de spinelles MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> par des ions Krypton de 820 MeV à la température ambiante. Durant l’irradiation, des spectres de diffraction X ont été collectés pour déterminer l’évolution structurale et mesurer une cinétique de transformation sous irradiation dans ces solides.

### 3.2.1 Conditions expérimentales

Différents échantillons de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ont été élaborés par frittage. Les masses volumiques de ces échantillons sont respectivement de 3,51, 3,07 et 2,7 g cm<sup>-3</sup>, qui correspondent à des densités relatives de 98, 67 et 60%. Les spectres de diffraction de ces échantillons ont été analysés par la méthode Rietveld. Le tableau 1 présente les mesures des paramètres de mailles, la position de l’atome d’oxygène dans la maille cristalline, le nombre d’inversion des cations ainsi obtenus.

Ces échantillons ont ensuite été irradiés par des ions <sup>82</sup>Kr ayant des énergies cinétiques de l’ordre de 820 MeV (10 keV/nm) au GANIL.

La figure 10 présente l'évolution du pouvoir d'arrêt et des pics de dommages en fonction de la profondeur créés par le passage de ces ions Kr dans ces solides. Les traits verticaux en pointillés représentent la profondeur maximale sondée ( $1/\mu$ ) par les rayons X. Dans tous les résultats que nous présenterons par la suite, nous pouvons considérer que les seuls dépôts d'énergie dans les zones sondées sont imputables essentiellement aux collisions inélastiques et associés à des pouvoirs d'arrêt à peu près constants et égaux respectivement à 11,7 et 9 keV/nm pour  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

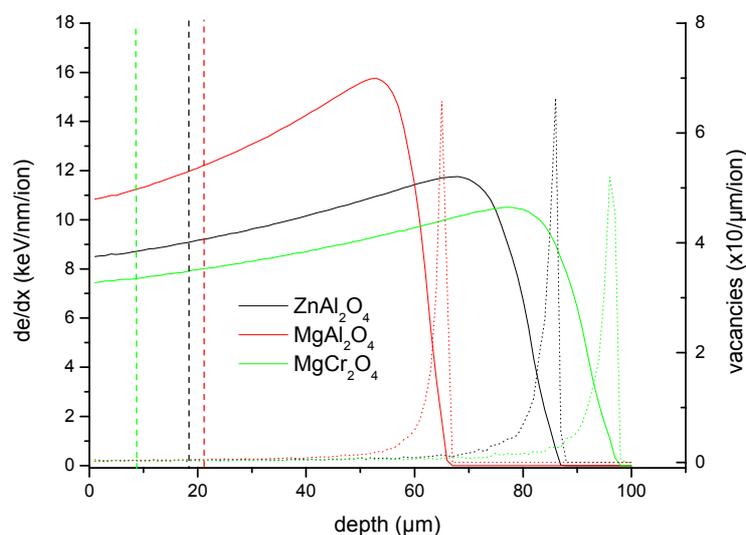
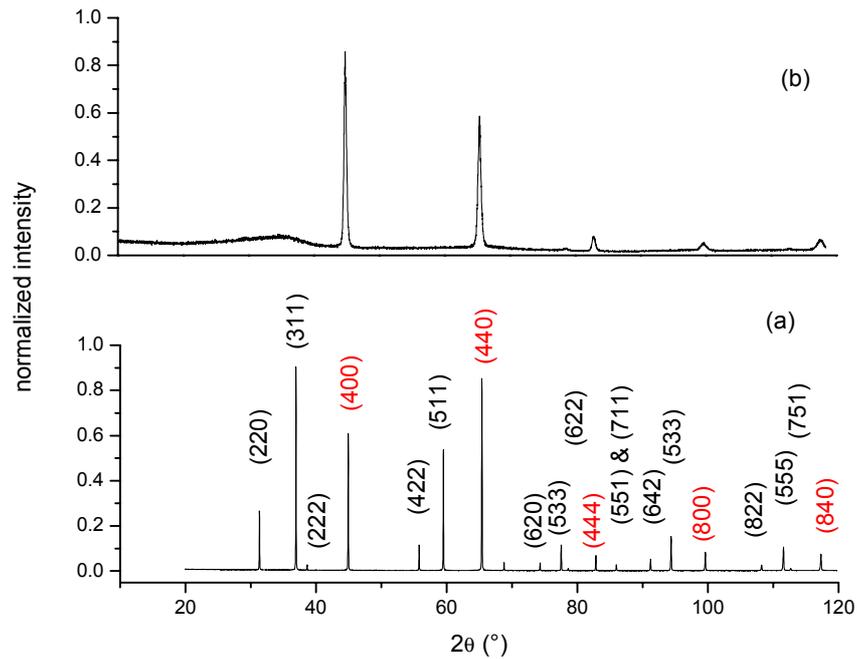


Figure 10 : Evolution du pouvoir d'arrêt (échelle de gauche et courbes en traits pleins) et de la concentration de lacunes générées par le passage des ions Kr (échelle de droite et courbes en pointillés) en fonction de la profondeur au sein des trois solides. Les lignes verticales représentent la profondeur maximale sondée par les rayons X dans ces solides.

### 3.2.2 Etude de $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ irradié par des ions Kr de 820 MeV

Afin de caractériser la phase créée sous irradiation, nous avons donc irradié des pastilles de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ayant un faible taux d'inversion par des ions Kr ayant une énergie cinétique de 820 MeV. La très importante énergie cinétique de ces ions

incidents nous a permis de suivre par diffraction des rayons X en incidence classique ( $11^\circ$ ) l'évolution du matériau au cours de l'irradiation. L'analyse des spectres de DRX de pastilles de  $MgAl_2O_4$  irradiés par des ions Krypton de 820 MeV montre la disparition des pics de diffraction associés aux indices de Miller impairs (cf. figure 11).



*Figure 11 : Comparaison entre les spectres de diffraction des échantillons de spinelles  $MgAl_2O_4$  non irradié (a) et irradié (b) par des ions Kr de 820 MeV. Seules les raies de diffraction indexées en rouge ne décroissent pas dans la phase irradiée.*

Lors de l'irradiation de pastilles de  $MgAl_2O_4$  par des ions Xe de 400 keV à basse température (100 K), les clichés MET montrent la disparition des mêmes pics de diffraction. Comme pour la zirconne, il semble donc que l'irradiation de ce solide par des ions de faible ou forte énergie cinétique conduit à la même évolution structurale.

La figure 12 montre l'existence de deux familles de raies ayant des comportements distincts en fonction de la fluence des ions Kr. Les raies 400 et 440 n'évoluent pas, alors que les raies 111, 220, 311 et 422 présentent une décroissance exponentielle

avec la fluence.

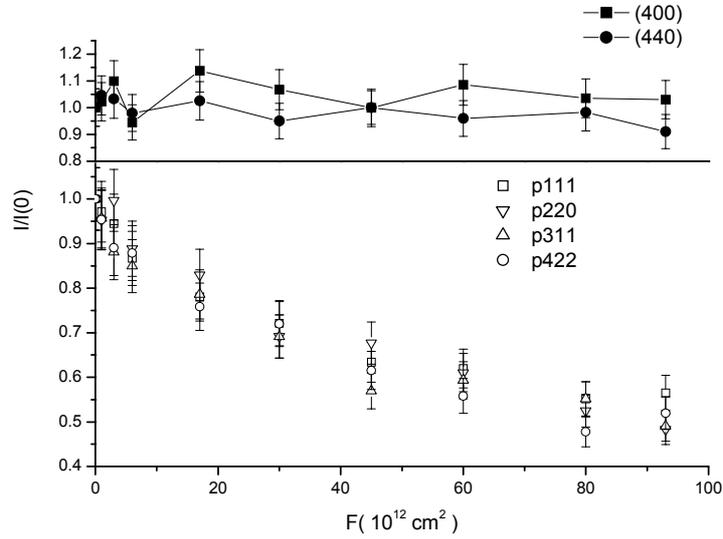


Figure 12 : Evolution des intensités des pics de diffraction de la phase  $Fd\bar{3}m$  du spinelle  $MgAl_2O_4$  en fonction de la fluence des ions Kr de 820 MeV. Les raies (400) et (440) n'évoluent pas significativement sous irradiation. Toutes les autres raies décroissent de manière exponentielle lorsque la fluence des ions Kr augmente.

L'analyse des diagrammes de diffraction du spinelle en fonction de la fluence en ions Kr n'a pas montré d'évolution notable du paramètre de maille de la phase  $Fd\bar{3}m$  durant l'irradiation. Afin de mettre en évidence l'éventuelle apparition de domaines d'anti-phase durant l'irradiation, nous avons analysé les évolutions des largeurs intégrales des raies de diffraction en fonction du vecteur de diffusion  $\mathbf{s}$  pour différentes fluences. Aucune variation notable des largeurs des raies de diffraction ne se dégage de cette analyse. L'irradiation ne semble donc pas modifier la taille des domaines cohérents de diffraction (cf. figure 13).

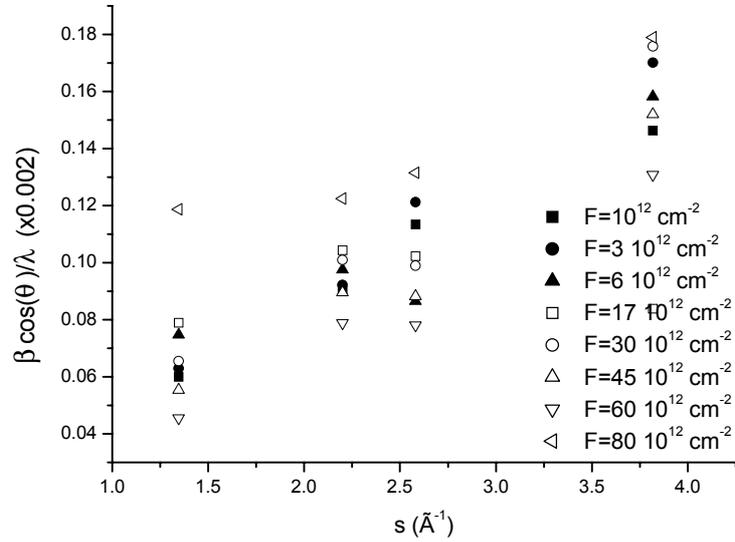


Figure 13 : Evolution des largeurs intégrales des pics de diffraction (111), (220) et (311) en fonction du vecteur de diffusion (diagrammes de Hall-Williamson) pour différentes fluences. Aucune évolution des largeurs intégrales des pics de Bragg en fonction de la fluence ne semble se dégager.

Pour définir le groupe d'espace associé à la phase produite par l'irradiation, nous avons tracé les évolutions des élargissements angulaires des pics de diffraction  $\beta^*$  en fonction des métriques cubique et rhomboédrique  $d_{hkl}^*$  lorsque la transformation sous irradiation a été achevée. La figure 14 montre clairement que seule la métrique cubique rend compte des positions de raies observées.

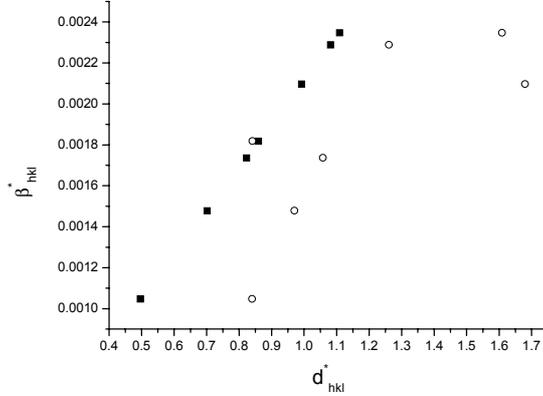


Figure 14 : Evolution des largeurs intégrales des raies de diffraction,  $\beta_{hkl}^*$ , en fonction des  $d_{hkl}^*$  pour une métrique cubique (carrés noirs) et rhomboédrique ( $\alpha = 60^\circ$  et  $a_r = a_c / \sqrt{2}$ ) (cercles blancs). Seuls les points représentant les  $d_{hkl}^*$  associés à la métrique cubique s'alignent. Une telle analyse a été effectuée sur l'échantillon le plus irradié ( $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ).

A partir de ces résultats, la méthode Rietveld a été utilisée pour affiner le diagramme de diffraction expérimental avec un modèle structural, dont le groupe d'espace est  $Fm\bar{3}m$ , et où les cations Al, Mg et les anions O occupent respectivement les sites 4a, 8c et 4b. Les facteurs d'accord de l'affinement ( $R_B=1,9\%$ ,  $\text{gofF}=1,1$  et  $R_{wp}=7\%$ ) sont de bonne qualité, rendant un tel modèle structural plausible.

Comme les ions Kr de 820 MeV ont irradié un grand volume de matière, la technique EXAFS (Extended X ray Absorption Fine Structure) a été utilisée pour sonder le volume irradié. Le spectre EXAFS réalisé sur l'échantillon le plus irradié a clairement permis de confirmer que les ions Al et Mg occupaient simultanément les sites tétraédriques et octaédriques dans le solide irradié.

Afin d'obtenir des informations sur l'évolution de l'ordre à courte portée dans ce solide sous irradiation, nous avons réalisé une spectroscopie Raman sur les pastilles de  $MgAl_2O_4$  non irradiée et irradiée. La figure 15 présente la comparaison entre les deux spectres Raman. Les élargissements des pics Raman situés à 407 et 721  $\text{cm}^{-1}$  sur l'échantillon irradié traduisent l'existence d'un désordre cationique [52]. Le pic très large situé vers 477  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la densité d'état des phonons (PDOS) associé à la présence de  $MgAl_2O_4$  amorphe. Ce pic est en accord avec la bosse amorphe observée en DRX sur l'échantillon irradié et confirme que le Raman sonde bien la zone irradiée. Tous les pics Raman observés sur l'échantillon non irradié

apparaissent sur l'échantillon irradié. Il semble donc que l'ordre à courte distance n'ait pas été modifié par l'irradiation. En particulier, les tétraèdres  $A(B)O_4$  et les octaèdres  $A(B)O_6$  semblent exister dans la nouvelle phase produite sous irradiation et cette analyse confirme nos résultats EXAFS (cf .[53]).

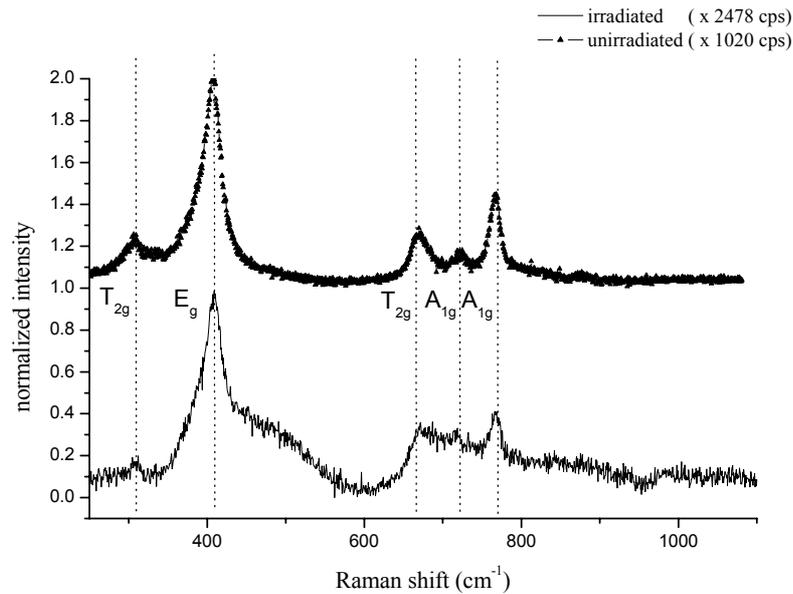


Figure 15 : Comparaison entre les spectres Raman de  $MgAl_2O_4$  irradié (graphe du bas) et non irradié (graphe du haut). Les pics Raman du spinelle non irradié semblent se retrouver dans le spectre Raman de l'échantillon irradié, alors que leurs spectres de diffraction X sont très différents. L'épaulement situé à  $470\text{ cm}^{-1}$  est associé à la densité d'états des phonons du spinelle et traduit l'existence d'une phase amorphe. L'indexation des pics Raman par les représentations irréductibles (R.I.) provient du travail de Cynn et al[54] .

Au vu de ces résultats, il semble donc que les anions constituent la structure hôte et que cette structure n'évolue pas sous irradiation comme cela est le cas dans la zirconne irradiée. Les cations Mg et Al semblent occuper partiellement les sites de Wyckoff 4a et 8c du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ .

### 3.2.3 Etude de $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ irradié par des ions Kr de 820 MeV

Des échantillons de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  irradiés par des neutrons à température ambiante présentent les mêmes clichés de diffraction que le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [47]. Pour étudier le comportement de ce matériau soumis à des irradiations par des ions de forte énergie cinétique, nous avons suivi l'évolution structurale du spinelle  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  irradié par des ions Kr de 820 MeV à température ambiante par diffraction des rayons X. La figure 16 présente la comparaison entre les spectres de diffraction X collectés sur un échantillon de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  non irradié et irradié à une fluence de  $3,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ .

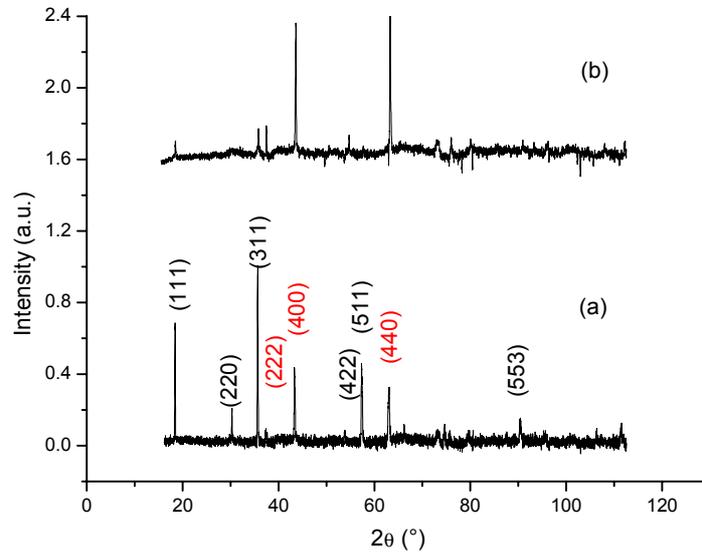


Figure 16 : Comparaison entre un spectre de diffraction X obtenu sur un échantillon de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  non irradié (a) et irradié par des ions Kr de 820 MeV à une fluence de  $3,8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (b). Seules les raies de diffraction indexées en rouge existent dans la phase irradiée.

La figure 17 montre l'existence de deux familles de raies ayant des comportements distincts en fonction de la fluence des ions Kr. Les raies 400 et 440 n'évoluent pas, alors que les raies 111, 220 et 311 présentent une décroissance exponentielle avec la fluence.

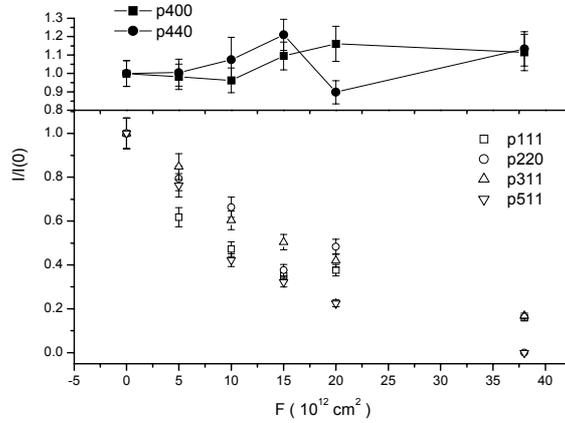


Figure 17 : Evolution des intensités des pics de diffraction de la phase  $Fd\bar{3}m$  du spinelle  $MgCr_2O_4$  en fonction de la fluence des ions  $Kr$  de 820 MeV. Les raies (400) et (440) n'évoluent pas sous irradiation. Toutes les autres raies décroissent de manière exponentielle lorsque la fluence des ions  $Kr$  augmente.

Comme dans le cas du spinelle  $MgAl_2O_4$ , nous n'observons aucune évolution notable des largeurs intégrales des pics de Bragg de ce spinelle sous irradiation.

Pour une fluence de  $3,8 \cdot 10^{13}$  ions  $Kr$  par  $cm^2$ , nous observons une diminution très importante des raies de diffraction associées aux indices de Miller impairs ainsi que de la raie de diffraction (220). Le diagramme de diffraction réalisé sur ces échantillons est identique à celui du spinelle  $MgAl_2O_4$  irradié dans des conditions analogues pour une fluence de  $10^{14}$  ions  $Kr$  par  $cm^2$ . Afin d'étudier, l'évolution des symétries locales induites par l'irradiation, nous avons mesuré les spectres Raman de ce solides avant et après irradiation. La figure 18 présente la superposition des deux spectres Raman.

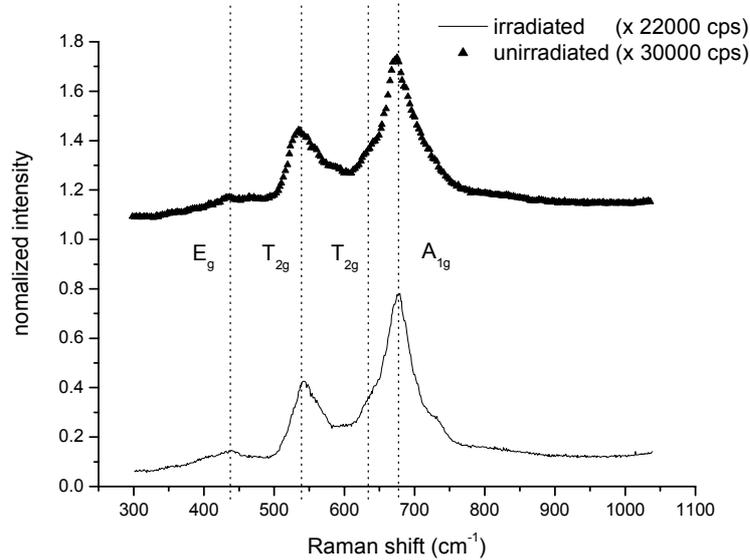


Figure 18 : Comparaison des spectres Raman non irradié (figure du haut) et irradié (figure du bas) collectés sur les échantillons les plus irradiés. Les pics Raman ont été indexés par les R..I. d'après la référence [55].

Toutes les raies Raman observées sur l'échantillon non irradié apparaissent sur l'échantillon irradié. Comme pour  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , il semble que les sites tétraédriques et octaédriques existent encore après irradiation pour des fluences où le spectre de diffraction est totalement modifié.

L'analyse Rietveld des spectres de diffraction effectuée avec le groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ , a permis de déterminer les évolutions du paramètre de maille, des paramètres d'inversions sur les sites 8a et 16d ainsi que l'évolution de la position moyenne des atomes d'oxygène en fonction de la fluence lors d'irradiation des pastilles de spinelle de chrome à température ambiante sous un flux de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  d'ions Kr ayant une énergie cinétique de 10 MeV/u. La figure 19 présente les résultats de ces évolutions. De telles évolutions seront discutées dans le chapitre de modélisation (paragraphe 4.2).

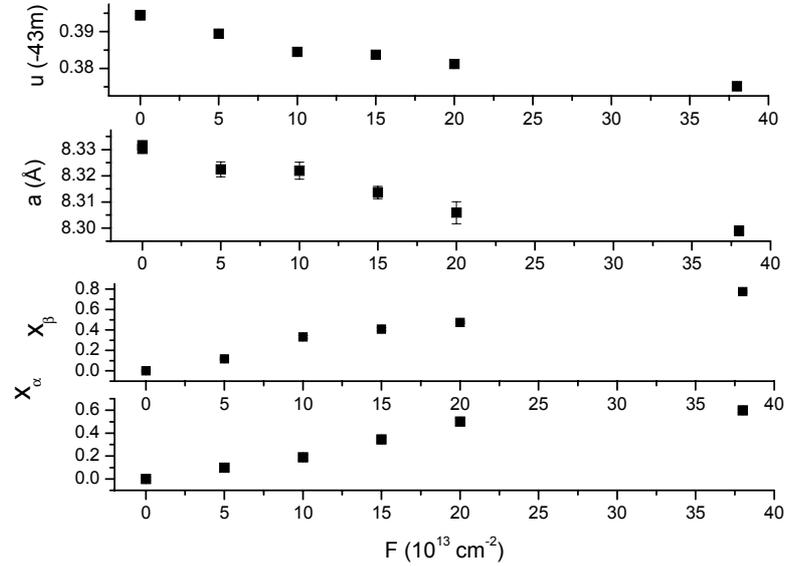


Figure 19 : Evolution des paramètres d'inversion sur les sites 8a et 16d, des paramètres de maille et de la position moyenne des atomes d'oxygène en fonction de la fluence pour le spinel de chrome irradié par des ions Kr de 10 MeV/u à température ambiante sous un flux de  $10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

### 3.2.4 Etude de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ irradié par des ions Kr de 820 MeV

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  irradiés par les ions Kr de même énergie ne présente aucun changement du groupe d'espace de ce matériau, comme le montre la comparaison des spectres de diffraction entre deux échantillons de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  non irradié et irradié par des ions Kr de 820 MeV à une fluence de  $10^{14} \text{ cm}^{-2}$  (cf. figure 21). Les variations des intensités de diffraction entre les échantillons irradié et non irradié s'interprètent comme une variation des taux d'occupation des atomes de zinc et d'aluminium dans leurs sites respectifs [33].

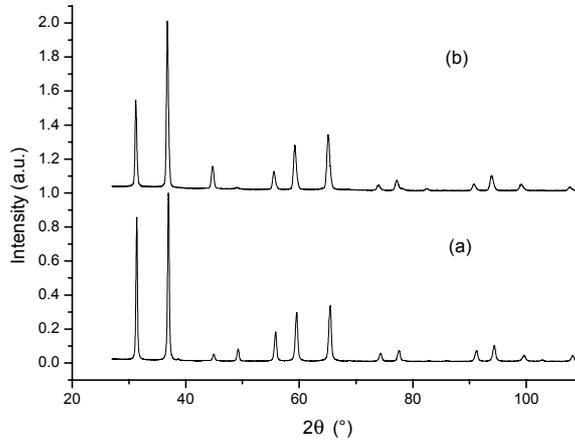


Figure 20 : Comparaison entre les spectres de diffraction obtenus sur des échantillons de spinelle  $ZnCr_2O_4$  non irradié (a) et irradié par des ions Kr de 820 MeV à une fluence de  $10^{14}$  ions  $cm^{-2}$  (b). Nous n'observons aucune apparition ou disparition de pics de diffraction entre les deux spectres. Seule une modulation de l'intensité de diffraction observée est associée à un déplacement d'atomes entre les sites cationiques 8a et 16d.

Il semble donc que les effets d'irradiation conduisent à une transition de type ordre-désordre dans ce matériau, où les cations Zn et Al s'échangent sur les sites 8a et 16d du groupe  $Fd\bar{3}m$ , comme cela est le cas lors de l'évolution d'un spinelle en fonction de la température [45].

L'analyse Rietveld a permis de déterminer l'évolution du paramètre d'inversion, du paramètre de maille ainsi que de la position de l'atome d'oxygène associé au groupe  $Fd\bar{3}m$  (setting  $\bar{4}3m$ ) en fonction de la fluence durant différentes irradiations réalisée au GANIL à température ambiante avec un flux de particule de  $10^{10}$   $cm^{-2}s^{-1}$  (figure 21).

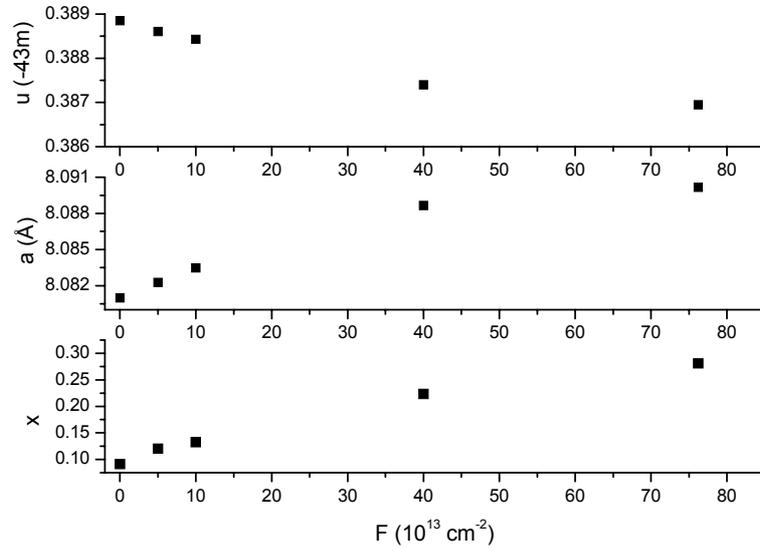


Figure 21 : Evolution du paramètre d'inversion,  $x$ , du paramètre de maille  $a$  et de la position moyenne des atomes d'oxygène,  $u$ , en fonction de la fluence lors d'irradiation réalisées au GANIL de pastilles de spinelle de zinc par des ions Kr à température ambiante.

Il est clair que ces trois paramètres sont liés car les distances cations oxygène dans les tétraèdres et les octaèdres doivent être égales pour assurer la cohésion de la structure cristalline. Cette condition d'égalité des distances conduit à relier linéairement le paramètre de maille et la position moyenne de l'atome d'oxygène au paramètre d'inversion  $x$ .

Dans le chapitre suivant, tous ces résultats vont nous permettre d'ébaucher un mécanisme d'évolution de ces spinelles sous irradiation.

## 4 Modélisation des transitions de phase induites par l'irradiation

En se basant sur le formalisme mathématique développé par Prigogine *et al.* [7] pour étudier la stabilité de systèmes chimiques loin de l'équilibre, Martin *et al.* [11], [56], [21], [12] ont essayé de présenter un modèle décrivant les transitions ordre-désordre sous irradiation. Leur analyse se base sur un modèle de l'énergie libre de type Bragg-William pour représenter l'évolution d'un alliage sous irradiation. Dans un matériau métallique, les atomes sont séparés par une mer d'électrons et de ce fait sont considérés comme ayant une charge effective nulle. Ainsi, décrire le désordre d'une structure par une augmentation de l'énergie interne au moyen d'une énergie d'interaction de paire entre proches voisins semble approprié. Utiliser une telle description pour des céramiques oxydes où les forces répulsives coulombiennes sont très importantes ne nous semble pas licite pour rendre compte de la réponse du matériau soumis à une irradiation. Cependant, il est possible d'expliquer le comportement sous irradiation de ces deux types d'oxydes, la zircone et les spinelles, en utilisant les équations de cinétique homogène. Comme les deux oxydes possèdent des structures cristallines très différentes, il est clair que les défauts induits par l'irradiation vont agir de manière différente et conduire à l'apparition sous irradiation soit d'une phase déjà existante dans le diagramme de phase pression-température hors irradiation (zircone) ou d'une nouvelle phase qui n'existe pas dans le diagramme de phase pression température hors irradiation.

### 4.1 Modélisation du comportement de $\text{ZrO}_2$ sous irradiation

Tous nos résultats nous permettent d'étudier le comportement de la zircone monoclinique sous irradiation.

#### 4.1.1 Mécanisme de transition monoclinique tétragonale hors irradiation

L'étude de l'évolution structurale de la zircone monoclinique en fonction de la température a permis de mettre en évidence le caractère displacif de la transition de phase tétragonale monoclinique (cf. figures 2 et 3). Cette transition de phase se décrit par la condensation de deux phonons au point M de la zone de Brillouin de la phase tétragonale (cf. figure 22).

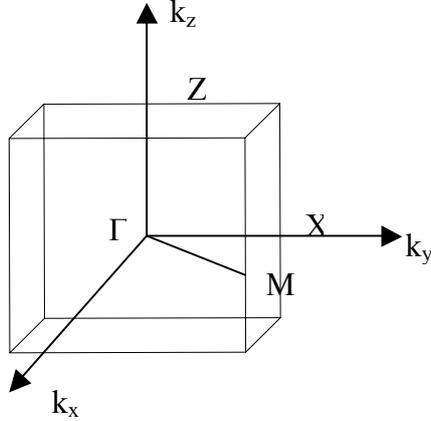


Figure 22 : Représentation de la zone de Brillouin de la phase tétragonale de la zirconite. La condensation des phonons se réalise au point M  $(1/2, 1/2, 1/2)$  de cette phase.

En utilisant la théorie de Landau des transitions de phase, il est ainsi possible de décrire l'énergie libre de cette transition en fonction de deux paramètres d'ordre,  $\eta$  et  $\phi$  (ou plus exactement leurs invariants  $I_1 = \eta^2 + \phi^2$  et  $I_2 = \eta\phi$ ), qui traduisent le mouvement collectif des atomes (phonons) mis en jeu lors de la transition et l'évolution du tenseur décrivant le champ de déformation  $e_j$  (en notation de Voigt) associé aux phonons dans le cristal. La transition de phase tétragonale monoclinique impose une condensation de deux phonons au point M de la zone de Brillouin. Pour éviter le caractère simultané de cette condensation (non physique), nous avons proposé que cette condensation se produisait en deux étapes distinctes. La condensation d'un phonon au point M (invariant  $I_1$ ) conduit à l'apparition d'une phase orthorhombique instable, qui induit la condensation du deuxième phonon. La nature instable de cette phase orthorhombique permet l'amplification de petits déplacements atomiques (invariant  $I_2$ ) expliquant ainsi le caractère reconstructif (passage de 8 à 7 du nombre d'atomes d'oxygène voisins du zirconium) de la transition de phase tétragonale monoclinique. L'utilisation de la théorie des groupes permet de définir la forme la plus générale de F, qui s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
F(I_1, I_2, e_j) = & \frac{a}{2}I_1 + \frac{b}{2}(I_1^2 - 2I_2^2) + \frac{d}{2}(I_1^3 - 3I_1I_2^2) + \frac{c}{2}I_2^2 \\
& + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^6 C_{ij}e_je_i + (f(e_1 + e_2) + ge_3)I_1 + he_6(\eta^2 - \phi^2) + ke_5I_2
\end{aligned} \tag{1}$$

où a, b, c, d, f, g, h et k sont des coefficients phénoménologiques et où les  $C_{ij}$  sont les constantes élastiques associées à la zircone tétragonale.

Une telle écriture de l'énergie libre rend compte, du moins au niveau mésoscopique, de toutes les observations réalisées sur la transition de phase dans la zircone. Cependant, elle se révèle inadaptée pour décrire le comportement de la zircone irradiée. L'observation en microscopie électronique à transmission d'échantillons de zircone irradiée n'a pas permis de mettre en évidence la présence de défauts étendus tels des cavités ou des boucles de dislocations. Nous supposons donc que le seul effet des irradiations est de produire **des défauts simples** au sein de la zircone, comme cela est le cas dans les métaux [1] et d'autres matériaux alcalins [57] [58]. De tels défauts génèrent au sein du solide des champs locaux de déformation. L'existence de tels champs de déformation apparaît lors de l'analyse des largeurs des raies de diffraction de la zircone tétragonale produite sous irradiation [59]. Le fort couplage existant dans la zircone entre ce champ de déformation (POS) et les paramètres d'ordre principaux ( $I_1$  dans notre cas), mis en évidence lors de l'étude de la zircone nanométrique, permet alors d'expliquer l'apparition de la phase tétragonale de la zircone sous irradiation. Ainsi, nous pouvons modéliser le comportement sous irradiation de la zircone dans le cadre de la théorie de Landau. Pour tenir compte du caractère local des effets d'irradiation, il faut alors déterminer une densité d'énergie libre. En ne considérant que l'invariant  $I_1$ , associé à l'instabilité de la phase tétragonale et en remplaçant a par  $\alpha(T_c - T)$  ou  $T_c$  est la température critique (1500K pour la zircone) et  $\alpha$  un paramètre toujours positif, cette densité d'énergie libre s'écrit alors :

$$f(I_1) = \frac{\alpha}{2}(T_{eff} - T)I_1 - \frac{b}{4}I_1^2 + \frac{d}{2}I_1^3 \tag{2}$$

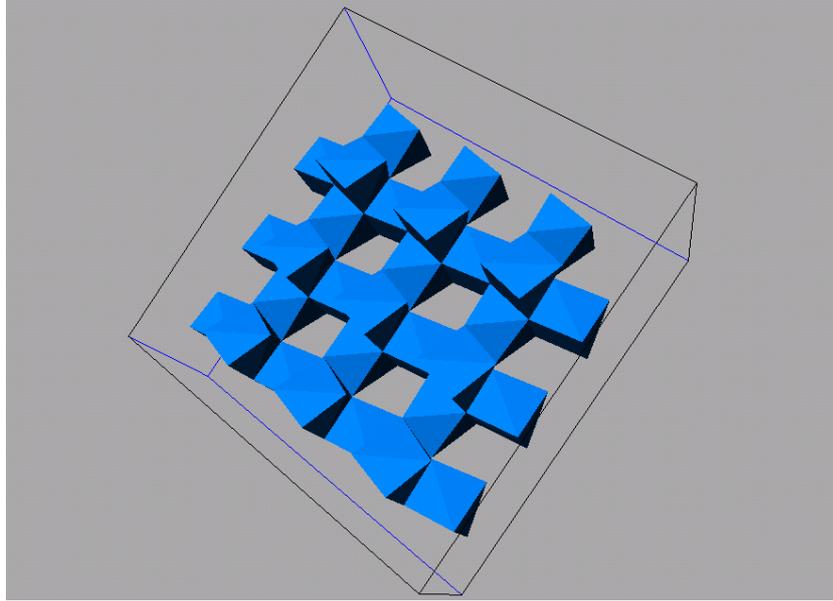
où  $T_{eff}$  est une température effective associée à l'existence d'un champ de déformation du à la présence de défauts produits lors de l'irradiation. L'existence de ces

défauts a pour effet de renormaliser la température critique ( $T_c=1500$  K) dans la zircon. Il est possible dans le cadre de la théorie de Landau de relier cette température effective au champ de déformation par l'équation suivante :

$$T_{eff} = T_c - 2f \frac{e}{\alpha} \quad (3)$$

#### 4.1.2 Mécanisme de transition monoclinique tétragonale sous irradiation

Une telle analyse explique l'apparition de la zircon tétragonale à température ambiante et l'évolution de la fraction de cette phase tétragonale avec les dpa. En effet, l'apparition de la phase tétragonale se comprend si nous supposons que les défauts ponctuels (paires de Frenkel) créés sous irradiation génèrent un champ de déformation qui abaisse la température de transition de phase de la zircon en-dessous de la température d'irradiation. L'évolution de la fraction volumique de la phase tétragonale avec les dpa semble donc être uniquement due à l'évolution des concentrations de défauts avec les dpa. Nous n'avons pas encore pu identifier la nature précise ni la concentration de ces défauts ponctuels. Les simulations Monte Carlo (TRIM-98) semblent montrer que les cations  $Zr^{4+}$  sont approximativement deux fois plus déplacés que les anions  $O^{2-}$  lors d'irradiations par des ions Bi ou Xe. De plus, les structures cristallines de type fluorine possèdent la particularité de présenter deux sites ayant une même symétrie locale  $\bar{4}m2$ , les sites de Wyckoff 2a et 2b. Un des ces sites sur deux (les sites de Wyckoff 2a) est occupé par des cations de zirconium, l'autre est inoccupé dans la zircon (figure 23). **En se basant sur ces deux remarques, nous supposons que l'irradiation de la zircon monoclinique par des ions Bi et Xe de faible énergie cinétique conduit majoritairement à l'apparition de défauts de Frenkel ( $V_{Zr}^{4+}, Zr_i^{4+}$ ) dans le sous-réseau zirconium.**



*Figure 23 : Polyèdre de coordination des cations de zirconium, situés dans les sites 2a, de la zircone monoclinique. Les sites 2b sont vides.*

L'impossibilité pour les atomes d'oxygène d'écranter les charges des cations de zirconium situés sur des sites 2a et 2b voisins (cf. figure 23), conduit alors à une distorsion des polyèdres de coordination, c'est-à-dire à l'apparition d'un champ de contrainte local. Un tel champ de contrainte modifie alors la densité d'énergie libre et conduit à l'apparition de la zircone tétragonale. La longueur de corrélation des domaines formés est dans ce cas indépendante de la température.

Une telle analyse est confirmée par l'étude de l'évolution de la phase tétragonale produite sous irradiation lors de recuits après irradiation (cf. figure 9). L'analyse de ces recuits montre qu'il existe une température seuil très bien définie ( $290^{\circ}C$ ) au-dessus de laquelle la zircone redevient monoclinique. L'analyse de la figure 9 montre qu'il n'existe qu'une seule marche très abrupte et donc qu'un seul type de défauts est responsable de la stabilité de la phase tétragonale. Dans le cadre de notre hypothèse, il est aisé d'interpréter la disparition de la phase tétragonale. Pour des températures telles que  $k_B T$  est inférieure à  $E_{\beta\alpha}$ , le cation  $Zr^{4+}$  ne peut qu'osciller autour de sa position d'équilibre métastable (site 2b). Dès que  $k_B T \simeq E_{\beta\alpha}$ , le cation  $Zr^{4+}$  peut sortir de son site  $\beta$  (2b) en revenant sur le site  $\alpha$  (2a). Ce retour en

site 2a des cations de zirconium s'accompagne d'une disparition du champ local de déformation et donc de la transition de phase tétragonale monoclinique. Cette transition est très clairement irréversible de par l'existence de  $E_{\beta\alpha}$  (cf. figure 23).  $E_{\beta\alpha}$  s'écrit alors :

$$E_{\beta\alpha} = E_{\alpha} - E_{\beta} - \Delta E^* \quad (4)$$

où  $E_{\alpha}$  ( $E_{\beta}$  resp. ) représente l'énergie du site  $\alpha$  ( $\beta$  resp.) et  $\Delta E^*$  est l'énergie de col (figure 24).

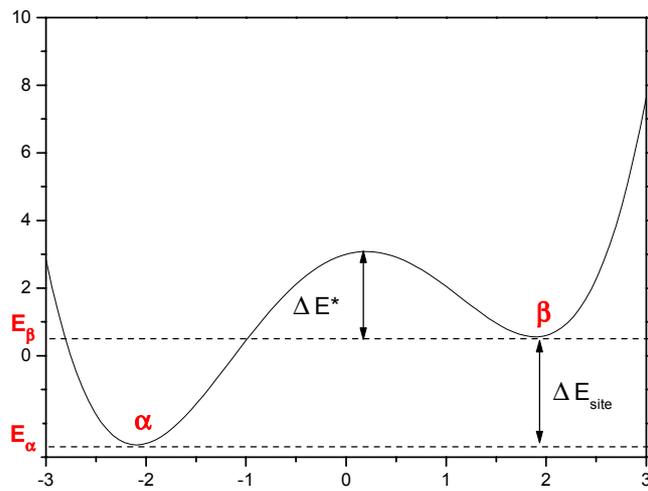
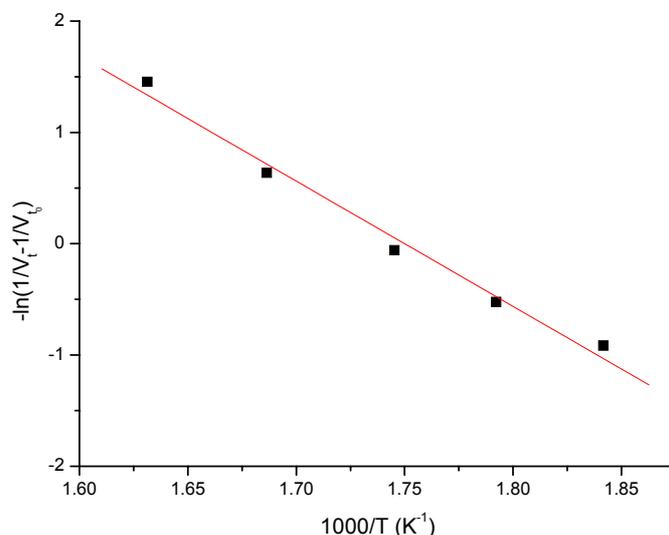


Figure 24 : Schéma décrivant les énergies potentielles relatives du site 2a (site  $\alpha$ ) et du site 2b (site  $\beta$ ) ainsi que l'énergie de col  $\Delta E^*$ .

En supposant que le retour des ions  $Zr^{4+}$  suit une loi de type Arrhénius, il est alors possible de définir une énergie d'activation du passage des sites 2b aux sites 2a. Cette énergie d'activation  $E_a = \Delta E^* + \Delta E_{site}$  est approximativement de l'ordre de 1 eV (graphe 25).



*Figure 25 : Ajustement (courbe en trait plein) de la variation de la fraction volumique de zircone tétragonale en fonction de la température pour différents recuits isochrones (carrés) réalisés sur des échantillons de zircone irradiée par des ions Bi de 800 keV. Cet ajustement permet de calculer l'énergie d'activation du processus de recombinaison des défauts supposé suivre une loi de type Arrhénius. L'énergie vaut approximativement 1 eV.*

Il est ainsi possible de rendre compte de nombreux faits expérimentaux en supposant que les effets d'irradiation conduisent à la création de défauts de Frenkel dans le sous-réseau zirconium. Lors de l'irradiation par des ions de faible énergie cinétique, les séquences de remplacements produites au sein des cascades de déplacement semblent responsables de la création de ces défauts. L'occupation de sites interstitiels (2b) par des atomes de zirconium de manière aléatoire (nous n'observons en effet aucune évolution "anormale" des raies de diffraction de la zircone tétragonale qui s'interpréterait comme l'évolution d'un paramètre d'ordre ni une évolution du fond continu des spectres de DRX sur les échantillons les plus irradiés) conduit à la création d'un champ de déformation local qui fait transiter localement la phase monoclinique de la zircone vers la phase tétragonale. Seuls des recuits permettent aux défauts créés par l'irradiation dans le sous-réseau de zirconium de se recombinaison, annulant ainsi le champ de déformation et conduisant donc à la transition inverse tétragonale monoclinique.

### 4.1.3 Modélisation phénoménologique

Si nous supposons que les défauts produits par l'irradiation dans ce solide sont seulement des défauts ponctuels dus aux déplacements des atomes de zirconium, alors l'évolution de la concentration de ces défauts en fonction du temps peut se calculer par un jeu d'équations de cinétique homogène :

$$\begin{aligned}\frac{dI_{Zr}}{dt} &= \sigma_{Zr}^d \phi - R_{Zr}(L_{Zr}I_{Zr} - L_{Zr}^e I_{Zr}^e) - \sum_j k_j^2 (I_{Zr} - I_{Zr}^e) \\ \frac{dL_{Zr}}{dt} &= \sigma_{Zr}^d \phi - R_{Zr}(L_{Zr}I_{Zr} - L_{Zr}^e I_{Zr}^e) - \sum_j k_j^2 (L_{Zr} - L_{Zr}^e)\end{aligned}\quad (5)$$

où  $L$  et  $I$  représentent respectivement les concentrations volumiques de lacunes de zirconium sur les sites 2a et d'interstitiels de zirconium sur les sites 2b,  $\sigma_A^d$  est la section efficace de déplacement du cation  $Zr^{4+}$ ,  $\xi$  traduit l'efficacité des déplacements, c'est-à-dire la possibilité de mettre des cations  $Zr^{4+}$  sur des sites 2b,  $R_{Zr}$  est le volume de recouvrement des interstitiels et des lacunes de  $Zr^{4+}$  et où  $k_j$  traduit la force des puits de défauts ponctuels (surface, défauts étendus) sur les interstitiels et les lacunes de  $Zr^{4+}$ ,  $B_{Zr}^e$  est la concentration à l'équilibre du défaut de type B associé aux cations  $Zr^{4+}$  à l'équilibre thermodynamique pour une température donnée.

En négligeant les termes puits (gros grain de  $10 \mu m$ ) et les valeurs de tous les défauts d'équilibre (irradiation à température ambiante) par rapport aux termes de production de défauts dus à l'irradiation et de recombinaison, la concentration d'interstitiels de zirconium sur les sites 2b et la concentration de lacunes sur les sites 2a suivent la même équation phénoménologique :

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \xi \sigma_{Zr}^d \phi - R_{Zr}(\phi, T) x^2 \\ x(0) &= 0\end{aligned}\quad (6)$$

La solution d'une telle équation est évidente et s'écrit :

$$x(t) = \sqrt{\frac{\xi \sigma^d \phi}{R(\phi, T)}} \tanh\left(t \sqrt{\xi \sigma^d \phi R(\phi, T)}\right) = A \tanh(Bt) \quad (7)$$

Il est possible de relier le terme  $R_{Zr}$  à un rayon de capture  $r_c$  (traduisant le fait qu'une lacune de  $Zr^{4+}$  sur le site  $\alpha$  et un interstitiel de  $Zr^{4+}$  sur un site  $\beta$  proche

voisin se recombinent lorsqu'ils se trouvent à une distance inférieure à  $r_c$ ), au nombre de cation de  $Zr^{4+}$  N, ainsi qu'au coefficient de diffusion des cations de  $Zr^{4+}$  sous irradiation que nous notons  $D_{\beta\alpha}(\phi, T)$  par la relation suivante :

$$R(\phi, T) = 4\pi r_c N D_{\beta\alpha}(\phi, T) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{ou } D_{\beta\alpha}(\phi, T) &= D_{\beta\alpha}^0 e^{\frac{E_{\beta\alpha}}{kT}} + \phi \sigma^r b^2 \\ &= D_{\beta\alpha}^0 e^{\frac{E_{\beta\alpha}}{kT}} \left( 1 + \frac{\phi \sigma^r b^2}{D_{\beta\alpha}^0 e^{\beta E_{\beta\alpha}}} \right) \\ &= D_{\beta\alpha}^0 e^{\frac{E_{\beta\alpha}}{kT}} (1 + \gamma(\phi, T)) \end{aligned}$$

où  $\sigma_r$  est la section efficace de remplacement permettant à un cation initialement sur le site  $\alpha$  de se placer sur un site  $\beta$  situé à une distance supérieure à  $r_c$  lors d'une cascade de déplacement [11].

Avec un tel formalisme, nous avons ainsi pu reproduire les évolutions de la fraction volumique de la phase tétragonale en fonction de la fluence en supposant que la fraction volumique de la phase tétragonale est proportionnelle à la densité des défauts de Frenkel créés dans le sous-réseau zirconium par les différentes irradiations en ajustant deux coefficients A et B sur les données expérimentales (cf. figure 26).

Cette analyse met en évidence à la fois le rôle du flux de particules et de la température pour décrire le comportement du matériau sous irradiation. Ces termes apparaissent bien comme des paramètres de contrôle dans une équation différentielle non linéaire.

Lorsque les effets d'irradiation dominent face aux effets de température, le coefficient A devient alors indépendant des flux d'irradiation, et comme les ions Xe de 400 keV et Bi de 800 keV produisent des cascades de déplacements ayant des morphologies comparables ( $\frac{\sigma^d}{\sigma^r b^2} = cste$ ), il est possible de comprendre pourquoi la fraction volumique de la phase tétragonale sature dans les deux expériences pour des valeurs de flux différentes.

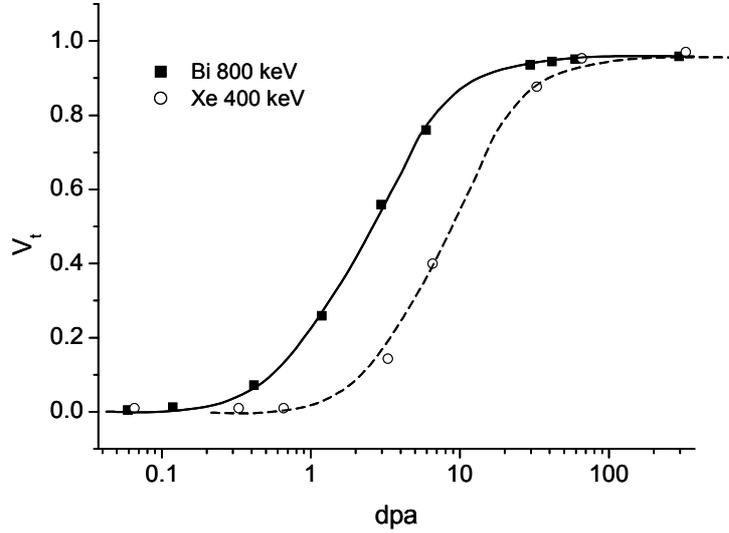


Figure 26 : Comparaison entre la fraction volumique de phase tétragonale calculée à l'aide d'équations de cinétique homogène (courbes en traits plein et pointillés) et les résultats expérimentaux (carrés noirs et cercles blancs) pour deux types d'irradiation avec différents projectiles à température ambiante. Les coefficients  $A$  et  $B$  valent respectivement 0.942 (resp. 0.947) et 0.215 (resp. 0.060) pour les ions Bi et Xe.

L'équation différentielle décrivant l'évolution de la zircone sous irradiation explique aussi le comportement de la zircone hors irradiation lors des différents recuits et en particulier la dépendance de la fraction volumique tétragonale de la zircone avec la température lors des recuits (figure 25).

#### 4.1.4 Stabilité de la phase tétragonale

A partir de l'équation phénoménologique non linéaire que nous avons utilisée, il est possible d'analyser la stabilité de la phase produite sous irradiation (valeur stationnaire de l'équation différentielle). Pour cela, nous avons calculé la fonctionnelle  $\mathcal{L}(x(t))$  :

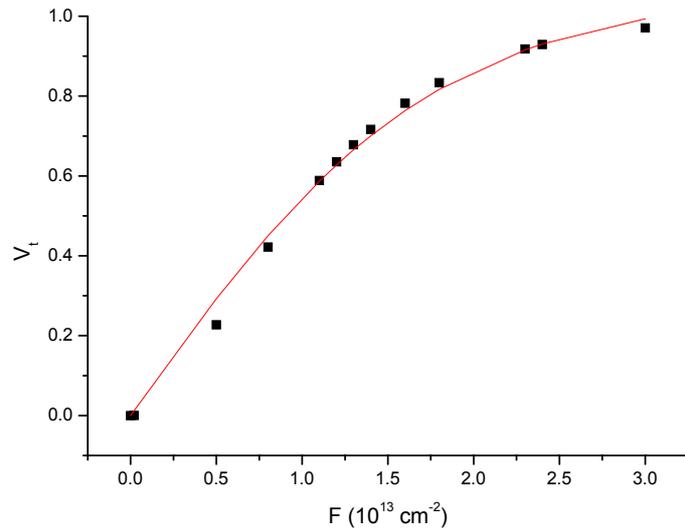
$$\mathcal{L}(x(t)) = R(\phi, T)(A^2 - x(t)^2)^2 \quad (9)$$

Cette fonctionnelle  $\mathcal{L}$  est par définition toujours une fonction positive et sa dérivée

$\frac{d\mathcal{L}}{dt}$  est toujours négative. Elle constitue donc une fonctionnelle de Ljapounov et assure que la phase produite (tétragonale) est une phase stable thermodynamiquement et donc observable.

#### 4.1.5 Cinétique de transition de $\text{ZrO}_2$ lors d'irradiation par des ions de fortes énergies cinétiques

En utilisant des techniques d'analyse analogues, les chercheurs du CIRIL/GANIL ont suivi l'évolution de la fraction volumique de zircone tétragonale produite lors d'irradiations par des ions de fortes énergies cinétiques à température ambiante en fonction de la fluence. La figure 27 présente la cinétique d'évolution de la fraction volumique de la zircone tétragonale en fonction de la fluence lors d'irradiation de la zircone monoclinique par des ions Ni de 2,3 MeV/u [60] .



*Figure 27 : Evolution de la fraction volumique tétragonale de zircone irradiée par des ions Ni de 2.3 MeV/u à température ambiante en fonction de la fluence (carrés noirs). Cette évolution peut se modéliser en utilisant le modèle de cinétique homogène précédemment décrit (courbe en trait plein). Les valeurs de A et B pour cet ajustement ( $\rho^2 = 0.994$ ) valent 1.06 et 0.56.*

Il est possible d'expliquer très clairement une telle cinétique, qui ne sature pas à 1 mais vers 0.95 comme cela est aussi le cas lors d'irradiations de la zircone par

des ions de faible énergie cinétique, si nous supposons qu'il existe un coefficient "balistique" produit par les ions de forte énergie cinétique. Le mécanisme physique capable d'engendrer un tel coefficient reste actuellement inconnu.

## 4.2 Comportement de spinelles sous irradiation

L'étude du comportement sous irradiation de la structure spinelle est intéressante à double titre. Elle permet d'une part d'observer l'apparition d'une nouvelle phase qui n'existe pas dans le diagramme de phase hors irradiation dans ces solides et d'autre part d'expliquer l'effet des substitutions cationiques (substitutions Al/Cr et Mg/Zn) sur la transition de phase induite par l'irradiation.

### 4.2.1 Facteur de structure dans les spinelles étudiées

De nombreux auteurs [38], [2] ont observé la disparition des raies d'indices de Miller impaires du spectre de diffraction X (et donc de l'ordre à longue distance ou LRO) du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  irradié par des ions de faible et forte énergies cinétiques. Selon eux, cette modification du spectre de diffraction est la signature de l'apparition d'une nouvelle phase dont le groupe d'espace est  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  sous irradiation dans ce composé. Une telle phase n'existe pas dans le diagramme de phase pression température de ce spinelle hors irradiation. Cependant, ces auteurs ne fournissent aucune explication du mécanisme associé à cette transition de phase. Pour confirmer l'existence d'une telle "phase" sous irradiation et définir le mécanisme associé à l'apparition d'une telle phase, nous avons irradié plusieurs spinelles isostructurales.

L'analyse des spectres de diffraction de ces spinelles sous irradiation montre que  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  présente une évolution sous irradiation analogue à celle observée en température alors qu'une nouvelle phase, associée à la disparition de certains pics de diffraction (indices de Miller impaires), semble apparaître dans  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Afin d'expliquer les évolutions des spectres de diffraction de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sous irradiation et de les relier à celles de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , nous avons supposé que sous irradiation, les cations dans  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  peuvent occuper des sites interdits habituellement dans les spinelles, et nous avons calculé les facteurs de structure de chaque raie de diffraction en supposant que les cations et les anions occupent certains de ces sites de Wyckoff. Le tableau 2 présente les facteurs de structure des raies de diffraction. Pour calculer les déphasages associés aux différents sites de Wyckoff, nous avons supposé que les atomes d'oxygène se trouvaient sur le site de Wyckoff

( $3/8, 3/8, 3/8$ ), formant ainsi un réseau cfc, et que les atomes en 48f se trouvaient sur le site ( $1/4, 0, 0$ ) dans le setting  $\bar{4}3m$ .

L'analyse de ce tableau nous montre que seules les raies de diffraction contenant dans le facteur de structure un terme provenant des atomes d'oxygène subsistent après irradiation dans les échantillons de  $MgAl_2O_4$  et  $MgCr_2O_4$ . Si nous supposons que sous irradiation, les cations se répartissent de manière aléatoire sur les sites 8b, 16c et 48f, nous retrouvons les figures de diffraction des spinelles  $MgAl_2O_4$  et  $MgCr_2O_4$  irradiés (cf. figures 9 et 14). La distribution des cations trivalents et divalents sur les sites habituellement inoccupés dans la structure spinelle conduit à décrire la maille associée au groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  par une maille deux fois plus petite avec le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Les sites 16c et 16d deviennent alors des sites 4a, les sites 32e deviennent des sites 4b et les sites 8a, 8b et 48f deviennent les sites 8c de la pseudo-phase  $Fm\bar{3}m$ . Les facteurs de structure des raies non éteintes par les effets d'irradiation, décrits dans la phase  $Fm\bar{3}m$ , sont présentés dans le tableau 2.

Dans la pseudo-phase  $Fm\bar{3}m$ , l'intensité de la raie de diffraction (222) est proportionnelle au terme de contraste  $\Delta f = f_{8a} - f_{oxy}$  (cf. tableau 3). Ce terme de contraste est plus faible pour  $MgAl_2O_4$  que pour  $MgCr_2O_4$ , expliquant ainsi les différences observées sur les diagrammes de diffraction collectés sur les échantillons irradiés des deux spinelles.

Dans une telle interprétation du comportement de ces spinelles sous irradiation, les symétries locales sont en moyenne respectées, permettant de comprendre pourquoi les spectres Raman des différents échantillons irradiés et non irradiés sont identiques. Cette analyse implique qu'il existe toujours des cations sur les sites tétraédriques et octaédrique comme le confirme les différentes analyses EXAFS réalisées sur  $MgAl_2O_4$  durant la thèse de C. Dodane ainsi que celles déduites d'autres techniques [61].

De plus, durant les différents recuits après irradiation, les raies de diffraction associées à la structure  $Fd\bar{3}m$  réapparaissent pour des températures de recuits très faibles (inférieures à  $0,1T_{fusion}$ ). Les raies de diffraction réapparaissent en plusieurs étapes durant les recuits [47]. Les barrières de potentiel étant différentes entre les sites 16c, 48f et 8a, il n'y a aucune raison pour qu'à une même température les cations quittent simultanément les différents sites. Les différentes valeurs des énergies d'activation associées à l'occupation de ces différents sites expliquent qu'il faille donc plusieurs stades de recuits pour restaurer l'ordre à longue portée dans ce type de matériaux.

Fd $\bar{3}m$						
	Tetraédriques			Octaédriques		oxygène
Sites	8a	8b	48f	16c	16d	32e
111	$4\omega A$	$-4\omega B$	0	$4\sqrt{2}\omega C$	$-4\sqrt{2}\omega D$	0
220	-8A	-8B	16F	0	0	0
311	$4\bar{\omega} A$	$-4\bar{\omega} B$	0	$-4\bar{\omega}\sqrt{2}C$	$4\bar{\omega}\sqrt{2}D$	0
<b>222</b>	0	0	0	-16iC	-16iD	-32iE
<b>400</b>	8A	8B	48F	-16C	-16D	-32E
422	8A	8B	-16F	0	0	0
511	$4\bar{\omega} A$	$-4\bar{\omega} B$	0	$-4\sqrt{2}\omega C$	$4\sqrt{2}\omega C$	0
<b>440</b>	8A	8B	48F	16C	16D	32E
620	8A	8B	-16F	0	0	0
533	$4\omega A$	$-4\omega B$	0	$-4\sqrt{2}\omega C$	$4\sqrt{2}\omega D$	0
<b>622</b>	0	0	0	16iC	16iD	-32iE
<b>444</b>	8A	8B	48F	-16C	-16D	-32E
711	$4\bar{\omega} A$	$-4\bar{\omega} B$	0	$4\bar{\omega}\sqrt{2}C$	$-4\bar{\omega}\sqrt{2}D$	0
642	8A	8B	-16F	0	0	0
533	$4\omega A$	$-4\omega B$	0	$-4\sqrt{2}\omega C$	$4\sqrt{2}\omega D0$	0
<b>800</b>	8A	8B	48F	16C	16D	32E
822	8A	8B	-16F	0	0	0
555	$4\omega A$	$-4\omega B$	0	$-4\sqrt{2}\omega C$	$4\sqrt{2}\omega D$	0
751	$4\bar{\omega} A$	$-4\bar{\omega} B$	0	$-4\bar{\omega}\sqrt{2}C$	$4\bar{\omega}\sqrt{2}D$	0
<b>840</b>	8A	8B	48F	-16C	-16D	-32E

TAB. 2 – Facteurs de structure associés aux différentes raies de diffraction du spinelle.  $w$  est le nombre complexe égal à  $(1-i)$ . Seules les raies de diffraction ayant des indices de Miller en gras existent dans la phase totalement irradiée. Les coefficients A, B, C, D, E désignent les facteurs de diffusion atomique sur chaque site de Wyckoff.

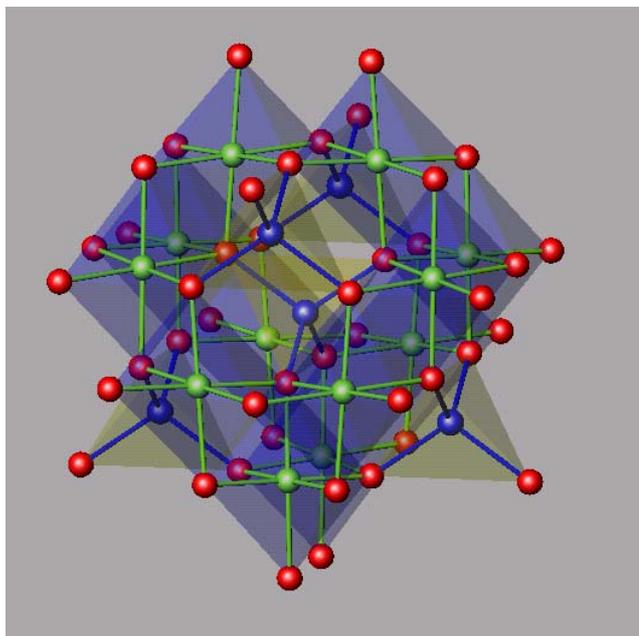
Fd $\bar{3}m$	Fm $\bar{3}m$	8c (T)	4a (O)	4b (oxygène)
222	111	0	4	-4
400	200	-8	4	4
440	220	8	4	4

TAB. 3 – Description des facteurs de structure associés au groupe d'espace Fm $\bar{3}m$ .

Il paraît donc raisonnable d'exprimer l'évolution structurale de ces spinelles sous irradiation à l'aide d'équations de cinétique homogène exprimant le peuplement de sites habituellement vacants par les cations sous l'effet d'un "coefficient balistique" induit par des ions projectiles de forte énergie cinétique. Dans le paragraphe suivant, nous décrivons le comportement du spinelle  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sous irradiation et tentons de généraliser cette approche pour décrire le comportement sous irradiation de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ .

#### 4.2.2 Comportement sous irradiation de $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

L'analyse des diagrammes de diffraction réalisés sur des pastilles de spinelles de zinc irradiées par des ions Kr ayant une énergie cinétique de 10 MeV/u au CIRIL/GANIL, montre très clairement des variations d'intensité des spectres de diffraction interprétables comme une transition ordre-désordre stimulée par l'irradiation. Cette transition ordre-désordre se traduit par le changement des concentrations des cations A et B sur les sites tétraédriques (8a) et octaédriques (16d) (cf. figure 28). Un tel changement, observé lors du chauffage de ce matériau, est appelé inversion.



*Figure 28 : Structure cristalline d'un spinelle  $AB_2X_4$ . Les cations divalents se situent au centre des tétraèdres (bleus) et les cations trivalents se situent au centre des octaèdres (verts). La charpente anionique forme un réseau cubique face centré (rouges). L'inversion se caractérise par l'occupation de sites tétraédriques par des atomes trivalents et réciproquement.*

Hors irradiation, cet échange de cations entre les sites tétraédriques et octaédrique en fonction de la température est observé depuis fort longtemps. Navrotsky *et al.* [45] furent les premiers à tenter d'expliquer une telle inversion cationique en utilisant un modèle thermodynamique de champ moyen tiré de la métallurgie. Si nous supposons que les cations responsables de l'inversion suivent une distribution aléatoire sur les sites tétraédriques et octaédriques, que seule l'entropie de configuration associée à l'inversion est significative dans le calcul de l'énergie libre et que la variation de volume associée à l'inversion est négligeable, il est alors possible de

déterminer l'énergie libre du système qui s'écrit, en notant  $x$  la quantité de cations A transférés sur les sites octaédriques :

$$F(x) = x\Delta E + kT(x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) + x \ln\left(\frac{x}{2}\right) + (2 - x) \ln\left(1 - \frac{x}{2}\right)) \quad (10)$$

où  $\Delta E$  est appelée énergie d'inversion.

Des travaux récents permettent de calculer cette énergie par une technique *ab initio* pour toute une gamme de spinelles [62]. La minimisation de  $F$  par rapport à  $x$  permet de calculer un paramètre d'inversion à l'équilibre thermodynamique, noté  $x^{eq}$ , pour une température  $T$ , comme le montre l'équation suivante :

$$\frac{x^2}{(1 - x)(2 - x)} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{Tc}{T}} \quad (11)$$

La résolution de cette équation permet de tracer  $x^{eq}$  en fonction de la variable réduite  $\frac{\Delta E}{kT}$ , comme le montre la figure 29.

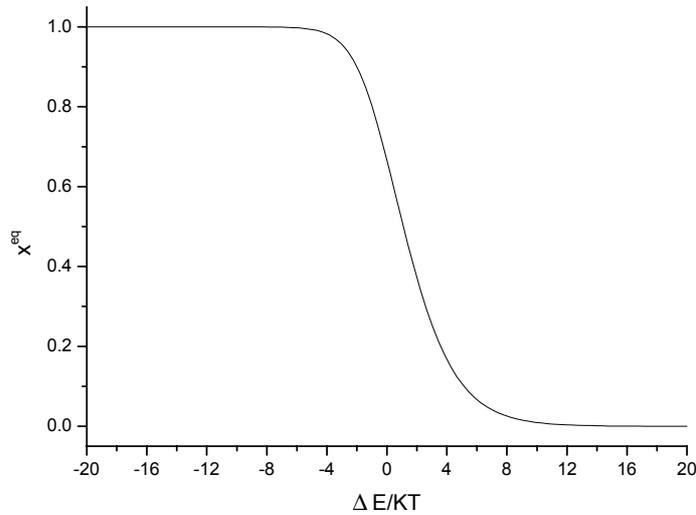


Figure 29 : Détermination du paramètre d'inversion à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température et de l'énergie d'inversion.

L'application de cette méthode de champ moyen permet de calculer un paramètre d'inversion initial pour les spinelles  $ZnAl_2O_4$  et  $MgAl_2O_4$  que nous avons élaborés,

et de les comparer aux paramètres d'inversion mesurés à partir des affinements Rietveld. En se basant sur les calculs de la référence [63], nous obtenons des valeurs de  $x^{eq}$  égales à  $9 \cdot 10^{-5}$  et  $2 \cdot 10^{-8}$  pour  $MgAl_2O_4$  et  $ZnAl_2O_4$ . La comparaison de ces valeurs avec les mesures directes (tableau 1) montre un bon accord. Cependant, le spinelle de zinc a un paramètre d'inversion mesuré (8%) élevé par rapport à sa valeur théorique et semble avoir été préparé dans un état de non équilibre.

En suivant l'idée de Seitz et Wigner, utilisée abondamment par Martin *et al.* pour étudier le comportement des alliages sous irradiation, il est possible d'obtenir l'équation 11 en utilisant un modèle cinétique dont la solution stationnaire correspond à l'état d'équilibre lorsque le système ne subit aucune sollicitation extérieure. En utilisant le modèle cinétique développé initialement par [64] pour étudier les alliages binaires, nous pouvons écrire l'évolution de la concentration des cations A sur les sites  $\alpha$  (8a) par :

$$\frac{dc_A^\beta}{dt} = -z\Gamma_{\alpha\beta} \text{Pr}(A, \alpha)(1 - \text{Pr}(A, \beta)) + z\Gamma_{\beta\alpha} \text{Pr}(A, \beta)(1 - \text{Pr}(A, \alpha)) \quad (12)$$

où  $z$  est le nombre de sites  $\beta$  proches voisins d'un site  $\alpha$  donné,  $\text{Pr}(X,y)$  est la probabilité de trouver le cation X sur un de ces sites du sous-réseau  $y$  et  $\Gamma_{xy}$  est la fréquence d'échange de l'atome A entre le sous-réseau  $x$  et  $y$ .

La solution stationnaire qui correspond hors irradiation à l'état d'équilibre du système est donnée par :

$$\frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = \frac{\Gamma_{\alpha\beta}}{\Gamma_{\beta\alpha}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{T_c}{T}} = \frac{\Gamma_0 e^{-\frac{T_c}{2T}}}{\Gamma_0 e^{\frac{T_c}{2T}}} \quad (13)$$

où  $\Gamma_0$  correspond à la fréquence moyenne de saut associée aux sauts activés thermiquement.

L'équation cinétique 12 fournit le cadre théorique correct pour décrire les effets d'irradiation dans les solides. En effet, rendre compte des effets d'irradiation, du moins pour les bombardements par des ions de faible énergie cinétique et les neutrons, consiste à ajouter aux fréquences d'échanges thermiques une fréquence d'échanges athermiques, notée  $\Gamma_b$ , caractérisant dans les cascades de déplacement les séquences de collisions. **Lors d'irradiations par des ions de forte énergie cinétique, l'analogie de nos résultats avec ceux observés lors d'irradiation des spinelles par des ions de faible énergie cinétique, nous conduisent à penser qu'un tel coefficient existe.** Nous utiliserons une telle hypothèse pour

étudier le comportement des spinelles irradiés par des ions du GANIL. Plutôt qu'utiliser un terme  $\Gamma_b$ , nous utiliserons par analogie avec le travail de Martin un coefficient adimensionnel  $\gamma = \frac{\Gamma_b}{\Gamma_0}$ .

Sous irradiation, l'analogue de l'équation 13 s'écrit alors :

$$\frac{x^2}{(1-x)(2-x)} = f^{sta}(x) = \frac{e^{-\frac{T_c}{2T}} + \gamma}{e^{\frac{T_c}{2T}} + \gamma} \quad (14)$$

La figure 30 présente l'évolution de la valeur de l'inversion associée à l'état stationnaire en fonction de la température et du terme  $\gamma$ .

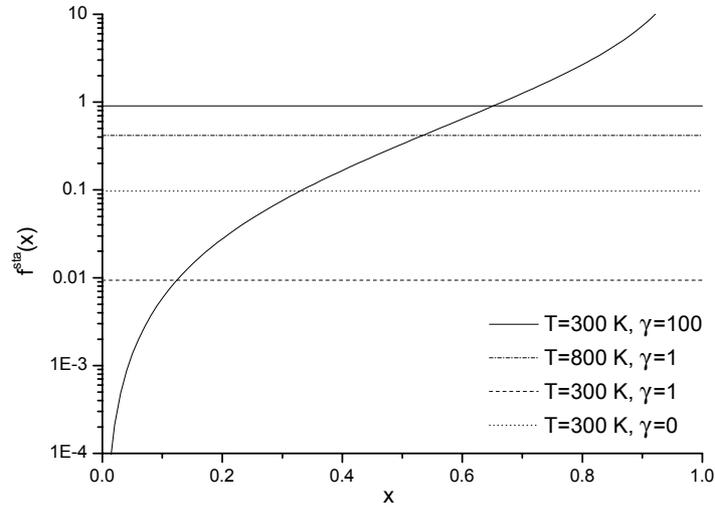


Figure 30 : Construction de la courbe des états stationnaires,  $f^{stat}$ , hors et sous irradiation pour différentes valeurs de la température et du coefficient ballistique  $\gamma$ .

L'approche développée ici montre très clairement une évolution du paramètre d'inversion en fonction de l'irradiation pour une température fixée. Lors d'une irradiation à basse température si nous supposons que les coefficients de diffusions balistiques dominent, l'état stationnaire correspond à un paramètre d'inversion égale à  $0,66$ , c'est à dire à un désordre total.

Après avoir montré que les effets d'irradiation pouvaient conduire à une augmentation du taux d'inversion, il nous reste à analyser la stabilité de la phase formée pour un tel paramètre d'inversion. Une question apparaît naturellement, peut-on

observer un tel système? La traduction d'une telle question revient sur le plan thermodynamique à étudier la stabilité de la phase formée. Il est en général très difficile d'étudier la stabilité des solutions stationnaires des équations différentielles non linéaires. Les travaux mathématiques de Poincaré et de Ljapounov ont fourni les outils mathématiques pour répondre à de telles questions. La stabilité de la solution stationnaire est assurée si nous pouvons construire une fonctionnelle, dite de Ljapounov, qui possède un signe constant et opposé à celui de sa dérivée particulière sur toute la plage d'existence de la fonction  $x(t)$ . Dans notre étude, l'équation décrivant l'évolution du système est une équation différentielle à une seule variable. Une possible fonctionnelle de Ljapounov est donc simplement proportionnelle à l'intégrale du second membre de l'équation cinétique et s'écrit :

$$\mathcal{L}(x) = \int_0^x (\Gamma_{\beta\alpha} u^2 - \Gamma_{\alpha\beta}(1-u)(2-u)) du \quad (15)$$

La figure 31 présente la fonctionnelle de Ljapounov calculée hors et sous irradiation. Les états stationnaires associés aux extrêma de  $\mathcal{L}$  sont tous des minima de  $\mathcal{L}$  et traduisent la stabilité thermodynamique de la phase formée.

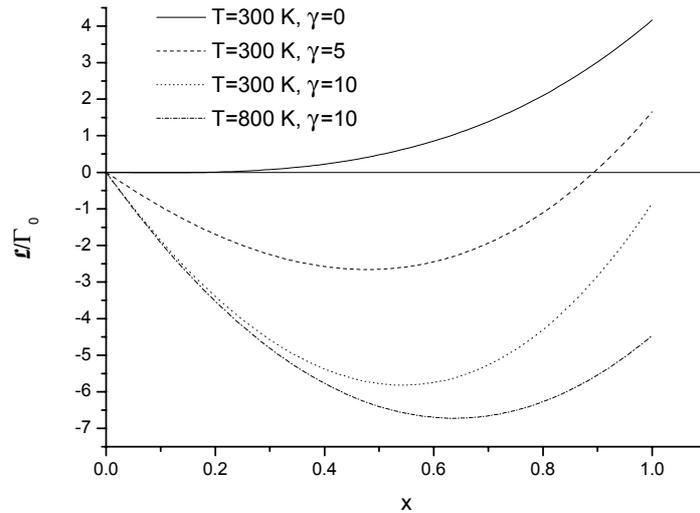


Figure 31 : Fonctionnelle de Ljapounov  $\mathcal{L}$ , calculée hors et sous irradiation. Les états stationnaires correspondent aux minima de  $\mathcal{L}$ , ce qui traduit que ces états sont stables thermodynamiquement.

L'équation différentielle 12 est une équation différentielle polynomiale qui s'intè-

gre facilement et permet de calculer l'évolution du paramètre d'inversion en fonction du temps et donc de la fluence d'irradiation. Une solution approchée de la solution exacte est :

$$x(t) \simeq x^{sta} \tanh (At) \quad (16)$$

où A est un coefficient lié aux paramètres de contrôle que sont le flux et la température d'irradiation.

La figure 32 présente la comparaison entre l'évolution du paramètre d'inversion en fonction de la fluence obtenu par l'analyse Rietveld des diagrammes de diffraction collectés au GANIL avec la modélisation des effets d'irradiation que nous proposons. Cette analyse nous permet de définir un paramètre d'inversion stationnaire égal à 0,26.

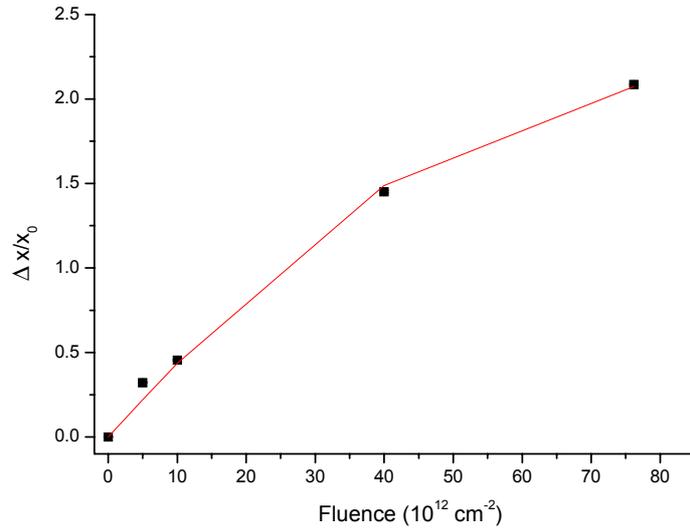


Figure 32 : Evolution du paramètre d'inversion mesuré (carrés) et simulé (trait plein) en fonction de la fluence lors d'une irradiation de pastille de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  par des ions Kr de 10 MeV/u à température ambiante sous un flux de  $10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

L'affinement ( $\rho^2 = 0.995, \chi^2 = 4 \cdot 10^{-3}$ ) conduit à une valeur de  $x^{stat}$  égale à 0,26(1). Cette valeur tend vers 0,33, valeur associée à un désordre total dans les deux réseaux cationiques [59] et solution stationnaire de l'équation cinétique.

Afin de présenter un comportement unifié des spinelles sous irradiation, nous

	<b>cation A</b>			<b>cation B</b>	
sites	$\alpha_1(8a)$	$\alpha_2(48f)$	$\beta_1(16c)$	$\beta_1(16c)$	$\beta_2(16d)$
P(x,y)	1-x <sub>A</sub>	x <sub>A</sub> /8	x <sub>A</sub> /8	x <sub>B</sub>	1-x <sub>B</sub>
$\Gamma_{ij}$		$\Gamma_{\alpha_1\alpha_2}$	$\Gamma_{\alpha_1\beta_1}$		$\Gamma_{\beta_1\beta_2}$

TAB. 4 – Description des probabilités d’occupation des cations sur les différents sites ainsi que leurs fréquences d’échanges

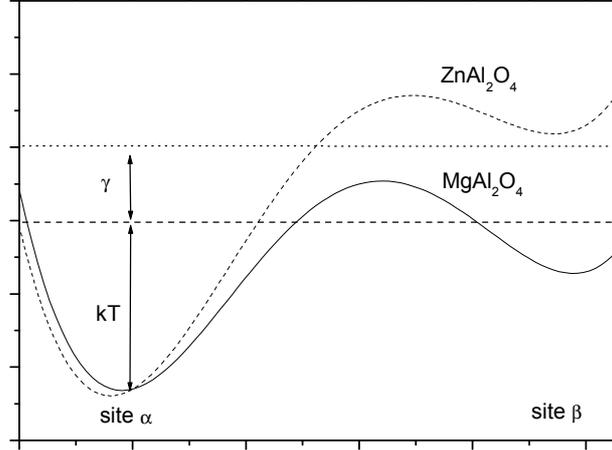
avons modifié les équations cinétiques utilisées pour traduire l’évolution de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  sous irradiation pour rendre compte du comportement des spinelles  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  en permettant aux cations d’occuper les sites 16c, 48f .

#### 4.2.3 Comportement sous irradiation de $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ et de $\text{MgCr}_2\text{O}_4$

Les diagrammes de diffraction X collectés lors de l’irradiation des pastilles de spinelles  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et de  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  au GANIL, s’analysent simplement si nous supposons que les cations peuvent occuper différents sites habituellement inaccessibles hors irradiation. En autorisant les cations divalents à occuper les sites 48f et 16c et les cations trivalents à occuper les sites 16c et 16d, il nous est possible d’expliquer l’existence de la pseudo nouvelle phase. Afin de rendre compte de cette possibilité, nous définissons deux paramètres d’inversion pour ces deux populations  $x_A$  et  $x_B$ . Le tableau 4 présente les probabilités d’occupation des sites des deux espèces rendant compte des paramètres d’inversion mesurés sous irradiation (cf. figure 21).

Il est possible de décrire le comportement de ces spinelles irradiés au GANIL en supposant qu’il existe un coefficient de diffusion balistique lors d’une irradiation par des ions de haute énergie cinétique, permettant aux cations d’occuper des sites habituellement interdits dans de telles structures cristallines, et en utilisant des équations cinétiques identiques à celles utilisées pour décrire l’évolution sous irradiation de  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . L’analyse des différentes valeurs des énergies d’inversion, plus faibles pour  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  que pour  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , permet de fournir des pistes pour comprendre la différence de comportement entre les spinelles  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Les différentes structures électroniques des cations  $\text{Mg}^{2+}(\text{Ne}3s^2)$  et  $\text{Zn}^{2+}(\text{Ar}3d^{10}4s^2)$  vont induire des valeurs différentes des minima d’énergie potentielle associés à chaque site ainsi que des hauteurs différentes des cols entre deux minima. Pour une même valeur de  $\gamma$ , certains sites seront accessibles pour les spinelles de magnésium alors qu’ils seront inaccessibles pour les spinelles de zinc, expliquant que les ions  $\text{Zn}^{2+}$  ne puissent occuper les sites 8b, 48f et 16c (cf. figure 33). Ainsi, seule une inversion de

site peut se produire sous irradiation dans  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Une telle analyse reste encore à confirmer.



*Figure 33 : Description schématique des énergies des sites et des cols dans les spinelles  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . L'existence d'une énergie de col plus basse dans  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  que dans  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  permet aux cations d'atteindre certains sites habituellement inaccessibles pour une valeur de  $\gamma$  donnée.*

L'utilisation des équations cinétiques conduit à l'écriture du système différentiel suivant :

$$\begin{pmatrix} \frac{8dx_A}{dt} \\ \frac{dx_B}{30dt} \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} -18\Gamma_{\alpha_1\alpha_2}(1-x_A)(8-x_A) - 4\Gamma_{\alpha_1\beta_1}(1-x_A)(8-2x_A) \\ +6(3\Gamma_{\beta_2\alpha_1} + 2\Gamma_{\alpha_2\alpha_1})x_A^2 \\ -\Gamma_{\beta_1\beta_2}(1-x_B)^2 + \Gamma_{\beta_2\beta_1}x_B^2 \end{pmatrix} \quad (17)$$

Les évolutions des paramètres d'inversion en fonction de la fluence nous permettent de déterminer les solutions stationnaires atteintes sous irradiation en ajustant les données expérimentales avec la fonction décrite dans l'équation 16. Si nous supposons que les coefficients balistiques dominant, comme cela est le cas lors d'irradiations à température ambiante, il est alors possible de calculer les solutions stationnaires. Elles valent respectivement 0,7 et 0,5 et sont proches des valeurs asymptotiques obtenues lors de l'analyse des cinétiques d'évolution des populations cationiques en fonction de la fluence.

	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	$x^{\text{optimal}}$
$\rho^2$	0,91	0,98	
$\chi^2$	$10^{-3}$	$10^{-3}$	
$x_A^{\text{stat}}$	0,64 ( $\pm 0.1$ )	0,69 ( $\pm 0.1$ )	0,8
$x_B^{\text{stat}}$	0,32 ( $\pm 0.4$ )	0,46 ( $\pm 0.1$ )	0,5

TAB. 5 – Facteurs d'accord et valeurs asymptotiques des paramètres d'inversion des spinelles de magnésium et de chrome obtenus à partir de l'ajustement des courbes expérimentales. La dernière colonne représente les valeurs des paramètres d'inversion annulant le facteur de structure des spinelles (cf tableau 2)

Comme pour le spinelle de zinc, nous avons déterminé à partir de ces solutions stationnaires leurs dépendances en fonction des paramètres adimensionnels que sont les  $c_j$  (cf. figure 34) et nous avons étudié la stabilité de ces solutions stationnaires en traçant les fonctionnelles de Ljapounov associées (cf. figure 35).

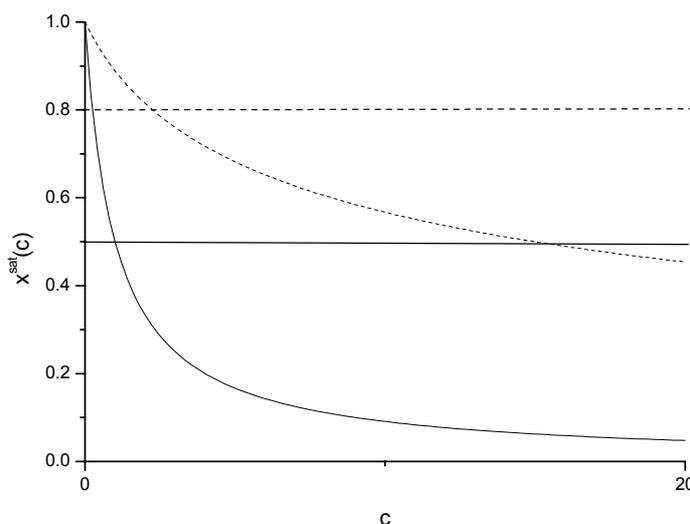


Figure 34 : Evolution des solutions stationnaires en fonction des paramètres adimensionnels  $c$ . La courbe en pointillés correspond à la valeur stationnaire associée à  $x_A$  et la courbe en trait plein correspond à la valeur stationnaire associée à  $x_B$ .

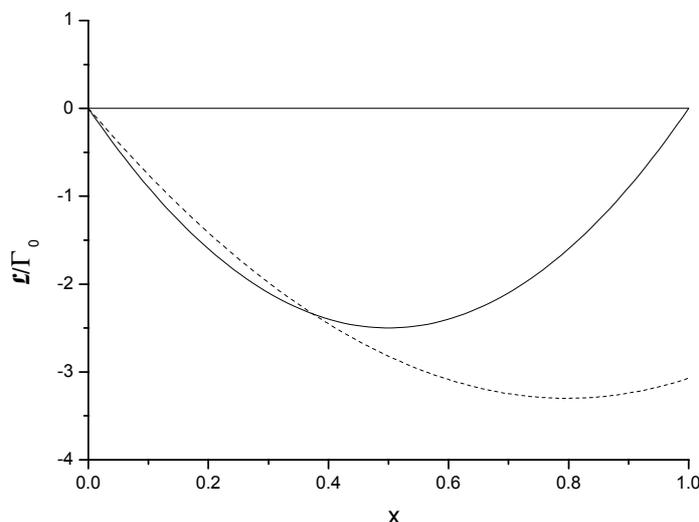


Figure 35 : Fonctionnelle de Ljapounov associée aux valeurs stationnaires  $x_A$  et  $x_B$ . Les fonctionnelles présentent un minimum pour les états stationnaires assurant la stabilité de la phase produite sous irradiation.

Pour certaines valeurs des énergies de cols et du terme balistique, il est alors possible de trouver un couple de solutions stationnaires annulant les intensités des raies de diffraction associées aux hkl impaires (cf. tableau 2) qui vaut respectivement 0,8 pour les cations A et 0,5 pour les cations B.

Lorsque les sites 48f et 16c sont occupés, il existe plusieurs distances oxygénation pour les différents octaèdres et tétraèdres. Il n'est alors plus possible d'égaliser toutes ces distances avec le paramètre u. Des distorsions locales apparaissent donc et constituent une explication probable de l'amorphisation partielle de ces matériaux observée aux plus fortes fluences.

Une telle analyse rend compte des résultats expérimentaux et explique les différents stades observés lors des recuits des échantillons irradiés. En effet, l'existence de différents sites métastables implique des valeurs de kT différentes nécessaires pour franchir les différents cols d'énergie.

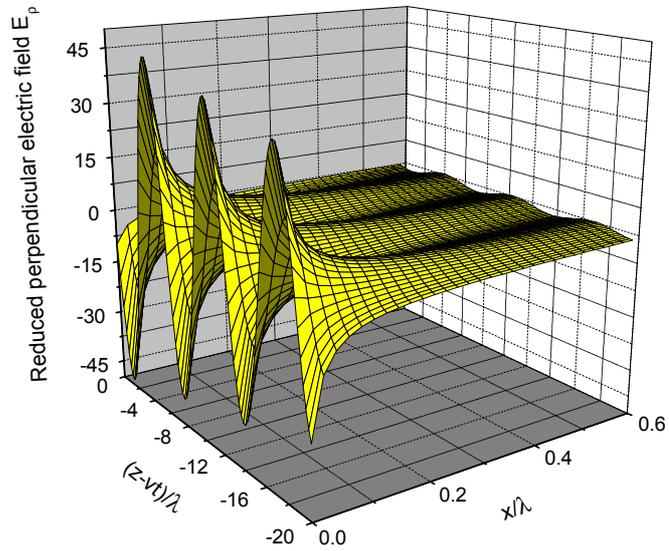
Ainsi l'utilisation d'un coefficient balistique peut expliquer le comportement de ces matériaux. Durant les irradiations par des ions de faible énergiescinétique, les séquences de remplacements observées lors de simulations en dynamique moléculaire

laire des cascades de déplacements peuvent justifier l'existence d'un tel coefficient balistique bien qu'il semble difficile de relier ce terme aux paramètres de contrôle que sont les flux des particules incidentes, leurs sections efficaces de déplacement,... Lors d'irradiations par des ions de forte énergie cinétique, l'utilisation d'un tel terme est plus sujet à caution. Nous détaillerons ce point dans le paragraphe suivant.

#### 4.2.4 Moteur de la transition

Lors d'irradiations par des neutrons ou par des ions de basse énergie cinétique, les séquences de remplacements produites par les cascades de déplacements rendent compte, qualitativement du moins, de l'effet de l'irradiation sur le cristal. Cependant, il n'est pas encore possible de décrire les effets d'irradiation dans les céramiques par un facteur d'échelle commun à différents projectiles, comme le montre la figure 8, et de relier un tel terme au coefficient balistique  $\gamma$ .

Lors de l'irradiation par des ions de forte énergie cinétique, la figure 10 montre clairement que seules des collisions ions-électrons se produisent dans le volume sondé par les rayons X. Il est possible de relier les défauts produits par les ions de forte énergie cinétique à leur pouvoir d'arrêt en supposant l'apparition dans la trace de l'ion incident d'excitons auto-piégés au sein du solide. Cette analyse [65] rend compte des défauts produits mais ne semble pas pouvoir expliquer l'existence d'un coefficient de diffusion balistique. Pour des projectiles ayant une énergie de l'ordre de 10 MeV/u, le paramètre d'impact de Bohr,  $\frac{v_p}{\omega_p}$  (où  $\hbar\omega_p$  est l'énergie plasma des électrons de valence et vaut approximativement 10 eV) avoisine les 40 Å, soit quatre fois la valeur du paramètre de maille. Il semble donc possible que le passage de l'ion incident produise sur des distances supérieures au paramètre de maille un champ électrique capable de déplacer les atomes du réseau cristallin et donc de produire un coefficient "balistique". Afin de confirmer ce point, nous avons calculé le champ de sillage généré par le passage de l'ion incident. Le calcul de la composante perpendiculaire  $E_{\perp}$  du champs de sillage est représenté sur la figure 36. Ce calcul a été effectué en supposant que la constante diélectrique "electronique" ne présente qu'une seule résonance avec une fréquence plasma de l'ordre de  $10^{16} \text{ s}^{-1}$ . De par l'apparition d'une fonction de Bessel modifiée  $K_1$  dans le calcul de la composante perpendiculaire du champ E, nous voyons que ce champ atteint des valeurs **notables** sur une distance réduite égale à 0,2 soit 2 Å pour les spinelles. Une telle distance est bien plus faible que celle espérée lors du calcul du paramètre d'impact de Bohr. De plus, la distance sur laquelle le champ électrique est important correspond à la distance typique ou les collisions indépendantes ion électrons sont importantes.



*Figure 36 : Composante perpendiculaire du champ électrique normalisée engendré par le passage d'ion ion d'énergie cinétique de 10 MeV/u dans un solide ayant une constante diélectrique  $\epsilon$ .*

Il ressort de ce travail très préliminaire qu'il n'est pour l'instant pas possible de décrire une ou plusieurs mécanismes responsable de l'existence d'un tel coefficient balistique lors de l'irradiation d'un matériau par des ions de forte énergie cinétique.

## 5 Conclusion

Ces études détaillées sur le comportement de deux familles d'oxydes sous irradiation ont montré que l'alliance des techniques de diffraction (X et neutronique) et des techniques de spectroscopie (Raman, EXAFS) s'est avérée indispensable pour étudier les évolutions observées.

Nous avons pu mettre en évidence l'existence de transitions de phase displacives ( $\text{ZrO}_2$ ) et de type ordre-désordre (spinelles) induites par les effets d'irradiation. Ce travail a montré que les transitions de phase observées ne dépendaient pas de la manière dont les projectiles incidents perturbaient le cristal. En effet, les neutrons conduisent à des cascades de déplacements non corrélées spatialement au sein du solide. Les ions de faible énergie cinétique produisent des cascades de déplacements spatialement corrélées. Les ions de forte énergie cinétique, responsables de l'éjection d'électrons sur leur parcours, font intervenir des processus de création de défauts très différents. Ces irradiations conduisent cependant à l'apparition des mêmes phases. Cette analyse nous conduit à penser que la structure cristalline et plus généralement les propriétés des matériaux sous irradiation, du moins des composés non métalliques, ne dépend guère des processus de dépôt d'énergie, mais plutôt de la nature des défauts produits aux temps longs. La nature de tels défauts résulte quant à elle de la structure cristallographique initiale, c'est-à-dire des liaisons chimiques.

Enfin, il semble possible de définir au moins formellement des équations cinétiques pour décrire la transition de phase ordre-désordre dans les spinelles et pour expliquer la transition de phase displacive dans  $\text{ZrO}_2$ . Il existe des outils mathématiques pour prévoir l'apparition et la stabilité des phases produites et par conséquent les modifications des propriétés physiques de ces solides sous irradiation. Cependant, l'analyse des mécanismes responsables des transitions de phases dans ces solides montre que les moteurs des deux transitions sont très différents. Dans la zirconne, l'irradiation conduit à l'apparition de champs locaux de déformation. Dans la structure spinelle, les chocs "balistiques" semblent être seuls responsables de la transition de phase.

## 6 Futurs axes de recherche

L'analyse des évolutions de l'ordre à courte et longue portées de ces deux familles d'oxydes (structures fluorines et spinelles), nous a permis de dresser un schéma cohérent expliquant l'évolution structurale de ces céramiques sous irradiation. Une telle analyse se fonde sur certaines hypothèses qui ne sont pas toutes vérifiées. L'analogie entre le comportement de ces oxydes irradiés par des ions de faible ou forte énergies cinétiques laisse supposer que ces deux types d'irradiations, très différents, conduisent cependant à la création d'un même type de défaut. Pour cela, nous supposons implicitement que les ions projectiles ayant une forte énergie cinétique sont capables d'expulser des atomes hors de leur site d'équilibre. Les mécanismes microscopiques susceptibles de conduire à une telle éjection d'atomes ne sont pas encore clairement explicites. D'autres interrogations subsistent. Nous expliquons nos résultats expérimentaux en supposant que seuls les défauts de Frenkel sont créés sous irradiation. Cette analyse se base sur le fait que les atomes de zirconium, magnésium et zinc ainsi que les anions d'oxygène possèdent une valence très bien définie. En adoptant la vision du métallurgiste, nous ne prenons pas en compte l'existence de potentiels défauts chargés. Or, nous ne possédons pas de méthodes physiques pour identifier et quantifier clairement la nature et le nombre de défauts résiduels formés par irradiation dans de tels matériaux et donc valider notre hypothèse. Enfin, nous décrivons la concentration de défauts au sein de ces oxydes dans le cadre d'un modèle de cinétique homogène, dont l'origine remonte à l'étude du comportement des métaux et des alliages sous irradiation. La faible température d'irradiation de ces oxydes (300K), comparée à leurs températures de fusion respectives (3000K pour  $ZrO_2$ , 2405K pour  $MgAl_2O_4$ , 2233K pour  $ZnAl_2O_4$  et 2628K pour  $MgCr_2O_4$ ), ainsi que le caractère homogène de l'irradiation dans les épaisseurs considérées, nous laissent penser que les flux de diffusion peuvent être négligés dans notre modélisation. Cependant de tels termes doivent être pris en compte lors de l'analyse de la stabilité de ces phases en fonction de l'irradiation et de la température.

Cette analyse critique de la modélisation de nos résultats expérimentaux permet de dégager trois axes de recherche future pour mieux appréhender le comportement des céramiques sous irradiation :

-1) Il est actuellement possible d'estimer un taux de production brut de défauts lors d'irradiations par des ions de basse énergie cinétique. La notion de section efficace de déplacement, calculable avec une précision plus ou moins grande, permet de comparer différents types d'irradiation (neutrons et ions). Pour des irradiations avec des ions de haute énergie cinétique, réalisées typiquement au GANIL,

le problème est tout autre. En effet, les mécanismes de transfert d'énergie du projectile incident au réseau cristallin via le nuage électronique sont encore très flous. Il semble donc judicieux de mener un travail expérimental et théorique pour mieux comprendre les transferts d'énergie entre les électrons et les ions lors d'irradiation réalisées par des ions de haute énergie cinétique. De plus, il n'existe actuellement aucun moyen de relier le coefficient balistique utilisé pour décrire l'évolution des solides irradiés aux données expérimentales que sont la masse, la charge et l'énergie des ions incidents, et ce pour tout type d'irradiation.

-2) Nos analyses se basent essentiellement sur le fait que des irradiations par des ions de faible ou forte énergie cinétique ne conduisent qu'à l'apparition de défauts de Frenkel. Cependant, des défauts peuvent être produits sous irradiation. Nous ne possédons actuellement pas de moyen pour détecter la nature des défauts produits sous irradiation. Il nous semble très important de mettre en place une ou plusieurs techniques expérimentales pour déterminer le nombre ou la nature des défauts formés dans un solide quelconque.

-3) Enfin la connaissance de la nature et du nombre des défauts majoritaires va permettre le calcul de l'énergie libre du cristal à l'aide des modèles classiques de la physique statistique (champ moyen, méthode de variation des agrégats,...) et ainsi faciliter l'étude de la stabilité des solides sous irradiation par la résolution des équations cinétiques macroscopiques.

Nous allons détailler ces axes dans les paragraphes suivants.

## 6.1 Mécanismes de dépôt d'énergie

Lors de l'irradiation d'un solide par des ions de forte énergie cinétique, il est possible d'estimer la perte d'énergie induite par les électrons du matériau sur l'ion projectile. Cet excès d'énergie conduit à éjecter des électrons, les fameux électrons  $\delta$  (électrons émis par des collisions entre le projectile et les atomes cibles), hors des nuages électroniques des ions constituant la cible. Un plasma doit donc apparaître le long de la trajectoire de la particule incidente dans une région très localisée spatialement (les traces). Cependant, aucune expérience jusqu'à ce jour n'a été capable de mettre en évidence un tel plasma. La durée de vie et la manière dont cet hypothétique plasma cède son énergie au réseau cristallin, en d'autres termes le couplage électron-phonon, restent encore mal compris. Toutes ces raisons montrent

clairement qu'il est actuellement prématuré de définir une quelconque "section efficace de déplacement" pour des irradiations réalisées avec des ions de forte énergie cinétique. Un important travail de compréhension des mécanismes microscopiques, responsables du transfert d'énergie de la particule incidente vers le cristal doit être réalisé. Il nous semble judicieux de tenter de mettre en évidence expérimentalement l'existence d'un plasma électronique durant le passage de l'ion incident. L'étude de la désexcitation des ions doit permettre de mieux caractériser ce plasma s'il existe.

Dans le domaine des basses énergies cinétiques, il est clair que la dynamique moléculaire a permis de mieux comprendre l'évolution temporelle d'une cascade de déplacements. Cependant, nous ne possédons aucun moyen d'estimer l'impact du recouvrement spatial de différentes cascades sur le nombre de défauts produits. Des courbes du type de celles décrivant l'évolution de la phase tétragonale de la zircone en fonction de la fluence pour différents ions incidents doivent permettre de clarifier ce point en fournissant un matériau étalon permettant de classer l'efficacité relative des cascades de déplacements générées par différents projectiles.

## 6.2 Mesure des défauts produits

Le principal problème associé à l'analyse des effets d'irradiation dans les solides non métalliques consiste à déterminer la nature des défauts majoritaires produits et d'en estimer la concentration. Pour les irradiations ioniques, la faible épaisseur irradiée et l'important gradient de concentration de défauts rend les techniques usuelles de détermination de concentration de défauts basées sur les mesures des coefficients de diffusion très délicat. Les techniques spectroscopiques de type EX-AFS ou XANES (X ray Absorption Near Edge Structure spectroscopy), sondent une très faible épaisseur mais sont très difficilement interprétables de manière univoque. Analyser correctement les variations des spectres XANES sur les sous-réseaux d'éléments légers, oxygène et carbone, requiert par exemple des simulations de la densité d'états électroniques des solides. Quelques tentatives ont été réalisées pour quantifier le nombre de paires de Frenkel produites par une irradiation neutronique dans l'aluminium en utilisant de telles méthodes [66]. Ces méthodes ont cependant beaucoup de mal à être quantitatives.

Les méthodes d'analyse spectroscopiques basées sur l'étude du champ cristallin (luminescence) peuvent se révéler de bonnes sondes locales. La nature des défauts peut être identifiée par des ruptures de symétrie locale (apparition ou disparition de bandes d'absorption) et la concentration de ces défauts est proportionnelle à l'intensité des raies d'absorption. Le principal problème associé à cette technique provient du fait que le chemin optique, variant entre  $0,3 \mu\text{m}$  pour l'ultraviolet et 1

$\mu\text{m}$  pour le proche infra rouge, n'est pas contrôlable expérimentalement comme l'est par exemple la pénétration des rayons X dans un solide en incidence rasante.

Sur les systèmes que nous avons étudiés (zircon et spinelle), nous allons essayer de mesurer les variations du champ cristallin entre des échantillons irradiés et non irradiés. Le but de ce travail sera de déterminer les défauts majoritaires présents au sein de ces structures, confirmant ou infirmant notre modèle de comportement sous irradiation de la zircon.

### 6.3 Stabilité thermodynamique des solides irradiés

Les deux études décrites dans ce document semblent montrer qu'il est difficile actuellement d'avoir une vision claire sur le rôle des défauts induits par l'irradiation sur le comportement, plus spécialement la stabilité de phase, des solides irradiés. Nos premières analyses indiquent qu'il est possible d'appliquer aux céramiques oxydes, malgré la complexité de leurs liaisons chimiques, des équations de type cinétique chimique pour prédire les évolutions des populations des défauts libres. Pour certaines céramiques oxydes, on pourra à terme modéliser la quantité de défauts induite par l'irradiation par des équations cinétiques comme cela est le cas pour les métaux et les alliages. Il nous semble donc intéressant de poursuivre cette analyse avec des matériaux fortement covalents de type carbure, nitrure ou carbo nitrure afin de déterminer quelles espèces de défauts et quelles réactions (recombinaison, élimination) doivent figurer dans de telles équations.

Cependant, les deux systèmes étudiés montrent qu'il n'est pas possible de prédire la stabilité des phases par la seule connaissance de la concentration des défauts engendrés par l'irradiation. En effet, dans le cas de la zircon, ces défauts agissent sur la stabilité des phases par l'intermédiaire du champ de déformation alors que pour les spinelles, ils engendrent une transition ordre-désordre et une pseudo nouvelle phase.

L'étude complète du comportement sous irradiation de systèmes modèles, en clarifiant par exemple l'influence de la cristallographie et de la liaison chimique, ainsi que la modélisation de leur évolution sous irradiation par des équations cinétiques, doit permettre de mieux optimiser les matériaux céramiques dans l'industrie nucléaire. La grande diversité des liaisons chimiques existant dans les céramiques, la possibilité d'utiliser des substitutions cationiques dans de nombreuses familles de composés, le contrôle aisé de la stoechiométrie et de la taille des grains dans

ces solides, offrent un grand choix aux ingénieurs pour bloquer ou exalter certaines propriétés physiques (module de Young, conductivité thermique) et en contrôler les évolutions sous irradiation.

## Références

- [1] G. Martin and P. Bellon, *Solid State Phys.*, **50**, 189 (1996).
- [2] S. Zinkle and C. Kinoshita, *J. of Nucl. Mat.*, **251**, 200 (1997).
- [3] L. Hobbs, F. Clinard, S. Zinkle, and R. Ewing, *J. of Nucl. Mat.*, **216**, 291 (1994).
- [4] C. Kinoshita, Y. Isobe, H. Abe, Y. Denda, and T. Sonoda, *J. of Nucl. Mat.*, **206**, 341 (1993).
- [5] A. Sutton, *Electronic Structure of Materials*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [6] F. Schlögl, *Review of Modern Physics*, **47(67)**, 268 (1975).
- [7] G. Nicolis and I. Prigogine, Eds., *Self Organisation in Non Equilibrium Systems*, Vol. 1, John Wiley and Sons, New York, 1977.
- [8] I. Openheim, K. Schuler, and G. Weiss, *Stochastic Processes in Chemical Physics : The Master Equation*, Cambridge University Press, 1977.
- [9] R. Glauber, *J. of Math. Physics*, **4**, 294 (1963).
- [10] E. Salje, Ed., *Phase Transition in Ferroelastic and Co Elastic Crystals*, Vol. 1, Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [11] G. Martin, *Phys. Rev. B.*, **30**, 1424 (1984).
- [12] P. Bellon and G. Martin, *Phys. Rev. B*, **45(13)**, 7517 (1992).
- [13] M. Nastasi, J. Mayer, and J. Hirvonen, *Ion Solid Interactions : Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, 1996.
- [14] D. Lesueur and A. Dunlop, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **126**, 163 (1993).
- [15] D. Simeone, D. Gosset, and J. Bechade, *J. de Phys IV*, **11**, 165 (2000).
- [16] J. Lindhart, *Dan Mat Fys Medd*, **8**, 1 (1954).
- [17] L. Lindhart, V. Nielsen, M. Scharff, and P. Thomsen, *Mat Fys Medd Danvid Selsk*, **36**, 203 (1963).
- [18] R. Averback and T. D. de la Rubbia, *Solid State Physics*, **51**, 281 (1997).
- [19] K. Izui, *J. of Phys. Soc. Japan*, **20**, 915 (1965).
- [20] S. Klaumunzer, M. Hou, and G. Schumacher, *Phys. Rev. Lett.*, **57**, 850 (1986).
- [21] P. Bellon and G. Martin, *Phys. Rev. B*, **39(4)**, 2403 (1989).
- [22] E. Kisi, Ed., *Order and phase stability in alloys*, Vol. 1, Trans Tech Publications Ltd, New York, 1991.
- [23] J. Cowley, Ed., *Diffraction Physics*, Vol. 1, Elsevier, New York, 1975.

- [24] D. Simeone, D. Gosset, and J. Bechade Utilisation de la diffraction des rayons x en incidence rasante. Technical report, Rapport CEA-R-5975, France, (2001).
- [25] M. Brunel and F. D. Bergevin, *Acta Cryst A*, **42**, 299 (1986).
- [26] E. Kisi, Ed., *Zirconia Engineering ceramics*, Vol. 1, Trans Tech Publications Ltd, New York, 1998.
- [27] G. Tewfer, *Acta Cryst.*, **15**, 1187 (1962).
- [28] C. Howard, R. Hill, and B. Reichert, *Acta Cryst*, **15**, 116 (1988).
- [29] J. Haines, J. Leger, and A. Atouf, *J. of Amer. Ceram. Soc.*, **78**, 445 (1995).
- [30] H. Boysen, F. Frey, and T. Vogt, *Acta Cryst B*, **47**, 881 (1991).
- [31] F. Frey, H. Boysen, and T. Vogt, *Acta Crystallogr B*, **46**, 881 (1990).
- [32] G. Wolten, *Acta Crystallogr B*, **47**, 881 (1964).
- [33] D. Simeone, C. Dodane-Thiriet, D. Gosset, P. Daniel, and M. Beauvy, *J. of Nucl. Mat.*, **300**, 151 (2002).
- [34] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, and M. Dutheil, *Phys Rev B*, **67**, 64111 (2002). Investigation of the monoclinic to tetragonal semi reconstructive phase transition in zirconia.
- [35] R. Garvie, *J. of Phys. Chem.*, **69**(4), 1238 (1965).
- [36] G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, and M. Dutheil, *Phys Rev Lett*, **90**, 216013 (2003).
- [37] J. Ziegler, Ed., *The stopping and range of ions in solids*, Vol. 1, Pergamon Press, New York, 1986.
- [38] K. Sickafus, H. Matzke, and T. Hortmann, *J. of Nucl. Mat.*, **274**, 66–76 (1999).
- [39] A. Mirgorodsky, M. Smirnov, and P. Quintard, *J. of Chem. Phys.*, **60**(7), 985 (1999).
- [40] D. Simeone, D. Gosset, D. Quirion, and X. Deschanel, *J. of Nucl. Mat.*, **264**, 295 (2000).
- [41] J. Gibbon, *Proc IEEE*, **60**, 1062 (1972).
- [42] D. Simeone, J. Bechade, D. Gosset, A. Chevarier, P. Daniel, H. Pilliaire, and G. Baldinozzi, *J. of Nucl. Mat.*, **47**, 79 (2000).
- [43] C. Gibert, F. Couvreur, J. Costantini, and S. Bouffard, *Journal of Nucl. Mat.*, **295**, 121 (2001).
- [44] H. Onell and W. Dollase, *Phys. Chem. Miner.*, **20**, 541 (1994).
- [45] A. Navrotsky and O. Kleppa, *J. of Inorg. Nucl. Chem. Solids*, **50**, 2701 (1989).
- [46] S. Redfern, R. Harisson, H. Oneel, and D. Wood, *Am. Mineral.*, **84**, 299 (1999).

- [47] Y. Chukalkin, V. Petrov, V. Shtirts, and B. Goshchitskii, *Phys Stat Sol*, **92**, 347 (1985). Effects of radiation disorder in chromium spinels.
- [48] I. A. Charkin, R. Dickerson, D. Cook, B. Bennett, V. Grytsina, and K. Sickafus, *J. of Nucl. Mat.*, **289**, 110 (2001).
- [49] G. Summers, G. Whites, K. Lee, and J. Crawford, *Phys Rev B*, **21**(6), 2578 (1980).
- [50] N. Wyckoff, *Crystal Structure*, Interscience, New York, 1962.
- [51] H. Sawada, *Mater. Res. Bull.*, **30**, 341 (1995).
- [52] M. O'horo, A. Frisillo, and W. White, *J Phys Chem Solids*, **34**, 28 (1973).
- [53] C. T. Dodane *Etude Du Comportement Des Spinelles D'aluminate de Magnésium et de Zinc Sous Irradiation* PhD thesis, Université Paris XI, (2002).
- [54] H. Cynn, S. Sharma, T. Cooneu, and M. Nicol, *Phys Rev B*, **45**, 500 (1992).
- [55] H. Sawada, *Mat. Res. Bull.*, **31**, 361 (1996).
- [56] P. Bellon and G. Martin, *Phys Rev B*, **38**(4), 2570 (1988).
- [57] M. Zaiser, W. Frank, and A. Seeger, *Solid State Phenom.*, **23**, 203 (1992).
- [58] V. Kusokov, E. Kotomin, and W. V. Niessen, *Phys Rev B*, **58**(13), 8454 (1998).
- [59] D. Simeone, D. Gosset, J. Bechade, and A. Chevarier, *J. of Nucl. Mat.*, **300**, 27 (2002).
- [60] A. Benyagoub, F. Couvreur, S. Bouffard, F. Levesque, C. Dufour, and E. Paumier, *Nucl instrum and Methods in Phys research B*, **175-177**, 417 (2001).
- [61] T. Soeda, S. Matsumura, C. Kinoshita, and N. Zaluzec, *J of Nucl. Mat.*, **283**, 952-956 (2000).
- [62] S.-H. Wei and S. Zhang, *Phys Rev B*, **63**, 045112 (2001).
- [63] Z. Wang, H. Oneel, P. Lazor, and S. Sasienna, *J. of Physic and Chemistry of Solids*, **63**, 2057 (2002).
- [64] G. Vineyard, *Phys. Rev. B*, **102**, 981 (1956).
- [65] N. Itoh and A. Stoneham, *NUcl. Inst. and Methods in Phys. Research B*, **146**, 362 (1998).
- [66] O. Bender and P. Erhart, *Point Defects and their Interactions in Metals*, University of Tokyo Press, 1982.

## 7 Sélection de publications

**Investigation of the monoclinic to tetragonal semi reconstructive phase transition of zirconia**

D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, and M. Dutheil, Phys. Rev. B 67, 064111 (2002)

**Neutron diffraction study of the monoclinic to tetragonal phase transition of zirconia**

G. Baldinozzi, D. Simeone, D. Gosset, and M. Dutheil, Phys Rev Lett 90, 216013 (2003).

**Order disorder phase transition induced by swift ions in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  spinels**

D. Simeone, C. Dodane-Thiriet, D. Gosset, P. Daniel, and M. Beauvy, J of Nucl. Mat. 300, 151 (2002).

**Monoclinic to tetragonal semireconstructive phase transition of zirconia**

D. Simeone

*Laboratoire de Métallurgie Structurale, CEA/Saclay F-91191 Gif sur Yvette, France*

G. Baldinozzi

*Laboratoire de Structures, Propriétés et Modélisation des Solides, UMR CNRS 8580 Ecole Centrale Paris, F-92295 Châtenay Malabry, France*

D. Gosset and M. Dutheil

*Laboratoire de Métallurgie Structurale, CEA/Saclay F-91191 Gif sur Yvette, France*

A. Bulou

*Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UMR 6087, F-72085 le Mans Cedex 09, France*

T. Hansen

*ILL BP 43, F-38042 Grenoble cedex, France*

(Received 26 June 2002; revised manuscript received 27 September 2002; published 28 February 2003)

Accurate data, obtained by neutron diffraction, have been used to monitor the first-order reconstructive monoclinic $\leftrightarrow$ tetragonal phase transition as a function of the temperature both during heating and cooling. Data analysis supports an orientational relationship  $[010]_m \parallel [001]_t$  and  $(100)_m \parallel (110)_t$  between the tetragonal and the monoclinic phases. The analysis of the oxygen atoms evolution in the tetragonal phase supports a displacive mechanism for the monoclinic $\leftrightarrow$ tetragonal phase transition. Based on these data, a microscopic model is proposed explaining the unusual behavior of zirconia.

DOI: 10.1103/PhysRevB.67.064111

PACS number(s): 61.12.Ld, 64.60.Fr

**I. INTRODUCTION**

Zirconia is an interesting technological material because of its outstanding mechanical and electrical properties.<sup>1</sup> In particular, the possibility to accept selective substitutions makes zirconia a good host for nuclear wastes. Therefore assessing the stability of the structure is of paramount importance to match the severe nuclear standards. Unfortunately, under irradiation,<sup>2</sup> the room-temperature monoclinic phase undergoes a first-order phase transition characterized by an important volume variation. The onset of large strain fields in the material is responsible for the consequent integrity loss and migration of nuclear wastes out of the matrix. The same monoclinic to tetragonal phase transition is observed in undoped zirconia at about 1400 K. Understanding the mechanism of this phase transition in pure  $\text{ZrO}_2$  at a microscopic level can help to improve the stability of this material.

Zirconium and oxygen atoms sit in a fluorite structure ( $Fm\bar{3}m$  space group) below the melting temperature (2973 K). Zirconia undergoes two successive phase transitions on cooling. The former transition occurs at about 2573 K and it is second order or weakly first order.<sup>3,4</sup> The cubic structure becomes tetragonal ( $P4_2/nmc$ ) and it is characterized in particular by the onset of a shear strain along the fourfold axis; the coordination polyhedron for Zr in the ideal fluorite structure ( $\text{ZrO}_8$  unit) is only slightly modified. On the other hand, the second phase transition, occurring at about 1330 K on cooling and at about 1500 K on heating, involves important variations of unit-cell parameters. This transition, associated with an important volume change, is strongly first order. In the monoclinic phase, stable at room temperature and

ambient pressure, the Zr polyhedron is strongly distorted and two independent O atoms are necessary to describe the structure: the O(1) atoms define a triangular pyramid with the Zr cation setting at the apex; the O(2) atoms form, with the same Zr atom, a square pyramid corresponding to one-half the normal  $\text{ZrO}_8$  unit of the ideal fluorite structure.<sup>5</sup> Therefore this transition can be considered as semireconstructive. Nevertheless, it is nowadays commonly accepted that this first-order phase transition has a displacive character<sup>6</sup> and some authors propose to describe this transition within the soft-mode formalism.<sup>7-9</sup> As a matter of fact, lattice dynamic calculations based on empirical Born-Mayer short-range potentials<sup>10,11</sup> predict the existence of soft phonons in the tetragonal phase.<sup>12,13</sup> Phonons frequencies obtained from these calculations disagree with the *ab initio* calculation results.<sup>14,15</sup> Up to now, the structural data (atomic positions, anisotropic thermal displacements, etc.) extracted from diffraction measurements versus temperature are not accurate enough to check this mechanism.<sup>16,17</sup> The aim of this work is to obtain improved structural data near the transition temperature in order to establish a microscopic mechanism of this phase transformation. To this purpose, we have collected several high-resolution neutron-diffraction patterns at different temperatures above and below the tetragonal to monoclinic transition and analyzed these results within the Rietveld method to extract the behavior of the structural parameters and to describe their evolution in the framework of the Landau theory of the second-order phase transition.

**II. EXPERIMENT**

The sample was a high-purity (about 99.92%) commercial  $\text{ZrO}_2$  powder (Alfa-Aesar Co.) with an average grain size

smaller than  $10\ \mu\text{m}$ . The experiment was carried out at the high-resolution and high flux neutron powder diffractometer D20 at ILL using a wavelength of  $1.28\ \text{\AA}$  obtained from a vertically focusing graphite monochromator. The powder was put in an open Pt cylinder placed at the common focus of two ellipsoidal mirrors and heated by two halogen lamps. Data were collected on heating and on cooling between room temperature and 1600 K and analyzed by a multiphase Rietveld program (XND).<sup>18</sup> The few diffraction peaks of the Pt sample holder were handled as a parasitic phase since either they do not overlap or they can be easily distinguished and deconvoluted from the zirconia ones. Atomic positions and anisotropic thermal displacement parameters for all atoms in zirconia were refined at all temperatures in the tetragonal and monoclinic phases. The occupancies of zirconium and oxygen atoms were checked throughout the refinements and they do not change from their nominal values, either on heating or on cooling, as previously observed.<sup>16,17</sup> Since neutron-scattering lengths for O ( $b_{\text{O}}=5.80\ \text{fm}$ ) and Zr atoms ( $b_{\text{Zr}}=7.16\ \text{fm}$ ) are of the same order, the accuracies on the structural parameters for all atoms are better than those obtained from x-ray diffraction.

### III. RESULTS

The diffraction patterns in the tetragonal and in the monoclinic phases are consistent with the  $P2_1/c$  and  $P4_2/nmc$  space groups, respectively. Structural refinements give good reliability factors,  $R_{\text{Bragg}} \leq 3\%$ , in the single phase region, and about 5% in the two phase range. Figure 1 displays the temperature evolution of the volumic fraction of the tetragonal phase during the transition. The width of the hysteresis extends over 170 K (1325–1495 K) in good agreement with previous observations.<sup>5</sup> The scale factors variations of the two phases are too small to suggest a significant disorder or an additional short-range-order modulation. Further careful examination of the integrated intensities of monoclinic,  $(111)_m$ ,  $(1\bar{1}1)_m$ ,  $(002)_m$ ,  $(020)_m$ , and tetragonal,  $(101)_t$ ,  $(110)_t$ ,  $(002)_t$ , peaks does not indicate any abnormal intensity variation versus temperature such as those previously reported by x-ray studies.<sup>6</sup>

The analysis of the symmetry elements associated with both phases clearly suggests a correspondence between the monoclinic axis and the fourfold axis in the tetragonal phase. Following the work of Wolten,<sup>19</sup> we have chosen the  $[010]_m \parallel [001]_t$  and  $(100)_m \parallel (110)_t$  orientational relations between the two phases since  $a_m \sin\beta$  is close to  $\sqrt{2}a_t$  (Fig. 2). The evolution of these unit-cell parameters in both phases is linear. The values of the thermal-expansion coefficients in the two phases, extracted from this refinement, are summarized and compared to previous experiments<sup>6,20</sup> in Table I.

On the other hand, an important deviation from linearity is observed for  $a_t$  and  $c_t$  below 1400 K on heating and below 1200 K on cooling (Fig. 2). This remarkable behavior, already observed by some authors,<sup>17</sup> occurs for low volumic fractions of the tetragonal phase (cf. Fig. 1) and could be interpreted as the signature of an important macroscopic strain on the tetragonal phase induced by the appearance of the monoclinic phase. The volume difference between the two

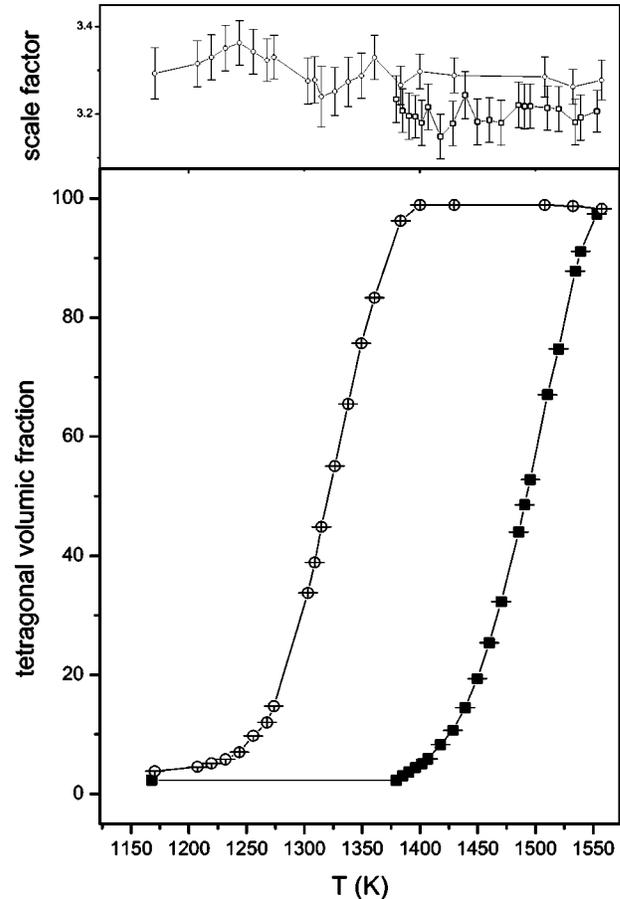


FIG. 1. Bottom panel: evolution of the tetragonal volumic fraction of  $\text{ZrO}_2$  on heating (squares) and on cooling (open dots) as a function of temperature. Top panel: the evolution of the scale factor on heating and on cooling does not exhibit any particular variation.

phases is responsible for this macroscopic strain and it may explain the important hysteresis range of this transition. Figure 3 presents the evolution of the  $(\beta - \pi/2)$  angle associated with the monoclinic distortion as a function of  $(T_c - T)$  where  $T_c$  is the critical temperature associated with the transition.<sup>21</sup> This distortion presents a linear dependence between the transition temperature (1500 K) and 1200 K. Below this temperature it follows a square-root law. This change of the behavior of the monoclinic distortion suggests that a crossover mechanism occurs and a microscopic model for this phase transition should actually reproduce this feature.

To follow the structural evolution of the atomic displacements in the tetragonal phase, the oxygen position  $z_t(\text{O})$  along the fourfold axis and anisotropic mean-square displacements of both atoms ( $u^{ij}$ ) were refined. The correlation between  $z_t(\text{O})$  and ( $u^{ij}$ ) for the oxygen atoms is not significant. At high temperature, no thermal evolution of the oxygen position along the fourfold axis is observed. This suggests that the mechanism responsible for the transition from the cubic to the tetragonal phase is already completed. On the other hand, the amplitudes of some components of the anisotropic thermal displacement parameters of O ( $u^{33}$ ) and Zr ( $u^{11}$ ) in the tetragonal phase significantly increase on

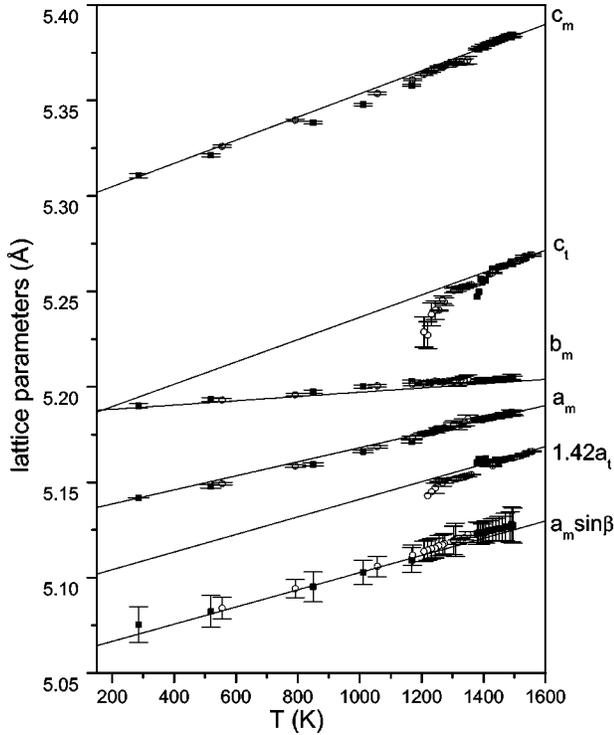


FIG. 2. Evolution of the unit-cell parameters ( $a, b, c$ ) of the monoclinic (subscript  $m$ ) and tetragonal (subscript  $t$ ) phases during heating (squares) and cooling (open dots).

cooling near the temperature of transition (Fig. 4). These evolutions possibly are a precursor effect of the transition to the monoclinic phase and the analysis of these thermal displacement ellipsoids<sup>16,17</sup> provides key information about the main amplitudes involved in the eventual phonon freezing. Concerning the monoclinic phase, within a one-phonon condensation mechanism, just below the phase transition, the frozen phonon brings the main contribution to the observed atomic displacements. Indeed, in the low-temperature phase, the atomic positions should be inferred from the novel coordinates of the soft phonon. Within a mean-field approach, the thermal dependence of these displacements in the monoclinic phase should be proportional to the square root of  $(T_C - T)$ . Actually, the results displayed in Figs. 5–7 present different behaviors and some displacements clearly exhibit the classical thermal evolution approaching a transition while oth-

TABLE I. Thermal-expansion coefficients fitted from our neutron-diffraction results and compared to previous works in the monoclinic and tetragonal phases. The values of thermal-expansion coefficients in the two phases are extracted from Fig. 2.

	Present work $\alpha$ [ $K^{-1}$ ]	Previous works $\alpha$ [ $K^{-1}$ ]
$a_m$	7.16	9.5
$b_m$	2.16	1.5
$c_m$	1.26	1.4
$a_t$	10.80	12.5
$c_t$	13.70	14.5

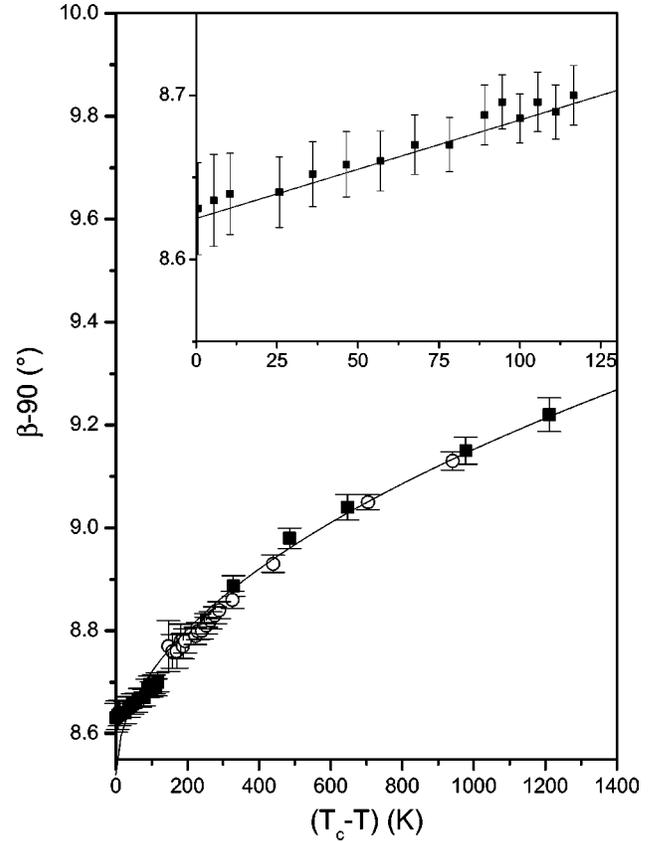


FIG. 3. Evolution of the monoclinic  $\beta - \pi/2$  distortion angle as a function of the temperature. The evolution on heating (squares) and on cooling (open dots) of the distortion is plotted as a function of  $(T_c - T)$  with  $T_c$  equal to 1500 K. The data fit (solid line) is linear for small values of  $(T_c - T)$  as displayed in the inset. It follows a square-root law for larger values of  $(T_c - T)$ .

ers do not exhibit any significant temperature dependence. Moreover, the observed atomic displacements displaying a temperature dependence in the monoclinic phase do not correspond (Fig. 7) to the main components of the phonon expected to soften in the tetragonal phase as we have determined by the analysis of  $u^{ij}$ .

Therefore a more complex mechanism must be considered to explain this situation and it is extremely important to identify all the order parameters of this phase transition. Following the theoretical work by Negita,<sup>9</sup> based on group theory, this phase transition can be described by the condensation of two phonons belonging respectively to  $M_1$  and  $M_2$  irreducible representations at the  $M$  point of the tetragonal Brillouin zone [ $k_M = (\pi/a_t, \pi/a_t, 0)$ ]. Therefore it is interesting to classify these displacements in the monoclinic phase and the anisotropic thermal displacements in the tetragonal phase according to the irreducible representations  $M_1$  and  $M_2$ . The compatibility relations between the two phases imply a well defined order for these phonon condensations: the only way to obtain the monoclinic phase is the phonon belonging to  $M_1$  irreducible representation be the first one to freeze. This doubles the unit cell, leading to an orthorhombic phase ( $Pbcn$ ). Since no experimental evidence exists for this phase, the second condensation ( $M_2$ ) should immediately

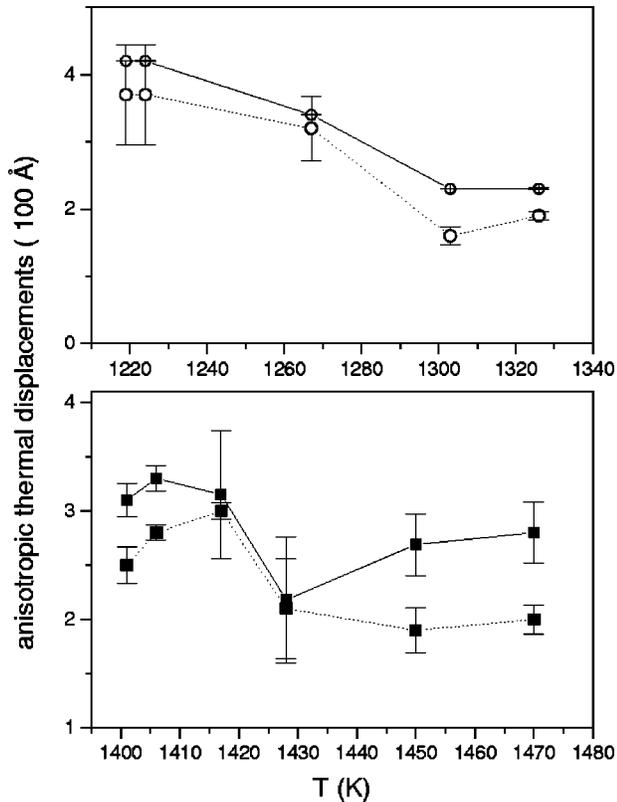


FIG. 4. Variation of the anisotropic mean-square displacements  $u^{11}$  (Zr) (dotted lines) and  $u^{33}$  (O) (solid line) in the tetragonal phase on heating (bottom panel) and on cooling (top panel). The other anisotropic thermal displacements decrease with the temperature.

follow the first one leading to the observed monoclinic phase. The symmetry adapted eigenvectors associated with the different representations are summarized in Table II.

From this analysis, the main components of the anisotropic thermal displacement parameters of Zr and O in the tetragonal phase behave according to the  $M_1$  irreducible representation. The mean static atomic displacements of Zr and O(1) follow a square root evolution versus temperature and O(2) behaves according to the  $M_2$  irreducible representation in the monoclinic phase (Fig. 7). Therefore these experimental results fully support the two phonon condensation mechanism for this phase transition.

The computation of zirconia phonon spectra using short-range interatomic potentials published by Mirgorodsky *et al.*<sup>13</sup> supports the softening of the  $M_2$  phonon in the tetragonal phase. Unfortunately, this calculation is not able to also reproduce the softening of the  $M_1$  phonon.

#### IV. DISCUSSION

Within this analysis of the thermal evolution of the structures of pure zirconia, a virtual intermediate phase must be involved. Since no experimental evidence exists for such an orthorhombic phase ( $Pbcn$ ) induced by the condensation of the  $M_1$  mode, this phase is expected to be unstable. This orthorhombic phase should transform into the monoclinic

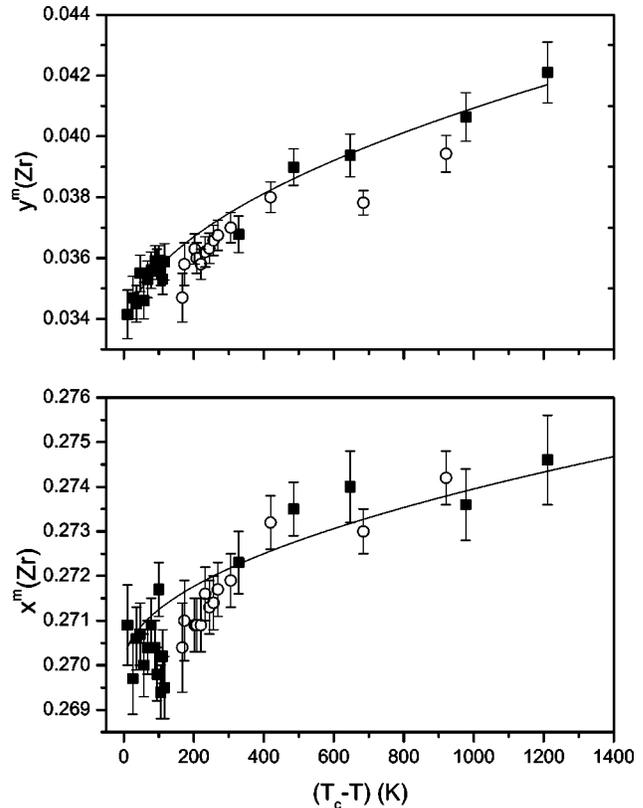


FIG. 5. Variation of the  $x$  and  $y$  fractional coordinates of Zr atoms in the monoclinic phase on heating (squares) and on cooling (open dots). The full line represents a fit with a square-root law ( $T_c - T$ ). These atomic displacements are related to the  $M_1$  irreducible representation.

low-temperature one through a sudden condensation at the  $\Gamma$  point of this  $Pbcn$  phase. The compatibility relations between the three space groups are displayed in Fig. 8. To reproduce the unstable character of this intermediate phase, the Landau free energy  $F(M_1, M_2)$ , describing the tetragonal to monoclinic phase transition, should exhibit a critical saddle point. After the  $M_1$  condensation, any variation of the  $M_2$  order parameter, now a zone center mode belonging to the  $B_{2g}$  irreducible representation in the  $Pbcn$  phase, would be amplified, allowing large atomic displacements, and explaining the semireconstructive character of the phase transition.

The analysis of the evolution of the structures in the two phases allows a precise characterization of the primary order parameters  $M_1$  and  $M_2$ . To take into account all the experimental observations, this analysis has to include also the possible couplings with the secondary order parameters as, for instance, the monoclinic distortion. From symmetry arguments, it is possible to find and to discuss all the possible couplings among primary and secondary order parameters. Such an analysis allows us to build an expression for the Landau free energy.

Provided the  $(100)_m \parallel (110)_t$  and  $[010]_m \parallel [001]_t$  orientations, the compatibility relations obtained by our analysis lead to the condensation of  $M_2^1$  and  $M_2^2$  phonons (Fig. 8); the corresponding primary order parameters are respectively labeled  $\phi$  and  $\eta$  in the following. Using two basis invariants,

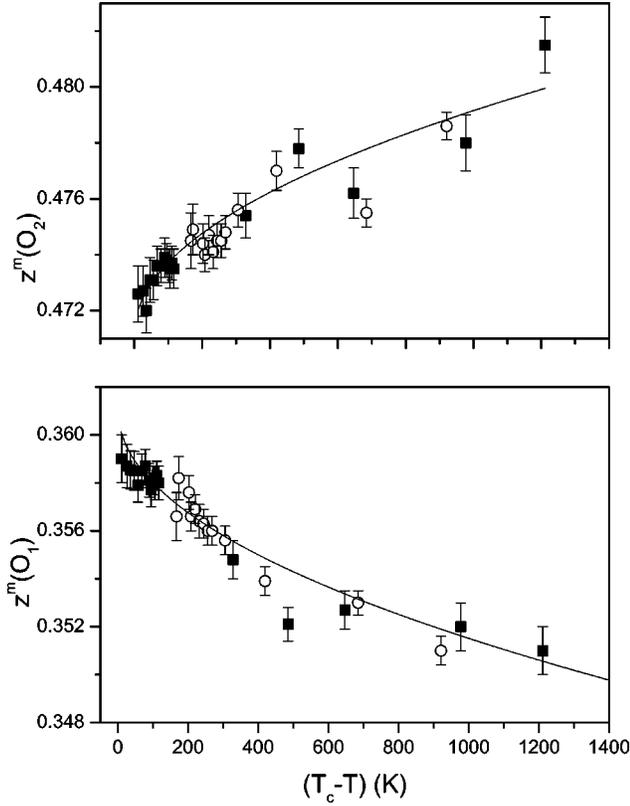


FIG. 6. Variation of the  $z$  fractional coordinate of O(1) (top panel) and of O(2) (bottom panel) versus  $(T_c - T)$  in the monoclinic phase on heating (squares) and on cooling (open dots). They exhibit a square-root dependence (full lines), and they are related to the  $M_1$  irreducible representation.

$I_1 = \eta^2 + \phi^2$  and  $I_2 = \eta^2 \phi^2$ , the corresponding Landau free energy term is

$$F^1(I_1, I_2) = \frac{a}{2} I_1 + \frac{b}{4} (I_1^2 - 2I_2) + \frac{c}{2} I_2 + \frac{d}{6} (I_1^3 - 3I_2 I_1). \quad (1)$$

This equation is expected to obey the usual conditions  $a = \alpha(T - T_c)$  where  $\alpha$  and  $d$  are positive.<sup>22</sup> To describe the first-order nature of the transition, this expansion should include<sup>22</sup> at least  $I_1^3$ . Therefore this is the simplest form of the Landau energy (cf. the Appendix) able to produce a saddle point associated with the unstable orthorhombic  $Pbcn$  phase.

In the tetragonal phase, there are four components of the spontaneous strain tensor allowed by symmetry:  $e_1 + e_2$  and  $e_3$  belonging to  $A_{1g}$ ,  $e_5$  and  $e_6$  belonging respectively to the  $E_g$  and  $B_{2g}$  irreducible representations. These terms are characterized by  $\mathbf{k} = 0$  and so are not involved in the doubling of the unit cell occurring at the phase transition. These strain components explain the observed large volume change associated with the phase transition and they are expected to behave like secondary order parameters. The corresponding term of the Landau free energy associated with this elastic energy is

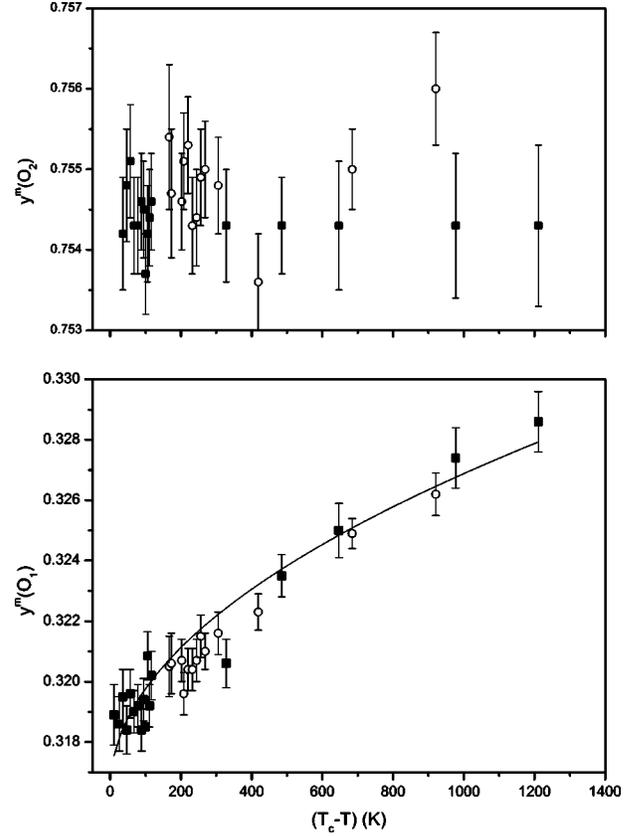


FIG. 7. Variation of the  $y$  fractional coordinate of O(1) (top panel) and of O(2) (bottom panel) versus  $(T_c - T)$  in the monoclinic phase on heating (squares) and on cooling (open dots). No clear evolution of  $y[\text{O}(2)]$  is observed whereas the behavior of  $y[\text{O}(1)]$ , related to the  $M_2$  irreducible representation, follows a square-root law.

$$F^2(e_1, e_2, e_3, e_5, e_6) = \frac{C_{11}}{2} (e_1^2 + e_2^2) + \frac{C_{33}}{2} e_3^2 + C_{12} e_1 e_2 + C_{13} (e_1 e_2 + e_2 e_3) + \frac{C_{44}}{2} e_5^2 + \frac{C_{66}}{2} e_6^2, \quad (2)$$

where  $C_{ij}$  are the isothermal elastic constants<sup>23</sup> and  $e_j$  is the strain field, indexed in the Voigt notation.

All the possible couplings between primary and secondary order parameters can be built looking at the decomposition onto irreducible representations of the symmetrized square of  $M_1 + M_2$ . The decomposition of this representation in terms of irreducible representations of  $P4_2/nmc$  is

$$[M_1 + M_2]^2 = 2A_{1g} \oplus E_g \oplus B_{2g} \oplus A_{2u} \oplus B_{2u} \oplus E_u.$$

Therefore it can be shown that the expression of these couplings in the Landau free energy is

$$F^3 = f_1 (e_1 + e_2) (\eta^2 + \phi^2) + f_2 e_3 (\eta^2 + \phi^2) + f_3 e_6 (\eta^2 - \phi^2) + f_4 e_5 \eta \phi, \quad (3)$$

TABLE II. Symmetry adapted eigenvectors (non-normalized) at the  $M$  point of the tetragonal Brillouin zone.

		$M$ point							
		$M_1^1$	$M_1^2$	$M_2^1$	$M_2^2$	$M_3^1$	$M_3^2$	$M_4^1$	$M_4^2$
Zr1	$\Delta x$	$\alpha$	$\alpha$	0	0	$\alpha$	$\alpha$	0	0
	$\Delta y$	$\alpha$	$-\alpha$	0	0	$-\alpha$	$\alpha$	0	0
	$\Delta z$	0	0	$\alpha$	$\alpha$	0	0	0	0
Zr2	$\Delta x$	$\alpha$	$-\alpha$	0	0	$\alpha$	$-\alpha$	0	0
	$\Delta y$	$\alpha$	$\alpha$	0	0	$-\alpha$	$-\alpha$	0	0
	$\Delta z$	0	0	$\alpha$	$-\alpha$	0	0	0	0
O1	$\Delta x$	0	0	$\beta$	$\beta'$	0	0	$\delta$	$\delta'$
	$\Delta y$	0	0	$\gamma$	$\gamma'$	0	0	$\epsilon$	$\epsilon'$
	$\Delta z$	$\beta$	$\beta$	0	0	$\beta$	$\beta$	0	0
O2	$\Delta x$	0	0	$-\beta$	$\beta'$	0	0	$\delta$	$-\delta'$
	$\Delta y$	0	0	$-\gamma$	$\gamma'$	0	0	$\epsilon$	$-\epsilon'$
	$\Delta z$	$-\beta$	$\beta$	0	0	$-\beta$	$\beta$	0	0
O3	$\Delta x$	0	0	$\gamma$	$-\gamma'$	0	0	$\epsilon$	$-\epsilon'$
	$\Delta y$	0	0	$\beta$	$-\beta'$	0	0	$\delta$	$-\delta'$
	$\Delta z$	$\beta$	$-\beta$	0	0	$-\beta$	$-\beta$	0	0
O4	$\Delta x$	0	0	$-\gamma$	$-\gamma'$	0	0	$\epsilon$	$\epsilon'$
	$\Delta y$	0	0	$-\beta$	$-\beta'$	0	0	$\delta$	$\delta'$
	$\Delta z$	$-\beta$	$-\beta$	0	0	$\beta$	$-\beta$	0	0

where the  $f_i$  are phenomenological coefficients.

The total Landau free energy is the sum of the three parts  $F^1$ ,  $F^2$ , and  $F^3$  discussed above. Figure 9 presents the different extrema (i.e., the stable and the unstable phases) associated with this free energy (cf. the Appendix). The monoclinic phase lies on the first-order transition line as expected. Minimizing this free energy with respect to the strain leads to a dependence of  $e_5$  (the distortion angle  $\pi/2 - \beta$ ) proportional to  $\phi\eta$ . Since both  $\phi$  and  $\eta$  follow a square-root dependence on  $(T_c - T)$ , the expected evolution of  $e_5$  versus temperature is linear.

This linear evolution of  $e_5$  is actually observed only near the phase transition (Fig. 3). On the other hand, this model gives a straightforward explanation of the square-root dependence of the monoclinic distortion ( $\pi/2 - \beta$ ) far from the transition. It is interesting to point out that the two parameters present a different behavior versus temperature far from the phase transition since  $z(\text{Zr})$ ,  $x(\text{O1})$ , and  $x(\text{O2})$  do not display any significant variation while  $z(\text{O1})$  and  $z(\text{O2})$  exhibit a square-root dependence (Fig. 6). Since the atomic

displacements associated to  $M_2$  exhibit a locking 150 K below  $T_c$  [evolution of  $x_m(\text{O1})$  in Fig. 6] while the atomic displacements associated with  $M_1$  continue to evolve according to the square-root law, the product of the two primary order parameters (i.e.,  $e_5$ ) will follow a square-root law far from the phase transition as experimentally observed. This behavior seems to be related to the need to reduce the important Coulombian repulsion occurring between the anions in the  $\text{ZrO}(1)$  polyhedron.

## V. CONCLUSION

Accurate data on zirconia structures, extracted by Rietveld refinement of neutron-diffraction patterns, allow a microscopic description of the tetragonal to monoclinic first-order phase transition. Only the tetragonal and the monoclinic phases were observed in the diffraction patterns in the investigated temperature range. No intermediate phase was detected close to the transition temperature either on heating or on cooling. In the high-temperature phase (tetragonal), the anisotropic mean-square displacements of Zr and O atoms were analyzed and interpreted in terms of the softening of a mode belonging to the  $M_1$  irreducible representation. In the low-temperature phase (monoclinic), several static atomic displacements of Zr, O(1), and O(2) atoms display a square-root evolution versus temperature, suggesting the condensation of another mode belonging to the  $M_2$  irreducible representation. Group theory clearly confirms the order of these condensations and the symmetry of these two phonons. Thus a Landau free energy is built to describe all the possible couplings between these modes, the primary order parameters, and the strain field, the secondary order parameter, induced during the phase transition by the volume

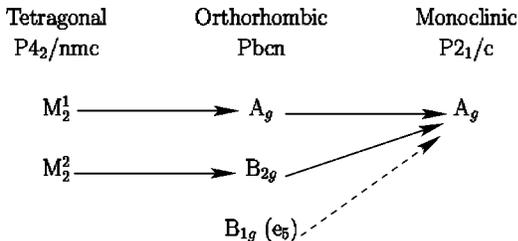


FIG. 8. Compatibility relations of the irreducible representations in the three phases describing the tetragonal to monoclinic phase transition sequence.

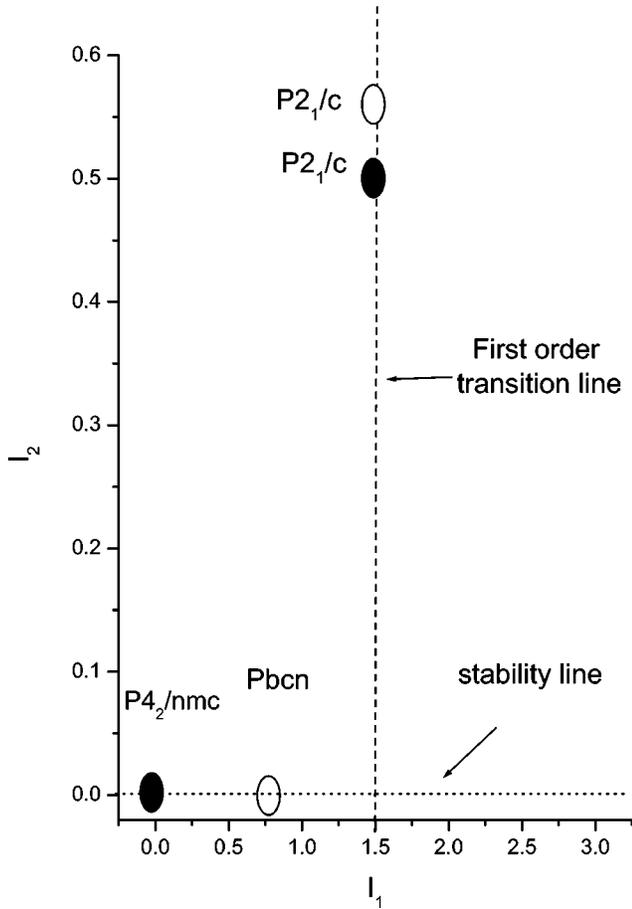


FIG. 9. Schematic description of the phase diagram in the  $(I_1, I_2)$  plane ( $d=c=-a=-2b=1$ ). Full dots and open dots represent stable and unstable phases, respectively. The stability line (dotted) and first-order transition line (dashed) are displayed.

difference between the two phases. This analysis predicts and explains the observed evolution of the monoclinic distortion versus temperature.

Within this framework, the first-order semireconstructive tetragonal to monoclinic phase transition is described as a two stage process. The condensation of the  $M_1$  phonon in the tetragonal phase  $\phi$  produces an orthorhombic phase ( $Pbcn$ ) (Fig. 9). This phase is never observed experimentally because it is unstable and associated with a critical saddle point of the Landau free energy. Therefore any instability related to the condensation of the second phonon belonging to  $M_2$  irreducible representation  $\eta$  at this saddle point is amplified. This leads to the actual monoclinic phase, characterized by a drastic change in the Zr coordination. This semireconstructive character of the phase transition explains the observed strain and volume change.

Such a description of the tetragonal to monoclinic phase transition helps to explain the behavior of pure zirconia under irradiation.<sup>24</sup> Pure monoclinic zirconia becomes tetragonal when irradiated by charged ions at room temperature. The structure of this tetragonal phase is strongly perturbed by the ballistic collisions<sup>25,26</sup> occurring during the irradiation process. The radiation damage heavily affects the zirconium and oxygen sublattices preventing the  $M_1$  phonon condensa-

tion. A thermal annealing at 573 K of the irradiated samples<sup>2</sup> restores the monoclinic  $P2_1/c$  phase and so the usual phase-transition sequence.

The mechanism presented in this paper may also explain the stability of the nanometric particles of tetragonal zirconia<sup>27,28</sup> at room temperature. In this case, the energy contribution related to the surface effects may produce a renormalization of the transition temperature calculated with the Landau free-energy expansion.

Finally, the unstable intermediate orthorhombic phase occurring in this phase transition can also be useful to understand the complex pressure-temperature phase diagram of pure zirconia where different orthorhombic phases appear at high pressure.<sup>1</sup>

#### APPENDIX: LANDAU FREE ENERGY

The total Landau free energy  $F$  describing the phase transition is the sum of three terms:  $F^1$ , a term induced by atoms displacements [Eq. (1)];  $F^2$ , an elastic energy term [Eq. (2)]; and a coupling term  $F^3$  [Eq. (3)]. The equilibrium condition for the low-symmetry phase leads to the minimization of  $F = F^1 + F^2 + F^3$  with respect to the strain field. This leads to the following relation between first-order parameters and the second-order parameter  $e_5$ :

$$\sin\left(\frac{\pi}{2} - \beta\right) \alpha e_5 = -\frac{f_4 \phi \eta}{C_{44}}. \quad (\text{A1})$$

This equation clearly shows that  $e_5$  exhibits a linear behavior versus temperature if we suppose that  $C_{44}$  does not vary significantly with the temperature. This result agrees with experimental data (linear part of Fig. 3).

Using the equilibrium conditions, it is possible to rewrite  $F$  only as a function of the invariant basis set.  $F$ , the total Landau free energy, is then described by Eq. (1) with new values of the phenomenological coefficients now depending on the different isothermal elastic constants of the tetragonal phase,

$$F(I_1, I_2) = \frac{a}{2} I_1 + \frac{b}{4} (I_1^2 - 2I_2) + \frac{c}{2} I_2 + \frac{d}{6} (I_1^3 - 3I_2 I_1). \quad (\text{A2})$$

The minimization of  $F$  leads to four solutions: the trivial one corresponding to the tetragonal phase,

$$(I_1, I_2) = (0, 0), \quad (\text{A3})$$

two possible monoclinic phases with nontrivial invariant values,

$$(I_1, I_2) = \left( \frac{c-b}{d}, \frac{ad+c^2-bc}{d^2} \right), \quad (\text{A4})$$

$$(I_1, I_2) = \left( \frac{-b + \sqrt{b^2 - 2(2a+c)d}}{2d}, \frac{-b + \sqrt{b^2 - 2(2a+c)d}}{16d^2} \right). \quad (\text{A5})$$

The stable monoclinic phase is described by the solution (A5). The fourth solution corresponds to a phase with a trivial invariant value,

$$(I_1, I_2) = \left( \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ad}}{2d}, 0 \right), \quad (\text{A6})$$

and it can be identified with an orthorhombic phase ( $\phi \neq 0, \eta = 0$ ).

The different transition temperature associated to the first-- order phase transition are equal to

$$T_1 = T_c - \frac{16dc - 3b^2}{32d\alpha}, \quad T_2 = T_c - \frac{2cd - b^2}{4d\alpha}. \quad (\text{A7})$$

Taking into account the existence of these four phases and the stability condition for the existence of the monoclinic phase, we obtain a set of inequalities for the phenomenological coefficients which allow us to describe a part of the phase diagram in the  $(I_1, I_2)$  plane (cf. Fig. 9).

- 
- <sup>1</sup>E. Kisi and C. Howard, *Key Eng. Mater.* **153–154**, 1 (1998).  
<sup>2</sup>D. Simeone, D. Gosset, J.L. Bechade, and A. Chevarier, *J. Nucl. Mater.* **300**, 27 (2002).  
<sup>3</sup>J. Katamura and T. Sakuma, *Acta Mater.* **46**, 1569 (1998).  
<sup>4</sup>P. Schelling, S. Phillpot, and D. Wolf, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 1609 (2001).  
<sup>5</sup>E. Subbarao, H. Maiti, and K. Srivastava, *Phys. Status Solidi A* **21**, 9 (1974).  
<sup>6</sup>R. Patil and E. Subbarao, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **26**, 535 (1970).  
<sup>7</sup>T. Mitsushashi, Y. Fujiki, M. Tsukokia, and N. Tsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **30**, 1206 (1971).  
<sup>8</sup>A. Hueur and M. Ruhle, *Acta Metall.* **12**, 2101 (1985).  
<sup>9</sup>K. Negita and H. Takao, *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 1325 (1989).  
<sup>10</sup>D. Argyriou and M. Elcombe, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 343 (1996).  
<sup>11</sup>A. Mirgorodsky, M. Smirnov, P. Quintard, and T. Merle Mejean, *Phys. Rev. B* **52**, 9111 (1995).  
<sup>12</sup>A. Mirgorodsky, M. Smirnov, and P. Quintard, *Phys. Rev. B* **55**, 19 (1997).  
<sup>13</sup>A. Mirgorodsky, M. Smirnov, and P. Quintard, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 985 (1999).  
<sup>14</sup>G. Rignanese, F. Detraux, X. Gonze, and A. Pasquarello, *Phys. Rev. B* **64**, 134301 (2001).  
<sup>15</sup>X. Zhao and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **65**, 075105 (2002).  
<sup>16</sup>F. Frey, H. Boysen, and T. Vogt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **46**, 724 (1990).  
<sup>17</sup>H. Boysen, F. Frey, and T. Vogt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **47**, 881 (1991).  
<sup>18</sup>J.F. Bézar, *Accuracy in Powder Diffraction II, Proceedings of the International Conference*, NIST special publication (1992), Vol. 846, p. 212.  
<sup>19</sup>G. Wolten, *Acta Crystallogr.* **17**, 763 (1964).  
<sup>20</sup>S. Lang, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 641 (1964).  
<sup>21</sup>J.C. Toledano and P. Toledano, *Landau Theory of Phase Transitions* (World Scientific, Singapore, 1987), Chap. 4.  
<sup>22</sup>P. Toledano and V. Dimitriev, *Reconstructive Phase Transition* (World Scientific, Singapore, 1996).  
<sup>23</sup>R. Cohen, M. Mehl, and L. Boyer, *Physica B* **150**, 1 (1988).  
<sup>24</sup>D. Simeone, X. Deschanel, D. Gosset, J.P. Bonal, and E. Berthoumieux, *J. Nucl. Mater.* **297**, 244 (2001).  
<sup>25</sup>G. Martin, *Phys. Rev. B* **30**, 1424 (1984).  
<sup>26</sup>P. Bellon and G. Martin, *Phys. Rev. B* **39**, 2403 (1989).  
<sup>27</sup>R. Garvie, *J. Phys. Chem.* **82**, 218 (1978).  
<sup>28</sup>P. Bouvier and G. Lucazeau, *J. Phys. Chem.* **61**, 569 (2000).

## Neutron Diffraction Study of the Size-Induced Tetragonal to Monoclinic Phase Transition in Zirconia Nanocrystals

G. Baldinozzi,<sup>1,\*</sup> D. Simeone,<sup>2,1,†</sup> D. Gosset,<sup>2</sup> and M. Dutheil<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire de Structures, Propriétés et Modélisation des Solides, UMR CNRS 8580 Ecole Centrale Paris, F-92295 Châtenay Malabry, France*

<sup>2</sup>*Laboratoire de Métallurgie Structurale, CEA/Saclay F-91191 Gif sur Yvette, France*

(Received 12 November 2002; published 27 May 2003)

Accurate neutron powder diffraction experiments at several temperatures allow one to monitor the reconstructive tetragonal to monoclinic phase transition as a function of the size of zirconia nanoparticles. The structure of the tetragonal phase observed in the nanocrystals is identical to that observed in micrometric zirconia above 1400 K. A uniaxial strain depending on grain size is observed. The phase transition occurs above a threshold crystal size. These results are analyzed within the Landau theory and can be understood as a mechanism of size-dependent phase transition where the primary order parameter is altered by the nanoparticle size.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.90.216103

PACS numbers: 64.70.Nd, 68.35.Rh, 81.07.Bc

In the last 30 years, the soft mode model has been successful for describing displacive phase transitions in solids [1]. Within the framework of the Landau theory, the amplitude of the soft mode corresponds to the primary order parameter for these phase transitions. The existence of secondary order parameters (e.g., strain field, ...) generally induces only little changes in this kind of phase transition. For instance, in martensitic transformations, occurring in many alloys, the onset of an important strain field suggests a strong coupling between the primary and the secondary order parameters.  $ZrO_2$  can be considered as a textbook example [2] for such a coupling: this compound is stoichiometric and homogeneous (no Ginzburg terms in the Landau free energy expansion). Moreover, in this compound, it is possible to generate a uniform strain field controlling the particle size.

Micrometric grains of zirconia, monoclinic at room temperature and normal pressure, undergo a reversible but disruptive first order phase transition at about 1200 K towards a tetragonal phase [3] that cannot be quenched at room temperature [4,5]. Nevertheless, it is also well known that this tetragonal phase can be observed at room temperature in zirconia nanoparticles [6] of less than 30 nm diameter. Several authors [7,8] confirm these observations and others report observations of metastable phases in various materials such as alumina [9] and graphite [10]. The observation of stabilized phases in very fine powders is generally understood in terms of a surface free energy in the nanocrystalline tetragonal phase lower than in the normal phase [11]. Nevertheless, this explanation is not generally accepted [12] and some authors report either the appearance of 6 nm diameter monoclinic zirconia nanoparticles [13] or they do not relate the decreasing of the tetragonal phase to the increase in the grain size of zirconia nanoparticles [7]. The main reasons for these controversial opinions seem related to extrinsic factors such as the presence of impuri-

ties [14,15] and to the existence of residual stresses in the nanoparticle agglomerates [16].

To clarify this complex picture, it is of paramount importance to perform accurate studies on very pure samples where the effect of particle size, the pertinent parameter, can be clearly identified. In this Letter, we will show that the accurate study of the transformation kinetics in zirconia nanocrystals allows a straightforward interpretation of the experimental results and to formulate a model for the mechanism of the tetragonal to monoclinic phase transition observed in pure samples. To this purpose, we have simultaneously studied the structure and the microstructure of nanocrystalline pure  $ZrO_2$  using high resolution neutron powder diffraction at different annealing temperatures. Rietveld refinements allow one to extract the behavior of the structural [17,18] and microstructural parameters and to describe their evolution versus the grain size at several temperatures. By this analysis, it is then possible to establish a detailed description of the evolution of the tetragonal phase versus the size of zirconia nanoparticles. These results are analyzed within the Landau theory and they can be understood by the mechanism of a size-induced phase transition where long-range interactions are altered by particle size.

Among the various methods synthesizing nanocrystalline  $ZrO_2$ , the freeze-drying process [19] can produce very disperse single crystals with a narrow size distribution.  $ZrCl_4$  was used as raw material to prepare very diluted aqueous solutions (4–8 g of  $ZrCl_4$ /liter) that were evaporated to dryness at 360 K. In this work, nanocrystals of zirconia were synthesized decomposing an anhydrous sponge of  $ZrOCl_2$  at temperatures ranging between 650 and 750 K during 600 s. X-ray diffraction, Raman scattering, and NMR were performed at room temperature to assess the tetragonal crystallographic structure and the absence of surface adsorbed OH. No

Raman signature of a cubic phase was observed. The transmission electron microscopy (TEM) also allowed us to show that each individual grain is a tetragonal single crystal (Fig. 1) and that the population has indeed a very narrow size distribution. To study the particle size effect on the phase transition kinetics, the as-prepared powders were put in a vanadium sample holder and several high resolution neutron diffraction patterns (about 400) were collected on the D20 high flux diffractometer at ILL Grenoble. Each diffraction pattern was collected in 180 s which seemed the best compromise between counting statistics and time resolution. These diffraction patterns were collected at fixed temperatures between 300 and 963 K to monitor simultaneously the change of the tetragonal and monoclinic volume fractions in the sample. Rietveld refinements on diffraction patterns allow to measure accurately ( $R_{wp} \leq 5\%$ ) the intrinsic integral breadths of Bragg peaks of nanocrystals. The evolution of breadths versus the Bragg angles gives an estimation of nanoparticles sizes (Hall Williamson plots) at each temperature.

Only the tetragonal ( $P4_2/nm c$ ) and the monoclinic ( $P2_1/c$ ) phases are needed to fully explain the neutron diffraction patterns. The scale factor variations of these two phases do not suggest any significant disorder, additional short range order modulations, or the existence of other phases. A clear decrease of the tetragonal phase fraction is observed when the grain size increases. This result is consistent with Garvie's observations [6].

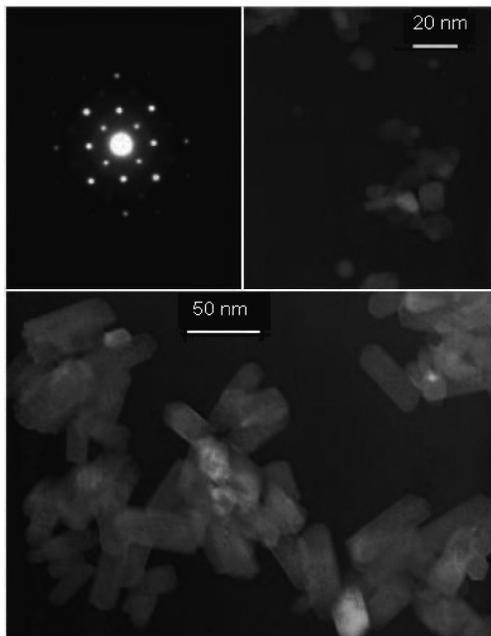


FIG. 1. TEM images of  $ZrO_2$  nanocrystals for decomposed (top right) and annealed (bottom) samples. The electron diffraction inset (top left) obtained on a single particle shows that the sample is actually composed by single crystal particles. The growth occurs preferentially along one direction, explaining the needlelike shape of the annealed crystals.

Since grain boundaries are a source of excess energy, there is a thermodynamics driven force for the reduction of the overall grain surface which can be successfully achieved only increasing the average nanocrystal size  $\varphi_g$ . Only the width of 00l reflections decreases witnessing an increase of the grain size along the  $c_t$  axis. This evolution of the profile function enables us to compute accurate values of the grain size,  $\varphi_g$ . Figure 2 presents the time dependence of  $\varphi_g$  at different temperatures. The kinetics of the crystalline size show a classical parabolic evolution versus time and a stabilization of the grain size after 10 h. This parabolic law can be written as [20]:

$$\varphi_g^2 = \varphi_c^2 + 8m(T)\gamma t \quad (\varphi_g \geq \varphi_c), \quad (1)$$

where  $m(T)$  is the grain boundary mobility,  $t$  is the annealing time,  $\gamma$  the surface free energy associated to the initial configuration of the grain, and  $\varphi_c$  the initial grain size (13.7 nm).

The temperature enters in the growth rate through the boundary mobility which can be written as [20]

$$m(T) = \frac{m_0}{T} e^{-(E_a/kT)}, \quad (2)$$

where  $m_0$  is a constant and  $E_a$  is an effective activation energy for boundary migration. Figure 3 presents the dependence of  $Tm(T)$  versus the annealing temperature  $T$ . A weighted least square fit yields an effective activation energy of about 0.4 eV. From this analysis of the increase of grain size, it seems that the grain size follows a classical law of grain boundary diffusion [16,20].

Because the grain size is the physical variable controlling the stability of the tetragonal phase of zirconia, all structural parameters are described as a function of the grain size instead of the annealing time.

Figure 4 clearly shows that the  $a_t$  parameter does not change whereas the  $c_t$  parameter increases when the grain size increases. TEM photographs (Fig. 1) of zirconia

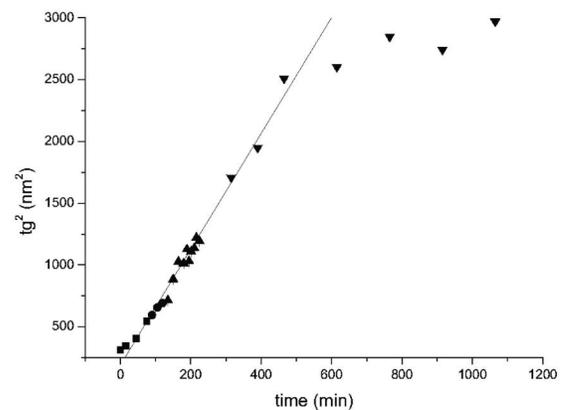


FIG. 2. Grain size of zirconia nanoparticles versus annealing time for annealing temperatures equal to 843 K (squares), 893 K (circles), 923 K (up triangles), and 963 K (down triangles). The fit clearly displays a parabolic evolution of the grain size with time for small times.

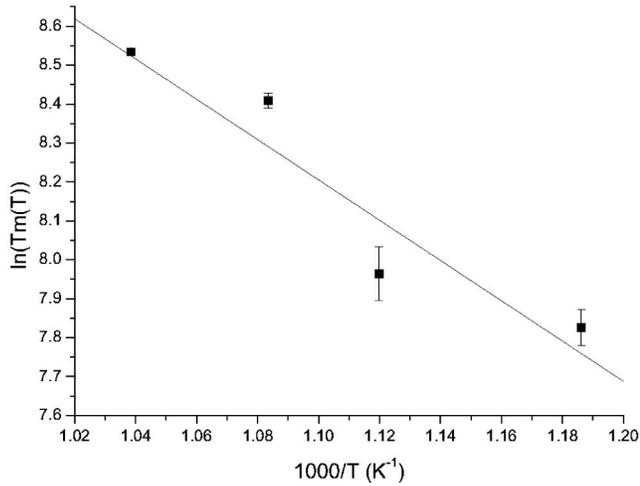


FIG. 3.  $T_m(T)$  versus the annealing temperature.  $T_m(T)$  follows a classical Arrhenius law (full line).

nanocrystals for different annealing temperatures exhibit an anisotropic growth along [001]. This supports a larger  $\gamma$  value for  $(hk0)_t$  planes [6] and it explains the different behavior observed for the lattice parameters.

The evolution of the unit cells parameters of the tetragonal phase versus the grain size allows one to compute  $e_3$  (using Voigt notation), the only pertinent component of the volume strain tensor within the grain, using a modified Laplace's law

$$e_3 \propto \frac{\gamma}{\varphi_g - \varphi_c}. \quad (3)$$

The estimated critical grain size  $\varphi_c$  is 13.6 nm in very good agreement with the previous estimation.

To analyze the mechanism responsible for the phase transition, the evolution of the tetragonal phase versus average grain size was studied. Neutron diffraction pat-

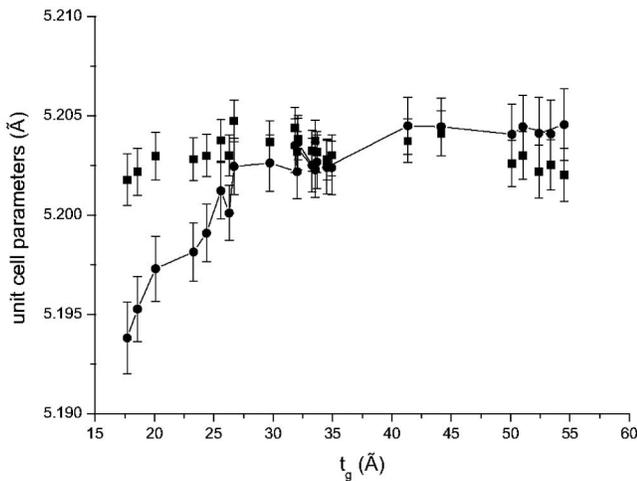


FIG. 4. Tetragonal unit cells parameters  $a_t$  (multiplied by 1.022, filled squares) and  $c_t$  (filled circles) as a function of the grain size. The parameter  $c_t$  decreases with the grain size, whereas  $a_t$  remains unchanged.

terns show that this transformation occurs continuously over the whole range of annealing temperatures and that the monoclinic and tetragonal phase still coexist in the sample. On the other hand, TEM observations show that the grain sizes in nanocrystalline zirconia follow a log-normal distribution. The observed change in the tetragonal volume fraction can be reproduced if we admit that any nanocrystal exceeding a given threshold size  $\varphi_t$ , independent on the annealing temperature, suddenly transforms into the monoclinic phase. This condition leads to the following relation, valid for all the annealing temperatures, between the average grain size in the sample and the volume fraction of the tetragonal phase

$$x_t(\bar{\varphi}_g) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^{\varphi_t} \frac{1}{\varphi_g} e^{-\{[\ln(\varphi_g) - \bar{\varphi}_g]^2 / 2\sigma^2\}} d\varphi_g, \quad (4)$$

where  $x_t$  is the volume fraction of the tetragonal phase,  $\bar{\varphi}_g$  is the average grain size, and  $\sigma^2$  is the distribution variance. The best fit of these experimental data gives  $\varphi_t = 54$  nm and  $\sigma = 2$  nm. The small value of  $\sigma$  corresponds to a very sharp nanocrystal size distribution confirmed by the TEM observations. Figure 5 presents the comparison between the observed and calculated tetragonal volume fraction with the average grain size.

Moreover, the structural refinements allow us to study simultaneously the structure of the nanocrystalline tetragonal phase. No significant change of the position  $z_t(O)$  of the O atom is observed in this phase at the different annealing temperatures. The tetragonal structures of micrometric and nanometric  $ZrO_2$  are the same. Therefore, the structural instabilities in nanometric  $ZrO_2$  can be described using the same Landau free energy expansion already used in micrometric  $ZrO_2$  [21,22]. The primary order parameters (Zr and O displacements) and the corresponding choice of basis set invariants are the same in micrometric and nanometric zirconia. On the other hand, in nanometric zirconia the existence of a large surface

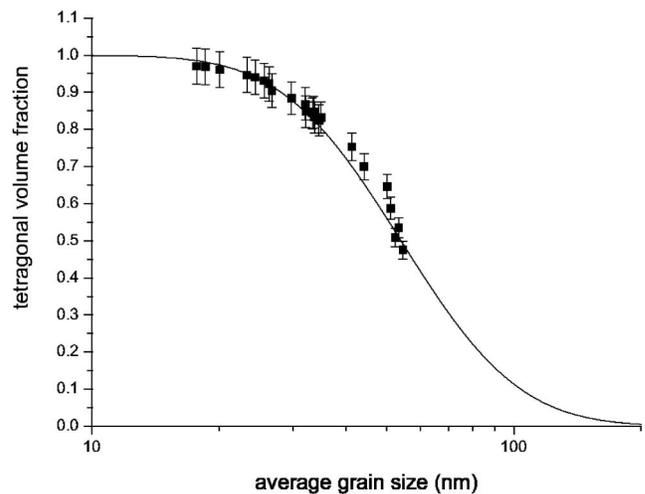


FIG. 5. Calculated (full line) and experimental (squares) tetragonal volume fraction of zirconia versus average grain size.

free energy constrains the secondary order parameters (strain field) to a fixed value which depends only on the observed grain size [Eq. (3)]. The existence of a coupling between secondary and primary order parameters leads to a pinning at a fixed value of the primary order parameters. This coupling is then responsible for the stability of the tetragonal phase in nanocrystals. The Landau free energy,  $F$ , computed to describe all possible couplings between order parameters [23] associated to the tetragonal to monoclinic phase transition in micrometric zirconia [21], can be successfully used to formulate the mechanism of this phase transition in zirconia nanocrystals as a function of the nanoparticle's size. To this purpose, it is still necessary to use two invariants,  $I_1 = \eta^2 + \phi^2$  and  $I_2 = \eta^2 \phi^2$ , associated to Zr and O displacements, as a basis for the Landau free energy expressed in the tetragonal phase :

$$F(I_1, I_2) = \frac{(a + 2fe_3)}{2} I_1 + \frac{b}{4} (I_1^2 - 2I_2) + \frac{c}{2} I_2 + \frac{d}{6} (I_1^3 - 3I_2 I_1) + \frac{C_{33}}{2} e_3^2, \quad (5)$$

where  $a, b, c, d, f$  are phenomenological coefficients and  $C_{33}$  is the isothermal elastic constant [24]. The existence of two phases for different grain sizes dictates a positive value of the phenomenological coefficient  $f$ .

This equation shows that for different grain sizes, the strain tensor component  $e_3$  changes the relative stability of the monoclinic and tetragonal phases by modifying the coefficient of the linear term of  $I_1$ . The critical temperature, controlling the evolution of this leading term in  $F$ , exhibits a grain size dependence. This critical temperature is negative for  $\varphi_g < \varphi_t$ , quenching the tetragonal phase at all temperatures. On the other hand, when  $\varphi_g > \varphi_t$ , this critical temperature becomes positive and the phase transition may occur.

Thus, the behavior of the tetragonal to monoclinic phase transition in nanometric  $\text{ZrO}_2$  can be effectively predicted within the same framework already developed for the more common micrometric phase. No additional primary order parameters are necessary to explain the experimental observations. The grain size, responsible for the observed uniaxial strain related to the surface tension, simply induces a shift of the frontier between the stability domains of the monoclinic and tetragonal phases in the  $(I_1, I_2)$  phase diagram [21].

Therefore, the key parameter controlling this phase transformation is not the annealing time but the crystal size. This mechanism of primary order parameter being altered by the particle size can possibly be extended to other technologically relevant oxide [25] based systems where a structural change is expected when the particle size is reduced.

We would like to acknowledge Thomas Hansen in ILL for his help during data collection, Francine Laher-

Lacour of Ecole Centrale Paris for her valuable advice during sample synthesis, Jan Kusinski of Academy of Mining in Krakow for the TEM pictures, Philippe Daniel of University of Le Mans for collecting Raman spectra, and Jocelyne Maquet of Pierre et Marie Curie University in Paris for the NMR spectra.

\*Electronic address: baldinozzi@spms.ecp.fr

†Electronic address: david.simeone@cea.fr

- [1] T. Riste, E.J. Samuelsen, K. Otnes, and J Feder, *Structural Phase Transition and Soft Modes* (Universitetsforlaget Oslo, Oslo, Norway, 1998).
- [2] E. Kisi and C. Howard, *Key Eng. Mater.* **153-154**, 1 (1998).
- [3] R. Patil and E. Subbarao, *Acta Crystallogr. Sect. A* **26**, 535 (1970).
- [4] T. Mitsushashi, Y. Fujiki, M. Tsukokia, and N. Tsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **30**, 1206 (1971).
- [5] A. Hueur and M. Rühle, *Acta Metall.* **12**, 2101 (1985).
- [6] R. Garvie, *J. Phys. Chem.* **69**, 1238 (1965).
- [7] B. Bondars, G. A. Heidemanne, J. Grabis, K. Laschke, H. Boysen, J. Schneider, and F. Frey, *J. Mater. Sci.* **30**, 1621 (1995).
- [8] E. Djurado, P. Bouvier, and G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* **149**, 399 (2000).
- [9] J. McHale, A. Auroux, A. Perrotta, and A. Navrotsky, *Science* **277**, 788 (1987).
- [10] J. Nuth, *Nature (London)* **329**, 589 (1987).
- [11] R. Garvie, *J. Phys. Chem.* **82**, 218 (1978).
- [12] T. Mitsushashi, M. Ichihara, and U. Taksuke, *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 97-101 (1974).
- [13] E. Morgan, *Commun. Am. Ceram. Soc.* **67**, 204 (1984).
- [14] J. Livage, K. Doi, and C. Maziere, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 549 (1968).
- [15] R. Srinivasan, R. De Angelis, and B. Davis, *J. Mater. Res.* **1**, 583 (1986).
- [16] J. Blakely, *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces* (Pergamon Press, New York, 1973).
- [17] F. Frey, H. Boysen, and T. Vogt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **46**, 724 (1990).
- [18] H. Boysen, F. Frey, and T. Vogt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **47**, 881 (1991).
- [19] R. Srinivasan, L. Rice, and B. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3528 (1990).
- [20] F. Humphreys and M. Hatherly, *Recrystallisation and Related Annealing Phenomena* (Pergamon Press, New York, 1996).
- [21] D. Simeone, G. Baldinozzi, D. Gosset, M. Dutheil, A. Bulou, and T. Hansen, *Phys. Rev. B* **67**, 064111 (2003).
- [22] K. Negita and H. Takao, *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 1325 (1989).
- [23] P. Toledano and V. Dimitriev, *Reconstructive Phase Transitions* (World Scientific, Singapore, 1996).
- [24] R. Cohen, M. Mehl, and L. Boyer, *Physica (Amsterdam)* **150B**, 1 (1988).
- [25] H. Zhang and J. Banfield, *J. Mater. Chem.* **8**, 2073 (1998).



# Order–disorder phase transition induced by swift ions in $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ and $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ spinels

D. Simeone<sup>a,\*</sup>, C. Dodane-Thiriet<sup>b</sup>, D. Gosset<sup>a</sup>, P. Daniel<sup>c</sup>, M. Beauvy<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Laboratoire de Métallurgie et d'Etude de l'Endommagement, DEN/DMN/SEM/IM2E, CEA, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette cedex, France*

<sup>b</sup> *Laboratoire des Lois du Comportement du Combustible, DEN/DEC/SESC, CEA, CEA Cadarache, F-13108 St Paul Lez Durance, France*

<sup>c</sup> *Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, UPRES A CNRS 6087, F-72085, Le Mans cedex, France*

Received 16 August 2001; accepted 12 November 2001

## Abstract

Grazing X-ray diffraction was used to study in details the behaviour of two spinels,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  irradiated by swift ions. Such an irradiation allows to have an important irradiated depth and then accurate diffraction diagrams. Rietveld refinement done on these diagrams clearly show an order–disorder transition due to a melting of cations under irradiation in these two spinels. More especially, these results clearly exhibit that no new phase is created under irradiation in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Raman spectroscopy, sensitive to the crystallographic space group, seems to confirm this analysis. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

A possible way to decrease the quantity of minor actinides such as neptunium, americium and curium produced in nuclear plants, is to break down these heavy nuclei under neutron bombardment. To transmute these nuclei, one needs to insert these elements in a matrix that stays stable under neutron irradiation.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  is a potential material for matrix. Many studies clearly show that such matrices are resistant under neutron irradiation [1].

The crystal spinel structure (noted  $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) consists of a cubic cell that belongs to the space group  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ . This cubic cell contains a close packed array of 32 oxygen atoms with cations in tetrahedral and octahedral interstices. In the normal spinel structure, 8 tetrahedral sites (out of 64 in a unit cell) are occupied by divalent cations,

whereas 16 octahedral sites (out of 32 in a unit cell) are occupied by trivalent cations.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  is the more common of the spinel structural family. Their natural minerals and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  minerals too have the normal structure in which  $\text{Mg}^{2+}$  (or  $\text{Zn}^{2+}$ ) ions are located at tetrahedral sites (8a in Wyckoff notation, point symmetry  $\bar{4}3\text{m}$ ),  $\text{Al}^{3+}$  ions at octahedral sites (16d in Wyckoff notation point symmetry  $\bar{3}\text{m}$ ) and  $\text{O}^{2-}$  ions at positions ( $u, u, u$ ) (32e in Wyckoff notation point symmetry  $3\text{m}$ ) [2]. However, in synthetic spinels, a disordered distribution of cations among these polyhedra exists systematically. This cation disorder is quantified in terms of an inversion parameter that specifies the fraction of trivalent aluminium ions that occupy tetrahedral sites.

Among this family,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  has been extensively analysed. Many authors studied its structural modifications under neutron irradiation [1], low energetic ions [3] and heavy energetic ions [4]. Although some dislocation loops appear during neutron irradiation in single crystals, there is no clear evidence of the apparition of extended defects such as dislocation networks likely to induce an important swelling [5]. This matrix does not

\* Corresponding author. Tel.: +33-1 69 08 29 20; fax: +33-1 69 08 90 82.

E-mail address: david.simeone@cea.fr (D. Simeone).

seem to be affected by radiation damage until important displacement per atoms (dpa) values.

Under 400 keV Xe irradiation at cryogenic temperatures, some authors observed an amorphisation of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  at an high fluence [6]. Based on an analysis of intensity spots of TEM diffraction patterns, some authors claim that  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  reaches a new metastable state under ion irradiation [7,8] before amorphisation. However, these results disagree with previous Rietveld refinements on neutron diffraction diagrams made on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  single crystal irradiated under high neutron fluxes [9].

Until now, no clear theoretical works [10,11] have neither been able to explain nor to predict the behaviour of insulators under irradiation. Some attempts were done to quantify colour centres (point defects) created by irradiation. However, no clear links exist between these defects and a macroscopic functional, analogous to the partition function at equilibrium, describing the evolution, for instance amorphisation, of these materials under irradiation. The first step to discuss the existence of such a functional far from equilibrium is to obtain clear and available information on the behaviour of various insulators under irradiation. Among these,  $\text{ZrO}_2$  has been extensively studied. This material undergoes under irradiation a displacive phase transformation that could be described in the same theoretical framework as the behaviour of spinels.

To obtain accurate information on the behaviour of spinels under irradiation (modification of the space group during irradiation),  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , were irradiated by swift Kr ions at room temperature and analysed using X-ray diffraction technique.

Since the X-ray atomic form factors associated to Mg and Al atoms are similar, extinction of diffraction lines may occur; which would lead to a false determination of the space group of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  obtained by the analysis of X-ray diffraction diagrams. Moreover, a mixing coefficient of the two species Mg and Al would be hardly obtained. In  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , Zn and Al atoms have different atomic form factors and these drawbacks cannot occur.

To validate the crystallographic structure obtained by the Rietveld analysis of the X-ray diffraction diagrams on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , the Raman spectroscopy was used. All these results lead us to propose a mechanism to explain the transformation of the spinels under irradiation.

## 2. Experimental procedure

### 2.1. Sample preparation

#### 2.1.1. $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ preparation

A ZnO powder with a purity of 99.99% and a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder with a purity of 99%, were blended and calci-

nated 1 h at 1473 K to obtain an  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  powder. This compacted powder was sintered 8 h at 1673 K under atmospheric pressure. These pellets were cut to obtain discs (with a diameter of 12 mm and a thickness of 1 mm) with a density equal to 67% of the theoretical density ( $4.58 \text{ g cm}^{-3}$ ). The grain size measured by scanning electronic microscopy (SEM) was about 0.4  $\mu\text{m}$ . The grain distribution was isotropic. Samples were polished (specular) to collect accurate X-ray diffraction diagrams.

#### 2.1.2. $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ preparation

$\text{MgAl}_2\text{O}_4$  powder produced by the Baikowsky company contains 4 ppm (a.w.) of Na, 77 ppm of K (a.w.), 11 ppm (a.w.) of Fe, 10 ppm (a.w.) of Si and 2 ppm (a.w.) of Ca impurities. Moreover, 1.2% (a.w.) of MgO and 0.3% (a.w.) of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  remain free in this powder. A sample of this powder was sintered one hour at 1923 K under  $\text{H}_2$  with  $\text{H}_2\text{O}$  (2% vol.) atmosphere after pressing (300 MPa). This sintering process permits to obtain high density pellets (98% of the theoretical density, i.e.  $3.51 \text{ g cm}^{-3}$ ). These pellets were cut to obtain discs (with a diameter of 8 mm and a thickness of 2 mm). The grain size measured by SEM was about 3  $\mu\text{m}$ . The grain distribution was isotropic. Samples were polished (specular) to collect accurate X-ray diffraction diagrams.

### 2.2. X-ray diffraction

To study the crystallographic evolution of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  samples irradiated by Kr ions, X-ray diffraction was used. An INEL diffraction set-up was used to perform the small incidence X-ray experiments with the main following characteristics [12]:

- fine (3 mm  $\times$  30  $\mu\text{m}$ ) parallel monochromatic X-ray beam (CuK $\alpha$ 1 selected with a flat Ge(111) monochromator),
- accurate positioning of the sample on a rotating holder mounted on a goniometer head (residual precession  $< \pm 0.02^\circ$ , height  $\pm 1 \mu\text{m}$ , incidence angle  $\pm 0.02^\circ$ ),
- angular calibration of the curved position sensitive detector (8192 channels for  $120^\circ$ , i.e.  $0.015^\circ/\text{channel}$ ) with a  $\text{Y}_2\text{O}_3$  standard (cubic,  $a = 10.015 \text{ \AA}$ , i.e. 62 diffraction lines in the range  $20\text{--}120^\circ 2\theta$ ),
- yield correction for the recorded spectrum with a ZnS fluorescent sample.

Fig. 1 presents the evolution of the X-ray penetration depth, in which 90% of X-ray are diffracted, as a function of the incident angle in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .

### 2.3. Raman spectrometry

The Raman spectra of irradiated samples were recorded in a back-scattering configuration, under mi-

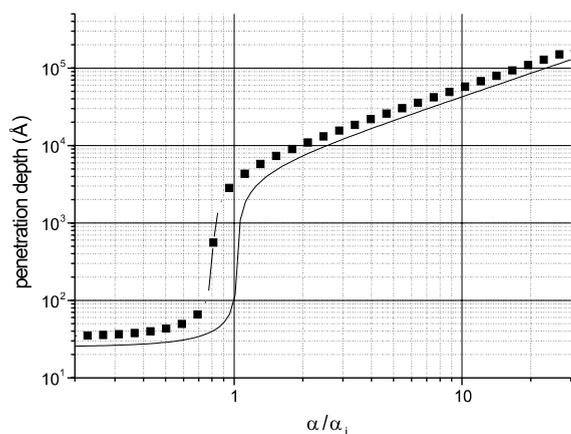


Fig. 1. Evolution of the penetration depth of X-rays for MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (—) and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (■) as a function of the incidence angle in grazing X-ray diffraction. This calculation was done for CuK $\alpha$ 1 radiation. The density and critical angle of MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels were respectively 3.51 g cm<sup>-3</sup>, 3.07 g cm<sup>-3</sup>, 0.27° and 0.25°.

roscope, by using a T64000 Jobin-Yvon ISA multi-channel Raman spectrometer with a CCD detector. A confocal hole coupled with the microscope was adjusted to its minimum value in order to enhance the signal coming from the irradiated surface. The 514.5 and 488 nm excitation laser lines used (coherent argon-krypton ion laser) were tested together on the samples, in order to avoid the luminescence signal due to impurities. A laser beam power that does not exceed an approximate level of 20 mW was chosen. It was checked that the laser beam light did not damage the surface of the samples.

#### 2.4. Samples irradiations

Two kinds of irradiation were performed on MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> polycrystalline samples at the

GANIL facility. The interest of using high energetic ions to irradiate spinels can be summarised in two distinct points:

(1) Having a large, uniformly irradiated volume (with a thickness of about 20  $\mu$ m: see Fig. 2). The good quality of the collected X-ray diffraction diagrams on these samples allow us to use the Rietveld method to determine accurately the phase modifications induced by irradiation.

(2) Probing only the volume damaged in the constant electronic stopping power range (11 and 14 keV nm<sup>-1</sup> for MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and 9 keV nm<sup>-1</sup> for ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). It will then be possible to analyse the new phase only due to inelastic collisions, and to compare it with the phase produced by displacement cascades [8,9].

For these reasons, different MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels were irradiated by Kr<sup>32+</sup> ions with a kinetic energy of 765 and 412 MeV to a fluence of 10<sup>14</sup> ions cm<sup>-2</sup>, and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels were irradiated by Kr<sup>32+</sup> ions with a kinetic energy of 765 MeV to a fluence of 10<sup>14</sup> ions cm<sup>-2</sup>. The program SRIM2000 was used to calculate the inelastic energy loss and dpa profiles in the two spinels as a function of the penetration depth of Kr ions in the matrix (cf. Fig. 2(a) and (b)). For these calculations, the threshold energies were fixed at 30 eV for Mg, Zn and Al atoms and 60 eV for oxygen atoms [1]. The interest of such a calculation is only to clearly define area where the inelastic energy loss predominates. The exact values of the displacement thresholds for different atoms do not play any part in this determination.

### 3. Experimental results

Grazing X-ray diffraction diagrams were analysed by the Rietveld method. The quality of the collected diffraction diagrams allow us to use the Rietveld method to analyse modifications induced in ceramics by

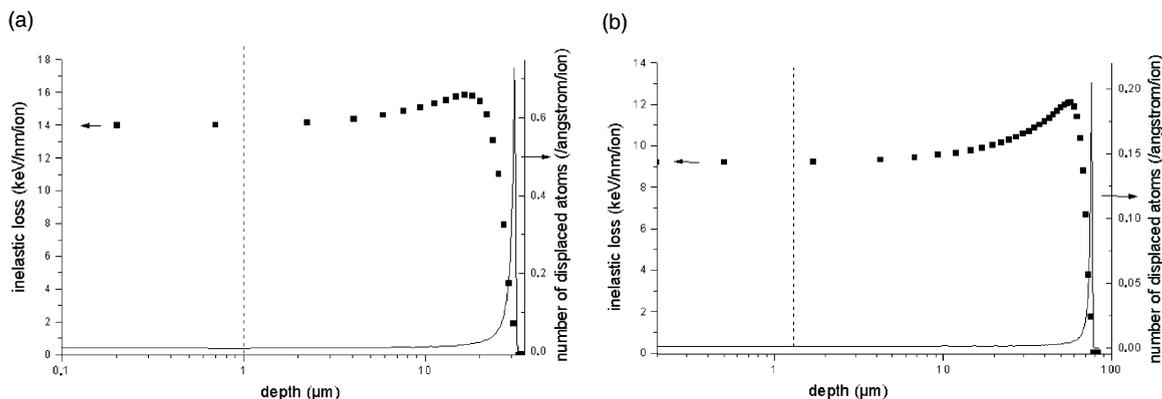


Fig. 2. Profiles of inelastic energy losses (■) and dpa (—) as a function of the penetration depth of Kr ions in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (a) and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (b) samples described in the text. The vertical dash lines define the maximum penetration depth of X-ray for MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1.02  $\mu$ m) and ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1.15  $\mu$ m), i.e., the probed volume.

irradiation, which permits one to compute accurately the different positions of atoms and their sites occupancies. Moreover, information on the global and local strain fields can be obtained by analysing respectively the position and broadening of Bragg peaks [13].

### 3.1. X-ray diffraction

A Rietveld program (XND software [14]) modified to take into account specific errors on Bragg peaks broadening associated to grazing incidence [12], was used to extract these information from CuK $\alpha$ 1 X-ray diffraction diagrams. Table 1 presents the estimators associated to different Rietveld analyses and the number of parameters used in the simulations. Because CuK $\alpha$ 1 radiation was the only radiation used in this study, only isotropic global Debye–Waller factors were used in the Rietveld refinement. The penetration depths of area probed by X-rays were equal to 1.1  $\mu\text{m}$  for ZnAl $_2$ O $_4$  (0.8° for the incident X-ray beam) and 1  $\mu\text{m}$  (0.7°) for MgAl $_2$ O $_4$ .

Rietveld refinement was carried both on irradiated and unirradiated samples on X-ray diffraction diagrams collected under an incident angle of 0.8°. Figs. 3 and 4 present the results of the Rietveld refinements made on unirradiated and irradiated samples. The GofF values of the Rietveld refinement are quite important (Table 1). One fact explains the high value of this estimator. The X-ray diffraction is over collected (i.e. collected over a long time), leading to a low  $R_{\text{exp}}$ . The  $R_{\text{Bragg}}$  is quite good. The accuracy on the atomic positions of all the atoms, especially the  $u$  parameter, is also good because all species in these spinels have similar atomic form factor which do not differ more than a factor 2.

#### 3.1.1. Rietveld analysis on unirradiated and irradiated ZnAl $_2$ O $_4$

The form of the Bragg peaks does not reveal any strain field in the unirradiated and irradiated materials. Moreover, the coherent diffracting domains (CDD) remain roughly equal before and after the irradiation.

Table 1

Estimators used to define the quality of Rietveld refinements and the phases and Wickoff positions of cations and anions used to simulate the experimental X-ray diffraction diagrams

	$R_{\text{wp}}$	$R_{\text{B}}$	GofF	$d_{\text{DW}}$	Crystallographic phase used for the refinement	Number of parameters
MgAl $_2$ O $_4$ unirradiated	9.44	3.06	1.67	1.32	Fd $\bar{3}$ m	14
MgAl $_2$ O $_4$ irradiated	4.66 collected 6 days	4.27	3.46	1.85	Fm $\bar{3}$ m	13
ZnAl $_2$ O $_4$ unirradiated	8.94	4.28	2.94	1.86	Fd $\bar{3}$ m	11
ZnAl $_2$ O $_4$ irradiated	6.17	3.28	2.17	1.77	Fd $\bar{3}$ m	12

The GofF values are important because diffraction X-ray diagrams are always over-collected. Moreover, the important value of GofF for irradiated ZnAl $_2$ O $_4$  spinel is due to a rough simulation of Bragg peaks broadening, as shown by the Hall Williamson plots. The Bragg estimator characterising the expected space group in the Rietveld refinement agrees quite well for all samples. The Durbin Watson estimator ( $d_{\text{DW}}$ ) describing correlation between Bragg peaks is correct.

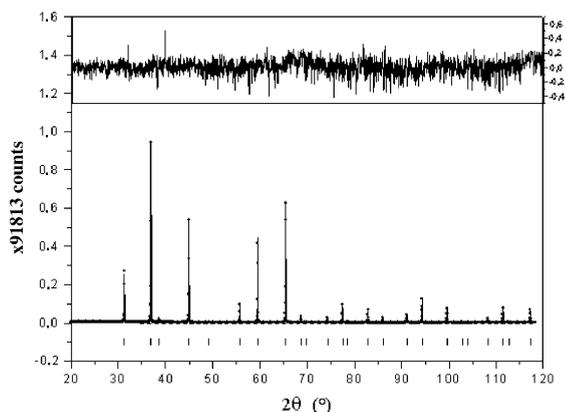


Fig. 3. Rietveld refinement on an unirradiated ZnAl $_2$ O $_4$  sample, black lozenges: experimental X-ray diffraction diagram, black curve: simulated X-ray diagram, black triangles: simulated background, bars: Bragg angles associated to the phase, black curve on the top of the graph: fractional difference  $(y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})/y_{\text{exp}}$  in each point divided by the standard deviation.

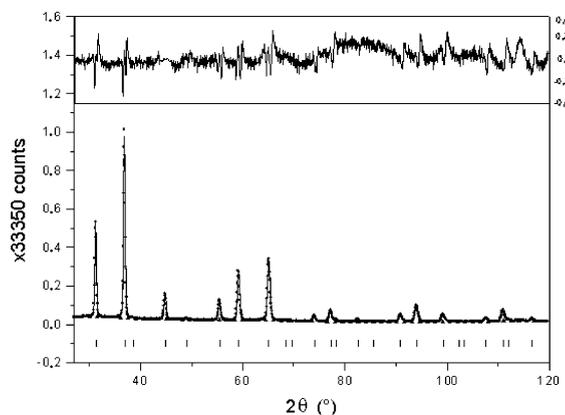


Fig. 4. Rietveld refinement on an irradiated ZnAl $_2$ O $_4$  sample.

Table 2

Evolution of the unit cell parameter ( $a$ ), atomic position of oxygen anion ( $u$ ), isotropic Debye–Waller factors ( $B_{\text{iso}}$ ), occupation of different tetrahedral and octahedral sites, and sizes of CDD ( $\beta$ ) and slopes ( $\eta$ ) of the Hall Williamson plot

	$a$ (nm)	$u$ (origin in $\bar{3}m$ )	$B_{\text{iso}}$ (nm <sup>2</sup> )	Occupations	$\beta$ ( $\mu\text{m}$ )	$\eta$
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> unirradiated	0.80676(4)	0.26159(9)	0.0080(3)	Mg <sub>T</sub> = 0.756(6) Al <sub>T</sub> = 0.242(6) Mg <sub>O</sub> = 0.123(2) Al <sub>O</sub> = 1.839(2)	0.5	0
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> irradiated	0.40304(6)	0.5(fixed)	$B_{\text{O}}$ = 0.018(6) $B_{\text{SP}}$ = 0.013(6)	O = 0.983(4) SP <sub>T</sub> = 0.158(2) SP <sub>O</sub> = 0.619(2)	0.8	0.012
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> unirradiated	0.80847(8)	0.2634(1)	0.0155(2)	Zn <sub>T</sub> = 0.920(1) Al <sub>T</sub> = 0.078(1) Zn <sub>O</sub> = 0.078(1) Al <sub>O</sub> = 1.920(1)	0.06	0
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> irradiated	0.80952(3)	0.2605(1)	0.0132(2)	Zn <sub>T</sub> = 0.585(1) Al <sub>T</sub> = 0.408(1) Zn <sub>O</sub> = 0.408(1) Al <sub>O</sub> = 1.585(3)	0.12	0

SP abbreviation is for the Al–Mg fictitious atom defined in the text. For ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $\beta$  are similar showing no clear evolution of CDD with irradiation. For the irradiated MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel, a clear strain field (non-null  $\eta$  value) appears during irradiation without any change of CDD.

Table 2 presents the evolution of the parameter  $u$  and the sites occupation of Zn and Al cations in octahedral and tetrahedral positions. The inversion parameter obtained by the Rietveld analysis on unirradiated samples is equal to 0.078. An NMR study on the same powders before irradiation exhibits an inversion parameter of 0.084 and then confirms the value obtained by the Rietveld refinement. Moreover, the lattice parameter (0.80847 nm) and the oxygen atomic position agree with previous empirical works linking the lattice parameter with the inversion parameter in these spinels [2]. The oxygen parameter  $u$  agrees with previous results [2] on annealed ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels.

The X-ray diffraction diagrams of unirradiated and irradiated samples differ only on the intensities and positions of Bragg peaks. This variation of intensity does not decrease as a function of the diffraction angle and then cannot be explained only by an increasing of Debye–Waller factors. The only way to explain such variations of intensity is to modify the occupation sites of Zn and Al on cations sites. Rietveld refinements with variable occupation sites on tetrahedron and octahedron were carried on and results are presented in Table 2. These refinements exhibit an important increase of the inversion parameter (0.40) in probed irradiated area.

From these refinements, it is clear that an order–disorder transition occurs (drastic modifications of the inversion parameter) during irradiation. The driving force of this transition is induced by the energy deposited by electronic collisions without any further change of the crystallography of this material.

### 3.1.2. Rietveld analysis on unirradiated and irradiated MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

A Rietveld refinement was done on the unirradiated MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sample. Tables 1 and 2 present the results and estimators of this refinement. Both GofF and  $R_{\text{Bragg}}$  are acceptable values. The comparison between experimental and calculated X-ray diagrams is plotted on Fig. 5.

The analysis of the integral broadening exhibits no strain field and large CDD (in agreement with the grain size). The analysis of the sites occupancy shows that the elaborated spinel is not stoichiometric (Mg/Al < 0.5). Therefore no comparison of the lattice parameter  $a$

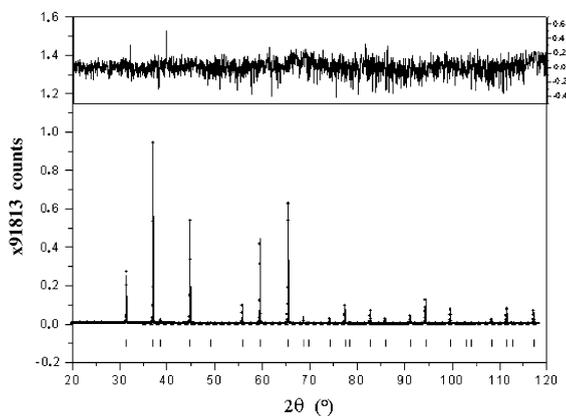


Fig. 5. Rietveld refinement on an unirradiated MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sample.

(0.80677(3) nm), the inversion parameter and the oxygen reduced position  $u$  can be done because no data exist on non-stoichiometric  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinels [15].

After irradiation, X-ray diffraction diagrams appear very different from the unirradiated ones which define the spinel. On the samples irradiated by 765 and 412 MeV Kr ions, bumps (near  $35^\circ$  and  $62^\circ$ ) clearly appear (Fig. 6). These are associated to an significant amorphisation of the spinel, in agreement with previous results [4]. Because of this increase of the background, only samples irradiated by 412 MeV Kr ions were analysed by the Rietveld method. However, X-ray diffraction diagrams of samples irradiated at the two energies exhibit similar features and Bragg peaks. In addition, irradiation induces the disappearance of the peak at  $38^\circ$  in both samples.

Irradiation by 400 keV Xe ions at cryogenic temperature [7], neutrons [9], and swift heavy ions exhibit same diffraction diagrams [16]. From these results, some authors claim the apparition of a new phase under irradiation for this spinel [7,8]. They suppose that the new phase can be described by the  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  space group. Following these authors [8], a simulation of the X-ray diffraction diagrams with Mg and Al cations in 4a positions and anions in 4b positions of the  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  space group leads to a non-null peak near  $38^\circ$  (corresponding to the (222) reflection of the  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  group) which does not appear in the experimental X-ray diffraction diagram (Fig. 6). This space group with such Wickoff positions for atoms cannot correctly explain the X-ray diffraction patterns observed on the irradiated  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel.

The atomic structure factors of Mg and Al atoms are quite similar, and it is not easy to distinguish between these two species by analysing only MET and X-ray diffraction diagrams. Based on the analysis of neutron diffraction diagrams on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  single crystal irradi-

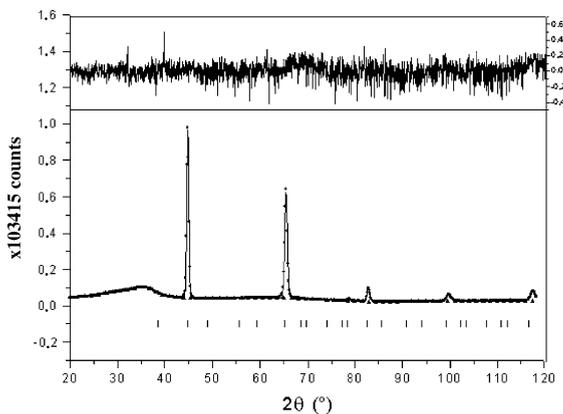


Fig. 6. Rietveld refinement on an irradiated  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  sample.

ated by neutrons at high fluences [9] and by analogy to the results presented above on  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ , we suppose that the irradiation by swift heavy ions leads to a random distribution of Mg and Al cations in this spinel. The best way to fit experimental Rietveld diagrams is to use the  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  space group and to modify the occupation sites of Al and Mg atoms in 8a and 16d Wickoff positions. Because experimental diagrams possess few peaks and many parameters are needed to describe Bragg peaks (Table 1), Rietveld refinements cannot converge using such a space group.

To take this point into account in the description of this irradiated spinel, a fictitious atom, called SP, has been created. The atomic structure factor of this fictitious SP atom, describing a random occupation of cations sites in this spinel, is an average between Mg (0.33 atomic fraction) and Al (0.66 atomic fraction) atomic structure factors. Fig. 7 presents the atomic structure factors of Mg, Al and of the fictitious SP atom. The random distribution of Al and Mg cations on Wickoff sites of this spinel, induced by irradiation, is then equivalent to the apparition of the SP atoms in 8a and 16d sites in the  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  space group. This distribution modifies the crystallographic space group from  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  to  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (Figs. 8 and 9), and leads to a reduction by two of the unit cell parameter. In our Rietveld refinements, experimental X-ray diffraction diagrams were then fitted in the  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  space group with SP atoms in 4a and 8c Wickoff positions (the 8c sites were empty in [8]). No peak appears near  $38^\circ$  on the simulated X-ray diagram, in agreement with experiments (Fig. 6). The important value of the GofF is due to the very low value of  $R_{\text{exp}}$  (data over collected) as it is the case for  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ .  $R_{\text{Bragg}}$

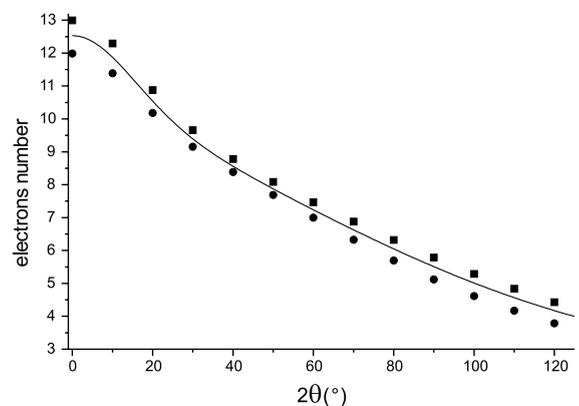


Fig. 7. Atomic form factor associated to a fictitious atom composed of Al and Mg atoms. The form of this atomic form factor lies between Al form factor (●) and Mg form factor (■). This atomic form factor ( $0.66f_{\text{Al}} + 0.33f_{\text{Mg}}$ ) was fitted by the classical equation  $f = a_0 + \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i \times (\frac{\sin(\theta)}{\lambda})^2)$ . The quality of the fit is given by  $\chi^2 = 3 \times 10^{-4}$  and  $1 - \rho^2 = 10^{-6}$ .

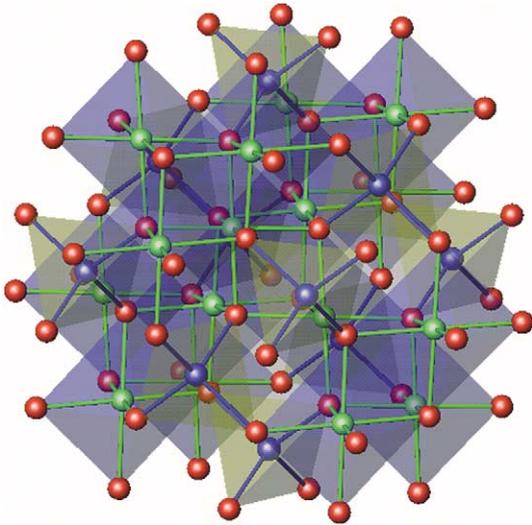


Fig. 8. Cell of the unirradiated  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel. Al (green) Mg (blue) and O (red) atoms are plotted. The different tetrahedra (yellow) and octahedra (blue) are drawn. The unit cell parameters and atomic positions used are results from the above Rietveld refinement. In this figure, all sites are occupied.

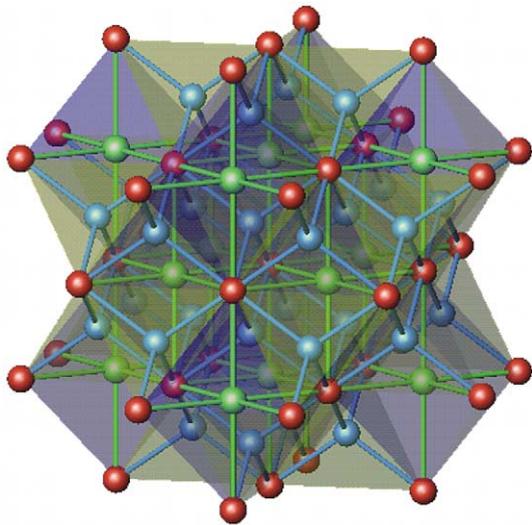


Fig. 9. Cell of the irradiated  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel. The SP atom at the centre of each octahedron is drawn in green and SP atoms at the centre of tetrahedron are drawn in blue. The unit cell parameters and atomic position used are results from the above Rietveld refinement. In this figure, all sites are occupied.

is quite correct. Fig. 9 presents atomic polyhedra in the irradiated  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel obtained by Rietveld refinement.

From this analysis, it seems that the irradiation of spinels by neutrons or ions (swift heavy ions and low energetic ions at cryogenic temperature) leads only to an

order–disorder phase transition mixing of the A and B cations in  $\text{AB}_2\text{X}_4$  spinels. In the case of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , an extinction appears as in KCl due to similarities between atomic form factors of these ions, leading to a division by two of the unit cell. Therefore, such a description is purely due to the technique used to investigate the evolution of the material and does not have any physical signification: the same effect is observed with X-ray and TEM diffraction over a large range of the inversion parameter around  $2/3$  and not with neutron diffraction [2]. In fact, neutron form factors for Mg and Al are quite different and such an accidental extinction does not appear in these diffraction diagrams.

Moreover, the bond lengths calculated from Rietveld refinement for tetrahedra and octahedra on the irradiated  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel are equal to 0.1745 and 0.2015 nm respectively, whereas their values are 0.1908 and 0.1928 nm for the unirradiated samples. These results are consistent with results obtained on  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ : in the latter, increasing the inversion parameter leads to the increasing of the octahedral bond length (from 0.1919 to 0.1942 nm) and a decreasing of the tetrahedral bond length (from 0.1938 to 0.1901 nm).

Irradiated at similar stopping powers ( $14 \text{ keV nm}^{-1}$  for  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  and  $9 \text{ keV nm}^{-1}$  for  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), Rietveld refinements clearly show that the inversion of Mg cations is more important than that of Zn. This fact can be easily explained comparing the empirical site preference energies of both spinels [17].

For  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , a clear shift of the unit cell parameter is observed on the irradiated sample. This shift cannot be explained by the important increasing of the Mg cation disordering. Moreover, the Hall Williamson plot of the peaks broadening (Table 2) exhibits a local strain field in the irradiated sample. All these facts can be understood. The amorphous tracks produced during irradiation (cf. Fig. 6) compress the crystalline area inducing macroscopic and microscopic strain fields in the samples.

### 3.2. Raman spectroscopy

Using the group theory [18], it is possible to define the number of peaks expected on Raman spectra both for the unirradiated and the irradiated samples. For the  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  space group, the reducible representation at zone centre of the unirradiated sample is (using the rhomboedrical unit cell):

$$\Gamma = 3F_{2g} \oplus A_{1g} \oplus E_g \oplus F_{1g} \oplus 4F_{1u} \oplus 2F_{2u} \oplus 2E_u \oplus 2A_{2u}.$$

Table 3 shows the evolution of Raman peaks on unirradiated and irradiated samples. The Raman spectra of the unirradiated samples are similar to that already observed on synthetic Raman spectra [19,20]. In agreement with Rietveld refinements, a peak located at

Table 3  
Comparison of Raman peaks measured on unirradiated and irradiated  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  samples

IR	$F_{2g}$	$E_g$	$F_{2g}$	$F_{2g}$	$A_{1g}$	
Peaks positions ( $\text{cm}^{-1}$ ) [19]	311	410	492	671	772	
<i>Unirradiated sample</i>						
Peaks positions ( $\text{cm}^{-1}$ )	306.9(1)	406.0(1)	–	670.0(2)	723.0(7)	766.0(2)
peaks width ( $\text{cm}^{-1}$ )	17(1)	27(1)	–	21.7(5)	12.5(2)	15.7(4)
integrated intensities (cps)	2.8(1)	37.0(2)	–	6.3(2)	1.2(1)	9.0(1)
<i>Irradiated sample</i>						
peaks positions ( $\text{cm}^{-1}$ )	306(1)	407.0(2)	477(1)	672.3(7)	721(2)	767.3(4)
peaks width ( $\text{cm}^{-1}$ )	4.8(2)	41.39	85(7)	21.9(3)	50.6(6)	15.0(1)
integrated intensities (cps)	0.4(1)	43.9(8)	30.8(2)	5.6(8)	10.0(1)	5.0(3)

The Raman peaks of both Raman spectra were fitted by Lorentzian curves. The values of  $\chi^2$  were equal to  $4 \times 10^{-4}$  and  $12 \times 10^{-4}$  for unirradiated and irradiated samples.

$727 \text{ cm}^{-1}$ , associated to the stretching of Al–O tetrahedra [20], is observed on the Raman spectra.

For the crystallographic structure proposed by some authors [8], similar calculations give

$$\Gamma = 2F_{1u}.$$

No Raman peaks should appear if the structure proposed was correct. This is clearly not the case (Fig. 10).

Raman spectra were collected on unirradiated and irradiated  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  samples. On the irradiated sample, an unusual background is observed both on the Stokes and anti-Stokes spectra. The amorphisation of the spinel and/or the existence of colour centres induced by irradiation seem to be responsible of this background. These defects fill the band gap and the laser light excites not only vibrational states but also some electronic vibrations associated to these defects.

Fig. 10 presents a comparison of Raman spectra between the unirradiated (a) and irradiated (corrected

of the background) (b)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  samples. On the initial spectra (a), measured Raman peaks agree with previous analyses [19,20]. The peak at  $723 \text{ cm}^{-1}$  is assigned to an Al–O stretching vibration of  $\text{AlO}_4$  tetrahedra [20]. This implies that some Al ions are in tetrahedral sites in agreement with Rietveld refinements on the unirradiated samples (Table 2). On the irradiated samples (b), a large broadening of the intense 407 and  $721 \text{ cm}^{-1}$  peaks occurs. This broadening is associated to the bending ( $407 \text{ cm}^{-1}$ ) and the stretching of  $\text{AlO}_4$  tetrahedra in agreement with an increase of the inversion parameter in the spinel during the irradiation. The extra peak at  $477 \text{ cm}^{-1}$  cannot be assigned to Raman or infrared frequencies of the unirradiated spinel due to defects [19]. Based on the measures of phonon density of states (PDOS) in MgO [21], this extra peak may be linked to the PDOS of amorphous  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  detected in the irradiated spinel by X-ray diffraction (Fig. 6).

In order to confirm this point, we try to calculate Raman, infrared frequencies and PDOS in the rigid ion model, but numerous interatomic potentials proposed [22,23] were not able to correctly phonon dispersion curves and the PDOS in the  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel.

#### 4. Discussion

From these results the following points clearly appear:

(1) First, irradiation by swift heavy ions on  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  leads to X-ray diffraction diagrams comparable to MET diffraction diagrams obtained by irradiation of low energetic ions at cryogenic temperatures.

(2) Secondly, experiments done with swift ions on  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  show that an order–disorder transition occurs during irradiation.

(3) Moreover, we have shown that an order–disorder transition without any modification of the space group occurs in  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  as in  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  during irradiation.

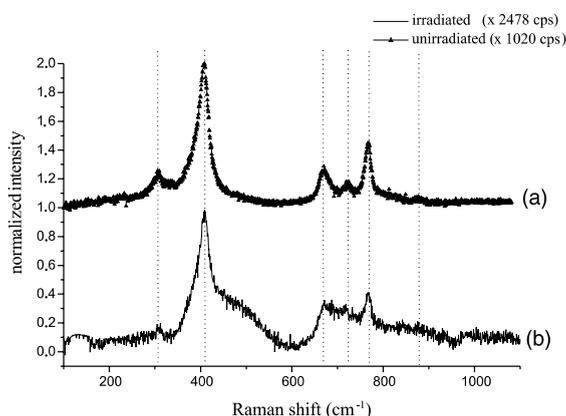


Fig. 10. Comparison of the Raman spectra collected on unirradiated (curve a) and irradiated (curve b)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinels.

Following O'Neill and Dollase [2], it is possible in the mean field theory to describe the evolution of spinels as a function of temperature. This evolution shows a modification of the inversion parameter, i.e. the mixing of cations on sites 8a and 16d of the  $Fd\bar{3}m$  space group. To describe this evolution, it is possible to compute a free energy as a function of an order parameter  $\eta$ , a linear function of the inversion parameter.

Taking into account only the configurational entropy due to substitution of cations, and describing the internal energy in term of long range electrostatic potential (Madelung constant) and short range pair potentials (Born Mayer potentials), the Gibbs energy of the spinel can be described as a function of the order parameter. Carpenter and Salje [24–26] expressed the Gibbs energy as a polynomial of the order parameter in the Landau framework. This Gibbs potential can be written as

$$G \propto -h\eta + \frac{a}{2}(T - T_C)\eta^2 + \frac{1}{6}c\eta^6,$$

where  $h$ ,  $a$ ,  $T_C$  and  $c$  are phenomenological coefficients. Numerical values for these coefficients exist for  $MgAl_2O_4$  [15] or can be obtained from data for  $ZnAl_2O_4$  [2].

The first term in  $G$  strictly forbidden in the Landau phase transition is used to describe the extra energy cost associated to the  $AlO_4$  formation. This term is responsible for the removal of the critical temperature leading to the so-called non-convergent order–disorder transition in spinels.

As mentioned above, analysing formally the behaviour of spinels under irradiation, i.e. the order–disorder transition, is analogous to analyse the behaviour of the displacive phase transition induced by irradiation of  $ZrO_2$  by swift and low ions [27]. The analysis of the  $ZrO_2$  phase transition is roughly understood. The ejection of electrons in the swift ion path or during displacement cascades leads to a modification of the ionic dielectric constant of the material, i.e. a coupling between expelled delta electrons and ions forming the skeleton of the target. This induces fluctuations of the ionic polarisation and a displacement of the order parameter (in the case of  $ZrO_2$ , this order parameter is related to a shift of the oxygen atoms in the cell). A similar mechanism can explain the order–disorder transition in spinels, replacing the oxygen shift by the inversion parameter in the Landau Ginzburg kinetic equation [27].

## 5. Conclusion

The aim of this work was to study the behaviour of some spinels under irradiation using X-ray diffraction. Moreover, Raman spectroscopy is used to confirm results obtained by the Rietveld refinement made on X-ray diffraction diagrams. To carry on this analysis,  $MgAl_2O_4$

and  $ZnAl_2O_4$  samples were irradiated by high energetic ions. The bombardment of  $MgAl_2O_4$  and  $ZnAl_2O_4$  spinels by swift ions allows to probe an important volume by X-rays and then to obtain accurate information especially on the space group of the irradiated samples. The analysis of Rietveld refinement on these two spinels clearly shows an order–disorder transition under irradiation without any modification of their space group. Such a transition has already been observed at equilibrium at high temperature. Nevertheless, the order parameter (i.e. the inversion parameter) reaches more important values under irradiation. These insulating materials, with a band gap of about 9 and 4 eV exhibit a behaviour similar to  $ZrO_2$ , an other insulator with a band gap of about 6 eV: they present either an order–disorder transition or a displacive transition which can be described in the Landau theory framework, the transition being initiated either by irradiation by low energetic or swift ions or observed at equilibrium at high temperature. Works are in progress in our laboratory to develop a possible model including irradiation effects in this class of materials.

## Acknowledgements

We acknowledge Dr N. Pellerin (CRMHT-CNRS, Orleans) for RMN measures on  $MgAl_2O_4$  and  $ZnAl_2O_4$  spinels.

## References

- [1] G. Summers, G. White, K. Lee, J. Crawford, *Phys. Rev. B* 21 (6) (1980) 2578.
- [2] H. O'Neill, W. Dollase, *Phys. Chem. Miner.* 20 (1994) 541.
- [3] I. Afanasyev-Charkin, R. Dickerson, D. Cook, B. Benett, V. Gritsyna, K. Sickafus, *J. Nucl. Mater.* 289 (2001) 110.
- [4] S. Zinkle, H.J. Matzke, W. Skuratov, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 540 (1999) 289.
- [5] C. Kinoshita, K. Fukumoto, K. Fukuda, F. Garner, G. Hollenberg, *J. Nucl. Mater.* 219 (1995) 143.
- [6] N. Yu, K. Sickafus, M. Nastasi, *Philos. Mag. Lett.* 70 (1994) 235.
- [7] R. Devanathan, K. Sickafus, N. Yu, M. Natasi, *Philos. Mag. Lett.* 72 (3) (1995) 155.
- [8] M. Ishimaru, I. Afanasyev-Charkin, K. Sickafus, *Appl. Phys. Lett.* 76 (18) (2000) 2556.
- [9] K. Sickafus, A. Larson, N. Yu, G. Hollenberg, F. Garner, R. Bradt, *J. Nucl. Mater.* 219 (1995) 128.
- [10] C. Kinoshita, *J. Nucl. Mater.* 191 (1992) 67.
- [11] A. Seeram, L. Hobbs, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 373 (1995) 359.
- [12] D. Simeone, D. Gosset, J.L. Béchade, CEA-R 5975 report, 2001.
- [13] A. Klug, *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, 1966.
- [14] J.F. Berar, G. Baldinozzi, *CPD Newsletter* 20 (1998) 3.

- [15] S. Redfern, R. Harrison, H. O'Neill, D. Wood, *Am. Mineral.* 84 (1999) 299.
- [16] S. Zinkle, V. Skuratov, *Nucl. Instrum. and Methods* 141 (1998) 737.
- [17] A. Navrotsky, O. Kleppa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29 (1961) 2701.
- [18] D. Rousseau, R. Bauman, S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 253.
- [19] M. O'Horo, A. Frisillo, W. White, *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973) 28.
- [20] H. Cynn, *Phys. Rev. B* 45 (1) (1992) 500.
- [21] H. Bliz, W. Kress, Phonon dispersion relations in insulators, in: *Solid State Science*, vol. 10, Springer, Berlin, 1979.
- [22] S. Mo, W. Ching, *Phys. Rev. B* 54 (23) (1996) 16555.
- [23] R. Mittal, S. Chaplot, N. Choudhury, *Phys Rev B* 64, 94302.
- [24] M. Carpenter, E. Salje, *Am. Mineral.* 79 (1994) 1068.
- [25] M. Carpenter, R. Powell, E. Salje, *Am. Mineral.* 79 (1994) 1053.
- [26] E. Salje, *Phys. Chem. Miner.* 15 (1988) 336.
- [27] D. Simeone, D. Gosset, J.L. Bechade, A. Chevarier, *J. Nucl. Mater.* 300 (2002) 27.