THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Pôle poitevin de recherche pour l'ingénieur en mécanique, matériaux et énergétique - PPRIMME (Poitiers)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

École doctorale : Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique (Poitiers)
Secteur de recherche : Milieux denses, matériaux et composants

Présentée par :
Florian Brenet

Endommagement induit par implantation d'hélium dans la phase MAX Cr_2AlC

Directeur(s) de Thèse :
Thierry Cabioc'h, Marie-France Beaufort

Soutenue le 09 décembre 2021 devant le jury

Jury :

Président	**Jean-François Barbot**	Professeur, Pprime, Université de Poitiers
Rapporteur	**Caroline Bonafos**	Directrice de recherche CNRS, CEMES, Toulouse
Rapporteur	**Clara Grygiel**	Ingénieur-Chercheur CEA, CIMAP, ENSICAEN, Université de Caen
Membre	**Thierry Cabioc'h**	Professeur, Pprime, Université de Poitiers
Membre	**Marie-France Beaufort**	Directrice de recherche CNRS, Pprime, Université de Poitiers
Membre	**Thierry Ouisse**	Professeur, LMGP, Université de Grenoble-Alpes

Pour citer cette thèse :
Florian Brenet. *Endommagement induit par implantation d'hélium dans la phase MAX Cr_2AlC* [En ligne]. Thèse Milieux denses, matériaux et composants. Poitiers : Université de Poitiers, 2021. Disponible sur Internet <http://theses.univ-poitiers.fr>

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGÉNIERIE DES MATÉRIAUX, MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE

DOMAINE DE RECHERCHE : MILIEUX DENSES, MATÉRIAUX ET COMPOSANTS

Présentée par

Florian BRENET

Endommagement induit par implantation d'hélium dans la phase MAX Cr_2AlC

Directeurs de thèse : **Thierry CABIOC'H** et **Marie-France BEAUFORT**

Soutenue le 9 décembre 2021

Devant la Commission d'Examen

JURY

C. GRYGIEL	Ingénieur - Chercheur, CEA CIMAP, Caen	Rapporteur
C. BONAFOS	Directrice de recherche, CEMES Toulouse	Rapporteur
T. OUISSE	Professeur, LMGP, Univ. de Grenoble Alpes	Examinateur
J.-F. BARBOT	Professeur, Institut P', Univ. de Poitiers	Examinateur
T. CABIOC'H	Professeur, Institut P', Univ. de Poitiers	Examinateur
M.-F. BEAUFORT	Directrice de recherche, Institut P', Univ. de Poitiers	Examinateur

Remerciements

Dans un premier temps je souhaite remercier mes directeurs de thèse, Thierry Cabioc'h et Marie-France Beaufort, pour m'avoir encadré durant ces trois années de thèse, pour leur patience, leur confiance et pour tout ce qu'ils ont pu m'apporter.

Je remercie Caroline Bonafos et Clara Grygiel d'avoir accepté de rapporter ma thèse ainsi que Thierry Ouisse, et Jean-François Barbot pour avoir fait partie de mon jury de soutenance.

Je souhaite remercier particulièrement Alain Declémy pour m'avoir initié à la diffraction des rayons X, et plus particulièrement pour m'avoir formé sur les aspects expérimentaux, sans quoi je n'aurais pu poursuivre mes travaux suite à son départ à la retraite. Je souhaite aussi remercier une nouvelle fois Jean-François Barbot pour les nombreuses discussions que nous avons eues autour de mes résultats. Les phases MAX ça marche quand même pas tout à fait comme le SiC !

Je tiens ensuite à remercier Anne-Marie Archambault pour son aide sur la préparation des échantillons et pour les journées que l'on a passé à préparer des lames minces, ainsi que Marc Marteau pour avoir réalisé l'intégralité des implantations présentées dans ce manuscrit. Je remercie aussi Frédéric Pailloux, Hadi Bahsoun, et Dominique Eyidi de m'avoir formé sur les différents microscopes électroniques.

Je souhaite aussi remercier l'ensemble de l'équipe technique sans qui nous ne pourrions tout simplement pas travailler. Plus particulièrement, je souhaite remercier Marie-Noëlle Branlé et Kévin Dessioux qui ont toujours été présents pour nous dépanner informatiquement (même si, en fait Kévin est électricien ! !))

Malgré l'arrivée de la COVID 19, ces trois années ont été des plus agréables, et ce grâce à un certain nombre de personnes (liste non exhaustive). Je remercie grandement Salomé Parent, collègue de bureau et amie de longue date, pour sa bonne humeur (condition nécessaire pour arriver au bout de la rédaction !) ou encore pour les discussions sur nos dernières acquisitions de manga. À son cher et tendre Thomas Bylik, pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir, sur des sujets très sérieux tels que l'environnement, la politique ou encore autour d'affreux dilemmes ("T'as trois portes, derrière la première il y a ..."), ce qui m'amène à remercier Florent Mignerot et Benjamin Bertin qui sont particulièrement friands de ces dilemmes, grâce/à cause d'eux je vois D. Trump sous un autre angle désormais... Ces remerciements ne seraient pas complets sans remercier notre PAM nationale, Valenting Gazagne, expatrié du sud qui s'est perdu dans le "Nord" de la France pour trois ans. Merci pour les heures passées à la salle, grâce à lui j'ai enfin des gros pectoraux à la Broly (Coing, coing). Merci à nos camarades de bureau successif : Romain Gautier, puis Thibaud Choquet et enfin Florent Mignerot. Malgré les changements successifs, l'ambiance est toujours restée excellente dans le bureau. Enfin, merci à l'ensemble des doctorants qui forme l'AESM, et grâce à qui l'ambiance du laboratoire reste des plus agréables.

Pour terminer, je souhaite remercier ma famille, mon père Francis, ma mère Sylvie et mon frère Audric pour leur soutien durant mes longues études (23 ans tout de même !), ainsi que mes amis charentais de longue date : Jeannette, Willou, Minou, Alexis et Alexandre. Enfin, je remercie ma chère et tendre, Camille, qui s'est immiscée dans ma vie au cours de ma thèse, entre deux confinements.

Table des matières

Remerciements **iii**

Introduction Générale **1**

I Contexte de l'étude et état de l'art **5**

1 Les réacteurs à eau pressurisée 5

1.1 Fonctionnement en conditions nominales 5

1.2 Accident de perte de réfrigérant primaire 7

1.3 "Enhanced Accident Tolerant Fuel" 8

2 La phase MAX Cr_2AlC 10

2.1 Les phases MAX 10

2.2 Structure cristallographique 11

2.3 Propriétés 13

3 Comportement de Cr_2AlC - Implantation / irradiation 15

3.1 Implantation ionique 15

3.1.1 Interaction ion - matière 15

3.1.2 Nombre de déplacements par atome 17

3.1.3 Simulations SRIM 18

3.2 Comportement de Cr_2AlC sous faisceau d'ions 18

3.2.1 Irradiation 18

3.2.1.1 Transition ordre - désordre . . . 18
3.2.1.2 Amorphisation . . . 20
3.2.1.3 Effet de la température . . . 22
3.2.2 Implantation d'hélium . . . 22
3.2.2.1 Dans les phases MAX . . . 22
3.2.2.2 Cr_2AlC . . . 24
4 Modélisation de l'endommagement . . . 25
5 Conclusion . . . 30

II Méthodes expérimentales **31**
1 Introduction . . . 31
2 Échantillons étudiés . . . 31
2.1 Monocristaux . . . 31
2.2 Synthèse des films minces . . . 32
3 Mesures de déformation par diffraction des rayons X . . . 33
3.1 Procédure expérimentale . . . 34
3.2 Application aux monocristaux de Cr_2AlC . . . 35
3.3 Courbes de diffraction . . . 37
3.4 Simulation des courbes de diffraction . . . 37
4 Microscopie électronique . . . 39
4.1 Caractéristiques des microscopes . . . 40
4.2 Préparation des échantillons par FIB . . . 40
5 Mesures de résistivité - méthode de Van der Pauw . . . 41

III Synthèse et endommagement des films minces de Cr_2AlC **45**
1 Introduction . . . 45
2 Synthèse de films minces de Cr_2AlC . . . 46
2.1 État de l'art . . . 46
2.2 Résultats et discussions . . . 47
2.2.1 Diffraction des rayons X . . . 47
2.2.2 Microscopie électronique à Balayage . . . 50
2.2.3 Cartographie EBSD . . . 52

2.2.4 Microscopie électronique en transmission . . . 52
2.3 Bilan . . . 53
3 Irradiation des films minces . . . 54
3.1 Irradiation à température ambiante . . . 55
3.1.1 Diffraction des rayons X . . . 55
3.1.2 Mesures de résistivité . . . 57
3.1.3 Discussion . . . 58
3.2 Irradiation à 350°C . . . 63
3.2.1 Diffraction des rayons X . . . 63
3.2.2 Mesure de résistivité . . . 63
3.2.3 Discussion . . . 65
4 Conclusion . . . 67

IV Étude à partir d'un matériau modèle : monocristaux de Cr_2AlC 69

1 Introduction . . . 69
2 Implantation à température ambiante . . . 71
2.1 Diffraction des rayons X . . . 71
2.1.1 Cartes de l'espace réciproque . . . 71
2.1.2 Mesure de déformation par DRX . . . 73
2.2 Microscopie électronique . . . 76
2.2.1 Faible fluence (0,3 dpa) . . . 76
2.2.2 Moyenne fluence (2 dpa) . . . 78
2.2.3 Forte fluence (15 et 30 dpa) . . . 81
2.3 Analyse et discussion des implantations à température ambiante . . . 84
2.3.1 Faibles fluences . . . 84
2.3.1.1 Profil de déformation . . . 84
2.3.1.2 Évolution de la déformation . . . 85
2.3.1.3 Discussion . . . 86
2.3.2 Fortes fluences . . . 88
2.3.2.1 Évolution de la phase γ-Cr_2AlC . . . 88
2.3.2.2 Étude des bulles d'hélium . . . 91

2.3.2.3 Amorphisation de Cr_2AlC 94
3 Effet de la température de recuit 99
3.1 Faible fluence - 0,6 dpa 99
3.2 Moyenne fluence - 2 dpa 101
3.2.1 Diffraction des rayons X 101
3.2.2 Microscopie électronique en transmission 102
3.3 Discussion : Relaxation de la déformation 106
4 Conclusion 108

V Implantation en température des monocristaux de Cr_2AlC 109
1 Introduction 109
2 Implantation à 350°C 110
2.1 Résultats 110
2.2 Discussion 114
2.2.1 Comportement de l'hélium 114
2.2.2 Profils de déformation 114
2.2.3 Évolution de la déformation maximale 116
3 Implantation à 600°C 119
4 Discussion : Effet de la température d'implantation 122
4.1 Évolution de la déformation de surface 122
4.2 Évolution de la déformation maximale 122
4.3 Transition de phase 124
5 Conclusion 126

Conclusion Générale 127

A Implantation ionique - Dispositif expérimental 131

B Diffraction des rayons X 133
1 Rappels théoriques 133
1.1 Loi de Bragg 133
1.2 Conditions de Laue 134
1.3 Construction d'Ewald 135

1.4 Facteur de structure 136
1.5 Facteur de Debye-Waller 137
2 Dispositif expérimental 138
3 Analyse de phase - Affinement Rietveld 139

C Microscopie électronique **141**
1 Microscopie électronique à balayage 141
1.1 Imagerie et analyse chimique 141
1.2 Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) 142
2 Microscopie électronique en transmission (MET) 144
2.1 Principe de fonctionnement d'un MET 144
2.2 Origine du contraste des images 144
2.3 Microscopie électronique haute résolution 146

Bibliographie **148**

Introduction Générale

Depuis le début du XX^{e} siècle, l'activité humaine contribue massivement au réchauffement planétaire, avec une augmentation de la température globale de 1,1°C entre 1850 et 2019 [1]. Conformément aux recommandations du rapport du GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution Climatique) [2] sur le changement climatique, l'Accord de Paris sur le climat a été mis en place suite à la COP 21 et réunit actuellement 191 membres de la Convention-Cadre des Nations Unies sur le Changement Climatique (CCNUCC). L'accord de Paris a pour objectif de renforcer la réponse mondiale à la menace du changement climatique en maintenant l'augmentation de la température mondiale à moins de 2°C d'ici 2100 et encourage les pays à poursuivre leurs efforts en direction d'un réchauffement de +1,5°C. D'après le GIEC, un maintien du réchauffement global en dessous des 1,5°C doit conduire à une réduction de 70 à 80% des émissions de gaz à effet de serre d'ici 2050. Sur l'ensemble de la production de gaz à effet de serre, la production mondiale d'énergie contribue pour environ 41% [1]. Pour diminuer cette part, des alternatives aux énergies fossiles telles que les énergies renouvelables (solaire, éolien, hydraulique) et l'énergie nucléaire doivent être mises en place.

Le nucléaire présente plusieurs avantages tels qu'une très faible émission de CO_2, comparativement aux énergies fossiles, et s'adapte facilement aux besoins en électricité de la population. C'est pourquoi le développement du nucléaire dans le mix énergétique est considéré dans la plupart des scénarios proposés par le GIEC [3]. Cependant, les accidents nucléaires de Three Miles Island (États-Unis, 1979), Tchernobyl (Union Soviétique, 1986) et Fukushima Daiichi (Japon, 2011) ont mis en exergue des problèmes de sécurité, freinant le développement

de l'énergie nucléaire. Ces derniers ont eu lieu suite à des incidents d'exploitation ou suite à un enchainement de catastrophes naturelles. Le dernier rapport du GIEC [4] prédit une augmentation générale de la fréquence des catastrophes naturelles pour les prochaines décennies à cause du réchauffement climatique. Ainsi, il est primordial pour les acteurs du secteur nucléaire d'amélioration de la sécurité des centrales.

Lors des accidents de Three Miles Island et Fukushima, la perte de refroidissement du cœur du réacteur a entrainé l'oxydation rapide à haute température du Zircalloy-4, principal constituant des gaines de combustibles. Ces gaines constituent la première barrière de confinement des matières radioactives. Leur oxydation induit des fissurations conduisant à une perte d'étanchéité et un relâchement de produits actifs dans l'enceinte du réacteur, ainsi que la production d'hydrogène mettant en péril l'intégrité de la cuve du réacteur. Ces accidents sont considérés comme des cygnes noirs dans le secteur du nucléaire, c'est-à-dire avec une très faible probabilité de se produire, mais aux conséquences désastreuses (occurrence comprise entre 10^{-6} et 10^{-4} par réacteur et par an).

L'amélioration des performances des gaines de combustibles en conditions extrêmes est aujourd'hui une des principales pistes envisagées pour améliorer la sécurité des réacteurs à eau pressurisée. Pour cela, les EATFs, pour *Enhanced Accident Tolerant Fuel*, ont été introduits et consistent à améliorer les gaines actuellement en service en les revêtant avec un matériau dont les propriétés permettent une utilisation en conditions nominales de fonctionnement ainsi qu'en conditions accidentelles, c'est-à-dire avec une bonne résistance à l'irradiation et une meilleure résistance à l'oxydation à haute température. L'utilisation de revêtements protecteurs est ainsi une application à court terme permettant de conserver la géométrie actuelle des réacteurs et ne demande pas de redimensionnements importants. Le développement des EATFs est supporté par plusieurs gouvernements et projets internationaux, tels que l'*US Department of Energy*, le *China General Nuclear Power Corporation* [5] ou encore le projet européen *Il Trovatore* [6].

Parmi la liste des matériaux retenus par ces projets, nous trouvons les phases MAX. Ces phases constituent une classe de matériaux dont la structure nanolamellaire et la nature des liaisons interatomiques leur confèrent généralement les meilleures propriétés des métaux et des céramiques, telles qu'une bonne conductivité thermique et électrique, une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion ou encore une usinabilité avec des outils traditionnels. Parmi les phases MAX, Cr_2AlC présente de bonnes propriétés mécaniques [7, 8] et une bonne résistance

à l'oxydation [9], permettant d'envisager des applications dans les réacteurs nucléaires en tant que revêtement des gaines de combustible. Cependant, peu de travaux ont été consacrés à son comportement sous irradiation. Seules quelques études sur des échantillons polycristallins ont été réalisées. Ainsi, ce travail présente une analyse détaillée de l'endommagement induit par l'implantation d'hélium dans la phase MAX Cr_2AlC en fonction des paramètres d'implantation (fluence et température). Nous avons choisi l'hélium car il s'agit d'un gaz noble, inerte, dont la faible masse permet d'étudier une large gamme d'endommagement, allant de la formation des défauts ponctuels à faible fluence aux changements de phases, à la formation de bulles et à l'amorphisation pour les plus fortes fluences [10, 11, 12]. De plus, la connaissance du comportement sous implantation d'hélium est primordiale car cet élément est produit par désintégration α dans les réacteurs nucléaires. Pour mener à bien cette étude, deux types d'échantillons ont été implantés, des films minces polycristallins et des monocristaux. Ces derniers nous ont permis de réaliser une approche multi échelle en combinant la diffraction des rayons X (DRX) pour la caractérisation précise de la déformation induite par les défauts d'implantation et la microscopie électronique en transmission (MET) pour la distribution des défauts en fonction de la profondeur. Des techniques complémentaires ont également été utilisées telles que la mesure de résistivité électrique, ainsi que de la modélisation.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte de l'étude ainsi que les phases MAX, notamment la structure cristallographique et les propriétés physiques de Cr_2AlC. Un état de l'art sur le comportement de la phase MAX Cr_2AlC endommagée par implantation ionique est exposé et les modèles phénoménologiques utilisés pour modéliser l'évolution des propriétés physiques après implantation sont développés. Le deuxième chapitre est dédié à la présentation des échantillons et aux méthodes expérimentales utilisées durant ces travaux, notamment la mesure de déformation par DRX, la préparation des échantillons par FIB destinés à la MET et la mesure de résistivité par la méthode de Van der Pauw. Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de films minces de Cr_2AlC par pulvérisation magnétron sur substrat d'Al_2O_3 et à l'étude par DRX et mesures de résistivité électrique de leur comportement après implantation avec des ions He^+. Le chapitre quatre présente une étude détaillée du comportement de monocristaux de Cr_2AlC implantés à température ambiante (RT) avec des ions He^+ en fonction de la fluence. L'évolution de la microstructure a été suivie en combinant la DRX (mesure de la déformation) et la MET, associées à de la modélisation. Des recuits ont ensuite été réalisés

sur des monocristaux implantés dans des conditions spécifiques afin de mettre en évidence les différents mécanismes de relaxation de la déformation. Le chapitre cinq, dans le prolongement du chapitre quatre, a pour but de présenter une première étude de l'effet de la température d'implantation sur le comportement de la phase MAX Cr_2AlC implantée avec des ions He^+ en fonction de la fluence.

Chapitre I

Contexte de l'étude et état de l'art

1 Les réacteurs à eau pressurisée

1.1 Fonctionnement en conditions nominales

Les centrales nucléaires produisent de l'électricité à partir de l'énergie dégagée lors de la fission nucléaire. Pour cela, des réacteurs à eau pressurisée sont utilisés. Comme le montre la figure I.1, une centrale nucléaire se décompose en trois parties : le circuit primaire, secondaire et le circuit de refroidissement. Le circuit primaire est composé du réacteur où siègent les réactions nucléaires. Le réacteur nucléaire contient les assemblages combustibles placés dans de l'eau sous pression à 155 bar, maintenue à 350°C et servant de fluide caloporteur. Ces assemblages sont composés d'un alliage de zirconium et constituent la première barrière de confinement du combustible. La chaleur produite par les réactions nucléaires est transférée du circuit primaire vers le circuit secondaire par un générateur de vapeur. La chaleur transférée vaporise l'eau du circuit secondaire puis la vapeur fait tourner une turbine reliée à un alternateur afin de produire de l'électricité. L'eau du circuit secondaire est refroidie et se liquéfie grâce à un condenseur assurant le transfert de chaleur du circuit secondaire vers le circuit de refroidissement. Enfin, la chaleur emmagasinée par le circuit de refroidissement est évacuée par vaporisation de l'eau dans les tours de refroidissement.

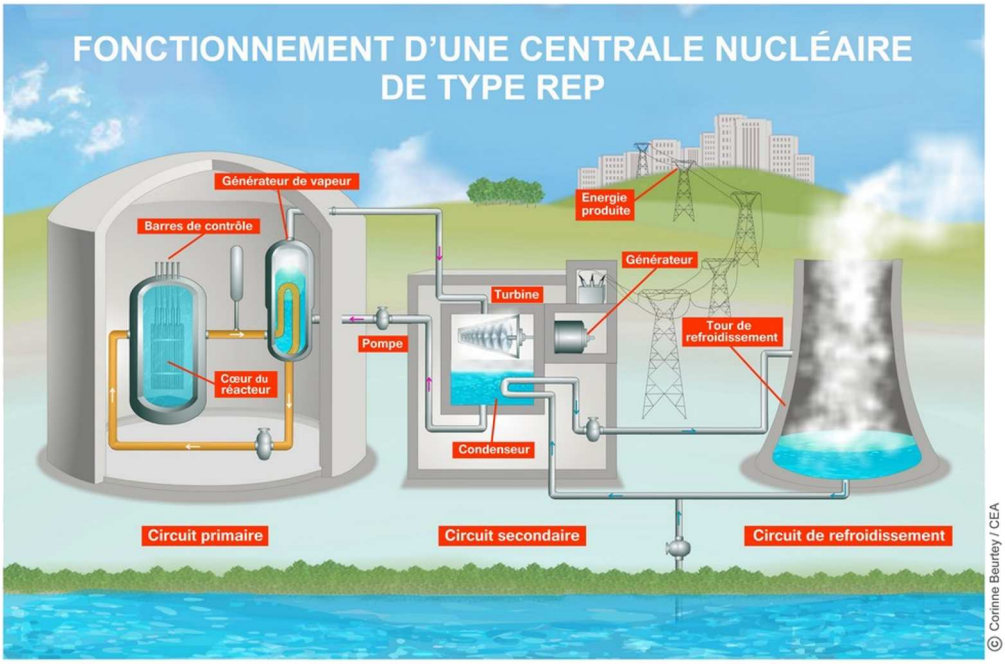


FIGURE I.1 – Représentation d'une centrale nucléaire à eau pressurisée [13].

Un réacteur est constitué de 157 à 241 assemblages en fonction de sa puissance. Un assemblage est composé de 264 gaines (ou crayons) de combustible. Une gaine de combustible est un tube hermétique en alliage de zirconium contenant les pastilles de combustible. Elle mesure environ 4 m de long pour 1 cm de diamètre. L'alliage de zirconium, nommé Zircaloy-4, est composé de 97 à 98% zirconium et de 1,2 à 1,7% d'étain, 0,12 à 0,18 % de fer, 0,05 à 0,15 % de chrome et 0,03 à 0,07 % de nickel [14]. Le rôle de la gaine est de maintenir mécaniquement les pastilles, de confiner les combustibles et les produits de fissions et d'évacuer la chaleur produite par la fission nucléaire vers le fluide caloporteur. La gaine de combustible est considérée comme la première barrière de confinement des composés radioactifs. Les matériaux constituant la gaine doivent avoir une bonne transparence aux neutrons, une bonne conductivité thermique, une bonne résistance mécanique, une bonne étanchéité et une bonne résistance à la corrosion dans les conditions normales de fonctionnement (155 bar, 350°C) mais aussi en situation accidentelle, jusqu'à la classe 4 décrite ci-dessous.

Les conditions de fonctionnement d'un réacteur nucléaire se répartissent en quatre classes. La classe 1 correspond au fonctionnement normal du réacteur. La classe 2 regroupe les incidents de fréquences modérées dont l'occurrence annuelle est comprise entre 0,01 et 1 par an et par réacteur, tels que les anomalies déclenchant les systèmes de sécurité sans rupture des gaines.

La classe 3 concerne les incidents endommageant une ou plusieurs barrières et conduisant au relâchement de produits radioactifs, mais avec une faible fraction de gaines de combustibles endommagées. L'occurrence de ces incidents est comprise entre 10^{-4} et 10^{-2} par an et par réacteur. Enfin la classe 4 regroupe les accidents importants et hypothétiques. Ces accidents sont qualifiés d'importants pour les conséquences qu'ils pourraient avoir, mais hypothétiques car leur occurrence est faible et comprise entre 10^{-6} et 10^{-4} par an et par réacteur. Parmi les accidents importants, on retrouve l'accident de perte de refroidissement primaire, qui a eu lieu à Three Miles Island et Fukushima Daiichi, conduisant à un endommagement massif des barrières de protection.

1.2 Accident de perte de réfrigérant primaire

L'accident de perte de réfrigérant primaire (APRP) est un accident de classe 4, caractérisé par un défaut de refroidissement du réacteur. L'APRP est provoqué par une brèche du réacteur entrainant une chute de la pression dans le circuit primaire. La figure I.2 schématise les étapes se déroulant lors d'un tel accident. Durant un APRP, l'eau du circuit primaire se transforme en vapeur d'eau suite à la dépressurisation du réacteur. La vapeur ne refroidit plus efficacement les gaines de combustible ce qui conduit à une augmentation rapide de la température à cause de la puissance résiduelle du réacteur (les fissions sont arrêtées dès le début de l'incident par la chute des barres de contrôle). Cette augmentation brutale de température et la présence de vapeur accélère l'oxydation de la gaine et conduit à un ballonnement local de cette dernière sous l'effet de la pression interne. Le ballonnement peut conduire à l'éclatement de la gaine, c'est-à-dire une perte d'étanchéité, et à un échappement de produits de fission dans le réacteur. L'oxydation du zirconium est une réaction très exothermique contribuant à l'augmentation de la température du réacteur [15]. Dans ces conditions, la température des gaines de combustible peut atteindre rapidement plus de 1000°C. Au-delà de 850°C la gaine subit une transformation de la phase α (structure hexagonale) vers la phase β (structure cubique centrée) modifiant ses propriétés [16]. L'oxydation des gaines de combustible conduit à la formation de dihydrogène gazeux pouvant mettre grandement en péril l'intégrité du réacteur. Pour éviter cela, le réacteur doit être refroidi rapidement en utilisant les systèmes d'injection d'eau de secours. La trempe du réacteur doit être réalisée avant que la ductilité de la gaine ne soit trop faible et qu'elle ne perde sa capacité de première barrière de confinement.

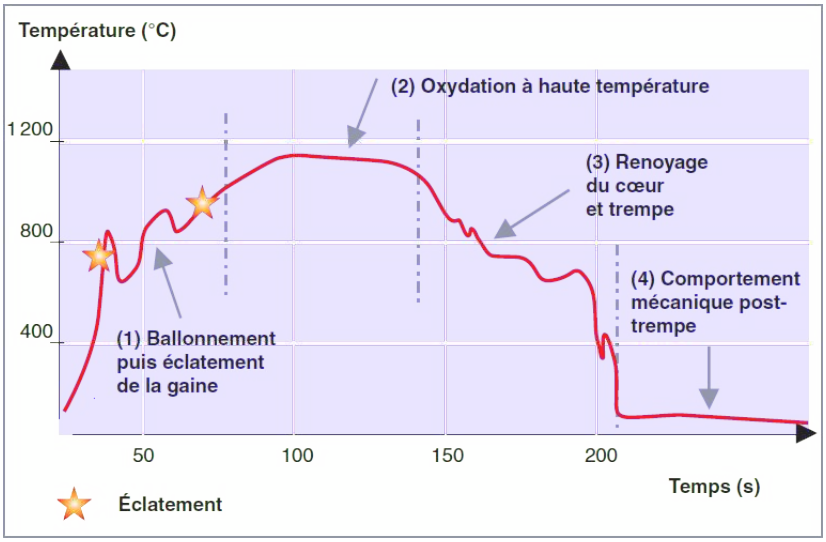


FIGURE I.2 – Schéma d'un transitoire de température de la gaine lors d'un accident de perte de réfrigérant primaire [17].

1.3 "Enhanced Accident Tolerant Fuel"

Suite aux accidents de perte de refroidissement du circuit primaire des centrales nucléaires de Three Miles Island et Fukushima, l'importance d'améliorer la sécurité des centrales nucléaires a été mise en exergue. Pour cela le concept d'EATFs (pour *Enhanced Accident Tolerant Fuel*) a été introduit dans le but de retarder le processus de dégradation des gaines de combustible suite à un APRP. L'objectif des EATFs est de réduire la vitesse d'oxydation des gaines de combustible à haute température afin de gagner du temps, mais aussi d'améliorer certaines propriétés mécaniques en particulier. Un des axes actuellement en développement vise à améliorer les gaines en service en les recouvrant d'un revêtement pouvant supporter les conditions nominales de fonctionnement ainsi que les conditions accidentelles. La figure I.3 (a) présente un essai d'oxydation d'une gaine de Zircaloy-4 avec et sans revêtement de chrome en vapeur oxydante à 1200°C pendant 100 heures. La gaine revêtue a conservé son intégrité contrairement à celle non revêtue. La figure I.3 (b) compare l'évolution du gain de masse d'une gaine avec et sans revêtement de chrome et met bien en évidence le rôle du revêtement sur la résistance à l'oxydation avec un gain de masse 5 à 10 fois plus faible avec revêtement que sans revêtement. Les micrographies MEB correspondantes mettent bien en évidence le caractère protecteur du revêtement sur la gaine. L'oxydation de la gaine non revêtue conduit à la formation d'une couche d'oxyde de 50 μm d'épaisseur alors que la couche d'oxyde formée à la surface du revêtement n'excède pas quelques micromètres et le Zircaloy reste intact.

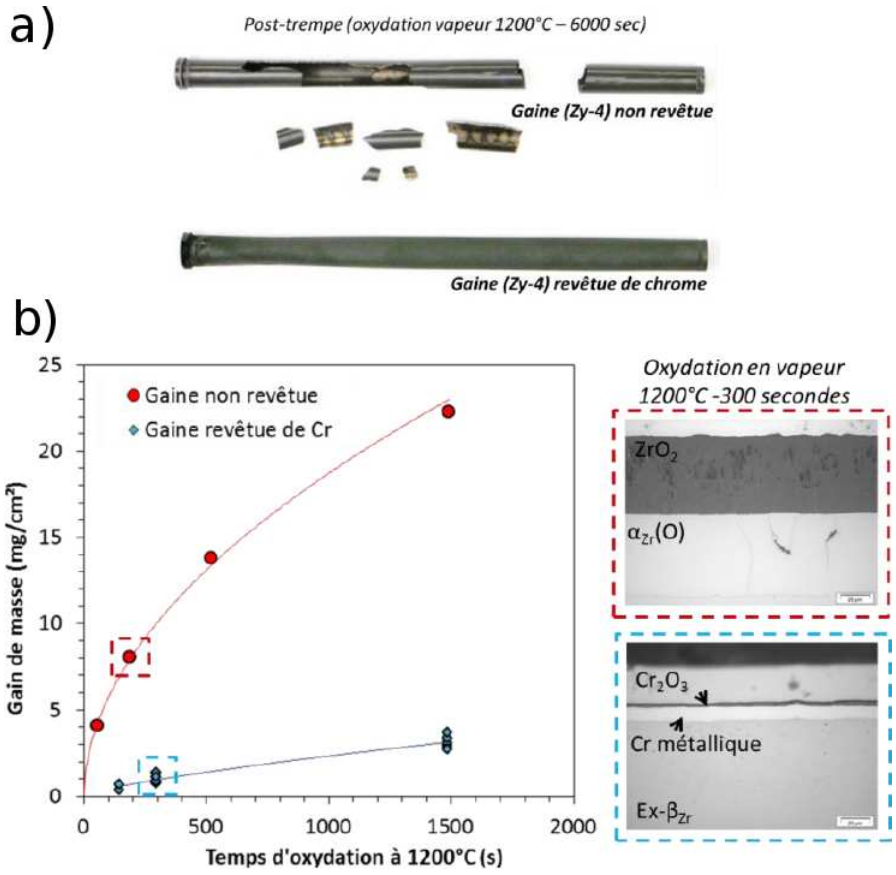


FIGURE I.3 – (a) Gaine de combustible en Zircaloy-4 non revêtue et revêtue de chrome après oxydation en vapeur oxydante à 1200°C pendant 6000 s [18]. (b) Comparaison du gain de masse d'une gaine non revêtue et revêtue de chrome après oxydation à 1200°C en fonction du temps d'oxydation. Micrographies MEB en coupe transverse d'un échantillon non rvêtu (rouge) et revêtu de chrome (bleu) après 300 secondes d'oxydation. Images retracées par A. Wu dans sa thèse [19] à partir de [20].

D'autres axes de recherches sont envisagés sur le long terme, tournés vers le remplacement des gaines actuelles par de nouveaux matériaux. Contrairement au développement de nouveaux matériaux, le revêtement des gaines de combustible à l'avantage de conserver la géométrie des assemblages, ce qui facilite leur implémentation au niveau industriel.

Les matériaux constituant les EATFs doivent posséder certaines propriétés en conditions normales et les conserver en conditions accidentelles. Par exemple, ces derniers doivent avoir des propriétés mécaniques permettant de supporter les contraintes présentes à l'intérieur des réacteurs. Ils doivent aussi avoir une très bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion. Du point de vue de l'oxydation, seul les matériaux conduisant à la formation de silice (SiO_2), alumine (Al_2O_3) ou chromine (Cr_2O_3) sont retenus car ces trois oxydes sont considérés comme les plus stables en atmosphère de vapeur oxydante. L'oxydation doit conduire à la formation

d'une couche d'oxyde continue et protectrice afin de limiter la croissance de l'oxyde en surface. Enfin, les matériaux doivent conserver leurs propriétés physicochimiques sous irradiation et en température.

À l'international, de nombreuses pistes sont explorées [21]. Au niveau européen, un projet de recherche nommé *Il Trovatore* a été mis en place afin de focaliser les activités de recherches de nombreux laboratoires académiques et industriels, dont l'Institut Pprime, sur une sélection de matériaux [6]. Parmi les matériaux sélectionnés, on retrouve les alliages FeCrAl, les oxydes nanostructurés, les composites SiC/SiC et les phases MAX, dont la phase MAX Cr_2AlC qui a été étudiée durant cette thèse.

2 La phase MAX Cr_2AlC

2.1 Les phases MAX

Les phases MAX font partie d'un groupe de matériaux découvert dans les années 1960 par H. Nowotny *et al.* [22]. Ces derniers ont synthétisé et caractérisé la structure cristallographique de plusieurs phases M_2AX qu'ils nommèrent phases de Hägg. Les années suivantes, le groupe de recherche a rapporté la synthèse d'une quarantaine de ces phases ainsi que des composés tels que Ti_3SiC_2 et Ti_3GeC_2 [23]. Il faudra cependant attendre la fin du XX^e siècle pour qu'un intérêt soit réellement porté sur ces matériaux. En 1996, M. Barsoum *et al.* [24] ont publié le premier papier sur la synthèse et la caractérisation de la phase MAX Ti_3SiC_2 sous forme de massif pur. Ils démontrèrent que la phase MAX ne se décompose qu'à haute température et qu'elle possède à la fois les meilleures propriétés des métaux et des céramiques. Le tableau I.1 présente les propriétés généralement attribuées aux phases MAX. La résistance à l'endommagement et l'usinabilité avec des outils traditionnels sont des propriétés originales pour des céramiques. Suite à la publication de ces travaux, plusieurs laboratoires se sont focalisés sur l'étude de ces phases, aussi bien au niveau de la synthèse que de la caractérisation de leurs propriétés, mais aussi sur la prédiction de nouvelles phases stables. Actuellement près de 150 phases MAX et solutions solides ont été synthétisées [25]. Un intérêt s'est rapidement développé dans les années 2010 autour de l'étude du comportement sous irradiation des phases MAX pour des applications dans le secteur du nucléaire. Les phases Ti_3SiC_2 et Ti_3AlC_2 ont été largement étudiées durant cette période [26, 27, 28, 29, 30] et démontrent une résistance à l'irradiation élevée.

Propriétés métalliques	Propriétés céramiques
Excellentes conductivité thermique et électrique	Très bonne résistance aux acides et aux bases
Résistance aux chocs thermiques	Réfractaires, décomposition à très haute température (>1300°C)
Résistance à l'endommagement	Très bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion
Usinable à RT avec des outils traditionnels	Conservation des propriétés à haute température
Faible dureté	Rigidité élevée
Pouvoir thermoélectrique et coefficient de Hall relativement faible	Bonne résistance à la fatigue

TABLE I.1 – Tableau présentant les propriétés générales des phases MAX [31, 32, 33].

2.2 Structure cristallographique

Les phases MAX tiennent leur nom de leur formule chimique $M_{n+1}AX_n$, où M est un métal de transition, A un élément du groupe A, X le carbone ou l'azote et n un entier égal à 1, 2 ou 3. Les éléments pouvant composer une phase MAX sont présentés figure I.4 (a). Comme le montre la figure I.4 (b), les phases MAX sont décrites comme un empilement successif de n couches d'octaèdres M_6X séparées par un plan pur en élément A, d'où leur qualification de nanolamellaire. Cr_2AlC est une phase MAX 211 ($n = 1$) et possède donc une couche d'octaèdre Cr_6C séparée par un plan pur d'aluminium. Les positions de Wyckoff pour les différentes valeurs de n sont données tableau I.2 . La structure des couches octaédriques est proche de celle du carbure ou du nitrure MX correspondant, elle est de type NaCl. Cependant, le métal de transition possède un paramètre de position libre suivant la direction c pouvant être différent de la position canonique ($z_M = 1/12$). Dans le cas de Cr_2AlC, $z_{Cr} = 0,084$ [34, 35]. Les atomes de l'élément A quant à eux sont localisés en position trigonale prismatique, le prisme étant défini par les atomes de l'élément M.

La structure des phases MAX est très anisotrope, avec un rapport $c/a \approx 4,5$ pour Cr_2AlC. Cette anisotropie se retrouve au niveau des propriétés physiques. T.Ouisse *et al.* [36] l'ont mise en évidence par des mesures de résistivité sur des monocristaux de Cr_2AlC et V_2AlC. Les auteurs ont montré des différences de résistivité de plusieurs ordres de grandeur en fonction de

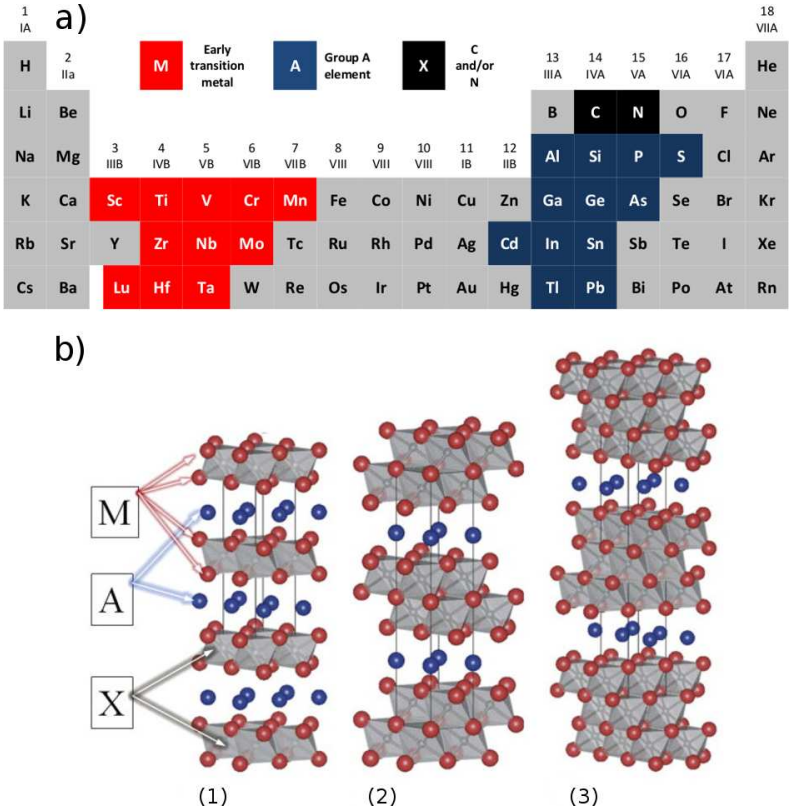


FIGURE I.4 – (a) Éléments pouvant constituer une phase MAX. (b) Représentation de la structure cristallographie des phases MAX pour toutes les valeurs de n.

	211		**312**		**413**	
M	4f	(1/3, 2/3, $z_M \approx 1/12$)	4f	(1/3, 2/3, $z_M \approx 1/8$)	4e	(0, 0, $z_{M1} \approx 3/20$)
			2a	(0, 0, 0)	4f	(1/3, 2/3, $z_{M2} \approx 1/20$)
A	2d	(2/3, 1/3, 1/4)	2b	(0, 0, 1/4)	2c	(1/3, 2/3, 1/4)
X	2a	(0, 0, 0)	4f	(2/3, 1/3, $z_X \approx 1/16$)	4f	(2/3, 1/3, $z_{X1} \approx 1/10$)
					2a	(0, 0, 0)

TABLE I.2 – Positions des atomes constituant la cellule élémentaire des phases MAX pour les différentes valeurs de n.

la direction sondée (dans le plan de base et perpendiculairement). L'anisotropie des propriétés des phases MAX s'explique par la variété de liaisons interatomiques présentes : il existe des liaisons covalentes (fortes et directionnelles) entre les atomes des éléments M - X similaires à leur composé binaire MX, des liaisons métalliques entre les atomes M et des liaisons ioniques (plus faibles) entre les atomes des éléments M - A et X - A.

2.3 Propriétés

Du point de vue des propriétés chimiques, Cr_2AlC présente une excellente résistance à l'oxydation [9, 37, 38] et à la corrosion [39, 40]. Sa température minimale d'oxydation est de 800°C [9], soit 300 à 400°C plus élevée que les phases MAX à base de titane [41]. Comme le montre la figure I.5, l'oxydation de Cr_2AlC conduit à la formation d'une couche protectrice continue d'alumine (Al_2O_3) en surface jusqu'à 1300°C [42, 43]. Cette couche d'oxyde permet de limiter l'oxydation de la phase MAX en diminuant la mobilité des atomes d'oxygène diffusant vers l'intérieur de l'échantillon. De plus, l'oxydation conduit à un appauvrissement en aluminium et une décomposition de Cr_2AlC en surface, entrainant la formation d'une couche de Cr_7C_3 [38]. Au-delà de 1300°C, des microfissures apparaissent dans la couche d'oxyde [44]. Ces dernières sont liées aux différences de coefficient de dilatation thermique entre Cr_2AlC ($13,3 \times 10^{-6}$ K^{-1} [45]), Cr_7C_3 ($10,6 \times 10^{-6}$ K^{-1} [46]) et Al_2O_3 ($7,2 - 8,6 \times 10^{-6}$ K^{-1}[42]). La phase MAX Cr_2AlC possède de très bonnes propriétés physico-chimiques.

Dans le cadre du développement des EATFs, il est également intéressant de comparer les propriétés du revêtement envisagé avec celles de la gaine de combustible. Le tableau I.3 présente ainsi certaines propriétés de Cr_2AlC et de l'alliage Zircaloy-4 composant les gaines de combustible. Comparativement, Cr_2AlC possède une dureté assez proche avec une valeur d'environ 3,5 - 5 GPa et un module d'Young beaucoup plus élevé avec une valeur d'environ 278 GPa. La conductivité thermique de Cr_2AlC est proche de celle du Zircaloy-4, idéale pour assurer les échanges de chaleur entre le combustible et le fluide caloporteur dans le cas d'applications pour les EATFs. Toutefois, le coefficient de dilatation thermique de Cr_2AlC est deux fois plus élevé que celui du Zircaloy-4, ce qui pourrait entrainer de la fissuration lors de grandes variations de température.

Propriétés	Cr_2AlC		Zircaloy-4	
Paramètres de maille (Å)	$a = 2,86$ $c = 12,8$	[45, 7]	$a = 3,23$ $c = 5,14$	[47]
Densité (g/cm^3)	5,2	[45]	6,56	[48, 49]
Dilatation thermique (K^{-1})	$13,3\times10^{-6}$	[45]	6×10^{-6}	[48, 49]
Conductivité thermique (W/(m.K))	23	[50]	21,5	[48, 49]
Module d'Young (GPa)	278	[45, 7]	99,3	[48, 49]
Dureté (GPa)	3,5 - 5	[45, 7]	1,8 - 2,3	[49]
Coefficient de Poisson	0,15 - 0,2	[45]	0,37	[48, 49]

TABLE I.3 – Présentation de quelques propriétés de la phase MAX Cr_2AlC et du Zircaloy-4.

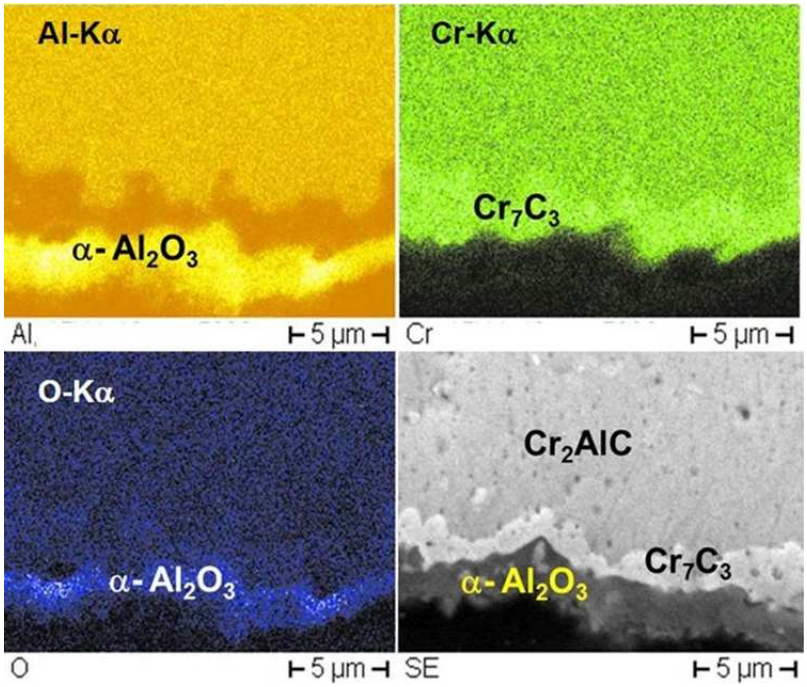


FIGURE I.5 – Micrographie MEB (SE) et cartographies EDS (Al, Cr, O) en coupe transverse d'un échantillon de Cr_2AlC après oxydation à 1200°C pendant 2 heures [51] montrant la couche d'oxyde et de Cr_7C_3.

3 Comportement de Cr_2AlC - Implantation / irradiation

3.1 Implantation ionique

L'implantation ionique consiste à introduire des espèces chimiques dans un matériau. Pour cela, des atomes ou des molécules sont ionisés et sont triés en fonction de leur masse par un électroaimant afin de sélectionner un seul type d'ion. Les ions sont accélérés avec un champ électrique fournissant une énergie de quelques centaines d'électronvolts (keV) à plusieurs millions d'électronvolts (MeV), puis le faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon. L'annexe A présente le fonctionnement général de l'implanteur utilisé. L'implantation ionique permet d'introduire de façon contrôlée (concentration et nature) des défauts dans les matériaux.

Elle est très utilisée en science des matériaux, et plus particulièrement en microélectronique pour le dopage de semi-conducteurs ou pour la préparation de substrats de silicium sur oxyde (SOI pour *Silicon On Insulator*) en utilisant la technologie *Smart Cut* [52]. L'implantation ionique est aussi utilisée pour former des nanoparticules dans les oxydes. Par exemple l'implantation d'or ou d'argent dans l'alumine, suivie d'un traitement thermique conduit à la formation de nanoparticules métalliques modifiant les propriétés optiques de l'oxyde [53].

3.1.1 Interaction ion - matière

Durant l'implantation, les ions incidents sont ralentis par les collisions avec les atomes de la cible. Deux types de collisions interviennent : les collisions nucléaires et électroniques. Les collisions nucléaires sont des interactions élastiques qui ont lieu entre la particule incidente et le noyau de l'atome cible. Elles peuvent être décrites par un modèle de sphères dures et dominent pour les faibles énergies, elles sont aussi nommées collisions balistiques. Les collisions électroniques sont des interactions inélastiques qui se produisent entre les électrons de la particule incidente et le nuage électronique de l'atome cible. Elles conduisent à des excitations électroniques ou à l'ionisation de l'atome cible et dominent dans la gamme des hautes énergies.

Lors des collisions, l'énergie cinétique transférée par les ions aux atomes de la cible est décrite par une section efficace d'arrêt S, appelée pouvoir d'arrêt. Elle s'exprime en perte d'énergie par unité de distance ($\frac{dE}{dx}$). Le pouvoir d'arrêt est fonction des pertes d'énergie électronique $S_e(E)$

et nucléaire $S_n(E)$ et de la concentration atomique de la cible N :

$$S(E) = S_e(E) + S_n(E) = \frac{1}{N}\left[\left(\frac{dE}{dx}\right)_e + \left(\frac{dE}{dx}\right)_n\right] \tag{I.1}$$

Lorsque l'énergie cinétique de l'ion incident est totalement transférée, ce dernier s'arrête et aura parcouru une distance R dans le matériau. La trajectoire des ions dans la matière est non linéaire et aléatoire. La distribution des ions en fonction de la profondeur est définie par le parcours moyen projeté R_P et de la déviation standard (ou *straggling*) ΔR_P. Le parcours moyen projeté correspond à la projection du parcours moyen total $\overline{R}$ suivant la direction normale à la surface et donne la profondeur moyenne d'implantation des ions. Le *straggling* ΔR_P correspond à l'écart-type du profil d'implantation (figure I.6).

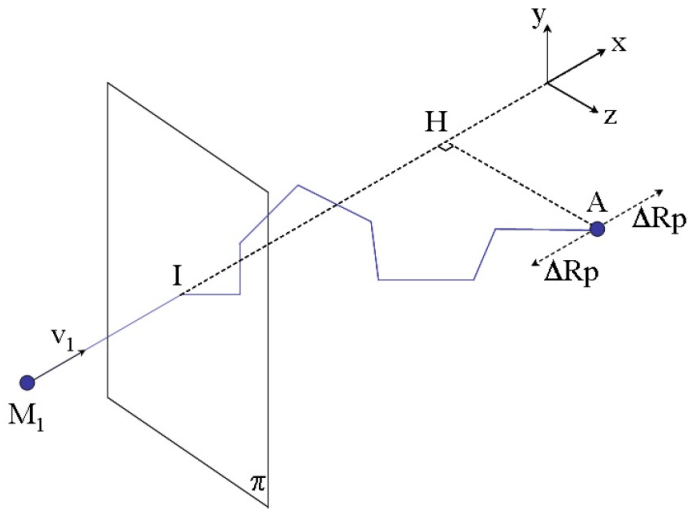


FIGURE I.6 – Schéma du parcours total d'un ion dans la matière et représentation du parcours projeté R_P et du *straggling* ΔR_P.

Une collision nucléaire entre un ion incident et un atome cible induit un transfert d'énergie cinétique T qui produit un déplacement de l'atome cible de son site d'occupation si l'énergie transférée est suffisante. Les atomes déplacés par collision avec un ion incident sont appelés reculs primaires (PKA pour *Primary Knock-on Atom*). Un atome sera définitivement déplacé de son site si l'énergie transférée est supérieure à son énergie seuil de déplacement E_d (de l'ordre de quelques dizaines d'eV). L'énergie seuil de déplacement est l'énergie nécessaire à un atome pour quitter son site d'occupation et en occuper un autre. Les interactions nucléaires entre les ions incidents et les atomes cibles peuvent être traitées de manière classique en utilisant les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion. À partir de ces lois, il est aisé de démontrer que

l'énergie transférée possède une valeur seuil T_{max} :

$$T_{max} = 4\frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}E \tag{I.2}$$

avec M_1 et M_2 respectivement les masses de l'ion incident et de l'atome cible et E l'énergie cinétique de l'ion incident. Le nombre d'atomes déplacés par ion peut être évalué en utilisant le modèle de Kinchin et Pease modifié [54] en fonction de l'énergie transférée T :

- Si $T < E_d$ alors l'atome cible n'est pas déplacé ($N_d = 0$), l'énergie transférée est dissipée sous forme de vibration locale du réseau cristallin (phonons) et l'ion incident est implanté en position d'interstitiel.
- Si $E_d \leq T < 2E_d$ alors l'atome cible est déplacé de son site d'occupation une seule fois ($N_d = 1$) et forme une paire de Frenkel (lacune + interstitiel). L'énergie restante $T - E_d$ est dissipée sous forme de phonons.
- Si $T \geq 2\ E_d$ alors l'atome cible sera déplacé de son site d'occupation plusieurs fois, entrainant une cascade de déplacements. Si l'énergie transférée est suffisamment élevée, le recul primaire donnera lieu à des sous-reculs primaires. Le nombre d'atomes déplacés est alors :

$$N_d = \frac{0.8E}{2E_d} \tag{I.3}$$

3.1.2 Nombre de déplacements par atome

Le nombre de déplacements par atome (dpa) a été introduit afin de comparer des implantations réalisées dans des conditions différentes (ions, fluence, énergie). Il représente le nombre moyen de déplacements subis par un atome en fonction de la profondeur z :

$$\nu_{dpa} = \frac{N_d(z) M \phi}{\rho N_A} \tag{I.4}$$

avec $N_d(z)$ le nombre de déplacements induits par les ions incidents à la profondeur z, M la masse de l'atome cible, ϕ la fluence, ρ la masse volumique du cristal et N_A le nombre d'Avogadro.

3.1.3 Simulations SRIM

La trajectoire des ions ainsi que les pertes d'énergie peuvent être simulées en utilisant le logiciel SRIM, développé par J. F. Ziegler et J. P. Biersack [55]. Ce logiciel basé sur la méthode de Monte-Carlo repose sur la simulation de N particules individuelles (généralement $N > 10000$) à travers leurs collisions successives avec les atomes cibles, sans prendre en compte la structure cristallographique du matériau qui est assimilé à un amorphe. Pour cela, les interactions nucléaires et électroniques sont calculées de manière indépendante, puis les pouvoirs d'arrêt des N ions sont additionnés. Au début de la simulation, chaque ion arrive à la surface avec une énergie et une direction imposées. Ensuite l'ion change de direction à chaque collision nucléaire et suit un chemin supposé rectiligne entre deux collisions. La particule incidente s'arrête dans le matériau lorsque son énergie cinétique est inférieure à l'énergie seuil de déplacement de l'atome cible rencontré.

3.2 Comportement de Cr_2AlC sous faisceau d'ions

Les études portant sur le comportement de Cr_2AlC sous irradiation sont très hétéroclites, avec différents ions implantés (He^+, Xe^+, Au^+) et pour des gammes d'énergie très différentes. De plus, l'ensemble des études réalisées sont menées sur des matériaux polycristallins, aussi bien sous forme de massifs que de films minces.

3.2.1 Irradiation

3.2.1.1 Transition ordre - désordre

Q. Huang *et al.* [12] ont mis en évidence une augmentation du paramètre de maille c d'environ 4% et une diminution de a d'environ 1% en irradiant Cr_2AlC aux ions Xe^+ à 7 MeV. Ces variations de paramètres de maille s'accompagnent d'une transition de la phase ordonnée Cr_2AlC vers la phase désordonnée γ-Cr_2AlC. D'après les observations de M. Bugnet *et al.* [56] (Xe^{2+} 320 keV) et C. Wang *et al.* [57] (Au^+ 1 MeV) la transition de phase a lieu entre 0,6 - 1 dpa . Cette transition se produit suite à la formation d'antisites entre les atomes de chrome et d'aluminium et de paires de Frenkel de carbone, avec des interstitiels de carbone en position octaédrique entre les plans de chrome et d'aluminium. Une représentation de la transition de phase est proposée figure I.7. D'après des calculs de DFT, les antisites Cr/Al et

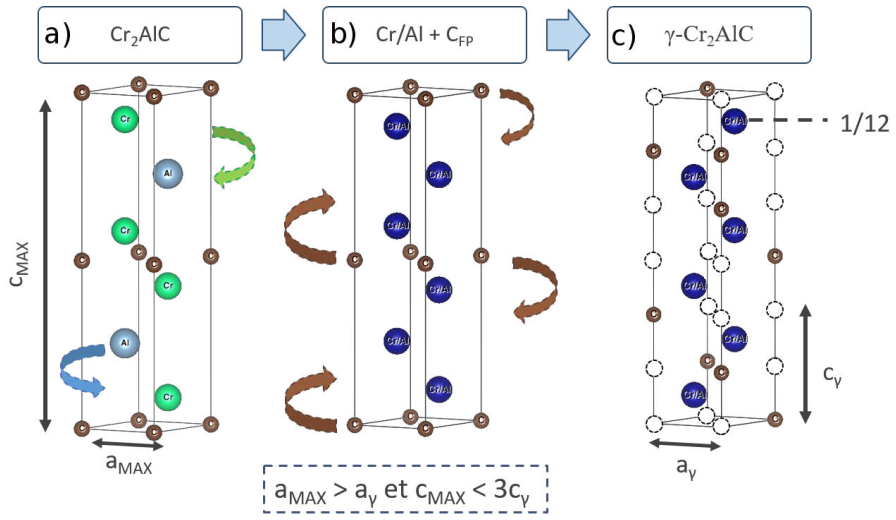


FIGURE I.7 – Modèle de la transition de la phase ordonnée Cr_2AlC vers la phase désordonnée γ-Cr_2AlC. (a) Formation des antisites Cr/Al, puis (b) des paires de Frenkel de C conduisant à (c) la structure lacunaire et désordonnée de γ-Cr_2AlC.

les paires de Frenkel de C possèdent les énergies de formation les plus faibles, soit environ 2 eV pour les antisites Cr/Al et 3 eV pour les paires de Frenkel de C, en accord avec la transition proposée [12, 58, 59]. Cependant, S.H. Shah *et al.* ont démontré la stabilité des paires de Frenkel d'aluminium lorsque la lacune et l'interstitiel sont formés dans un même plan d'aluminium. Ces résultats couplés aux calculs de mobilité des lacunes dans Cr_2AlC [60] démontrent la forte mobilité des lacunes d'aluminium le long du plan de base.

La formation d'interstitiels de carbone conduit à un déplacement des atomes de chrome en position canonique ($z_{Cr} = 1/12$). Ce déplacement conduit à une homogénéisation des distances entre les différents plans de chrome et d'aluminium et à une augmentation du paramètre de maille c. Dans Cr_2AlC, la distance entre deux plans de chrome successifs est plus faible qu'entre un plan de chrome et d'aluminium. L'accumulation des défauts ponctuels et le déplacement des atomes de chrome en position canonique induisent des changements de symétrie et conduisent à une diminution de la maille élémentaire suivant l'axe c (figure I.7). Ainsi, le paramètre de maille c de Cr_2AlC est comparé à trois fois le paramètre de maille c de la phase γ-Cr_2AlC. Les changements de symétrie conduisent à des conditions de diffraction différentes de celles de Cr_2AlC. Par exemple, les plans (0006) de la phase MAX deviennent les plans (0002) de γ-Cr_2AlC. Les deux phases sont clairement différentiables en diffraction, comme le montre le cliché de diffraction figure I.8.

C. Wang *et al.* [61] observent la disparition rapide des pics caractéristiques de Cr_2AlC en spectroscopie Raman après irradiation aux He^+ à 100 kV (figure I.9). Ces pics correspondent aux modes de vibration des atomes de Cr et/ou Al : leur disparition est directement attribuée à la formation des antisites.

Q. Huang *et al.* [12] ont montré que la dureté de Cr_2AlC augmente lorsque la dose augmente alors que le module d'Young diminue, jusqu'à ce que la phase γ-Cr_2AlC soit formée. L'augmentation de la dureté est attribuée à l'augmentation de la densité en défauts ponctuels alors que la diminution du module d'Young provient de l'affaiblissement des liaisons chimiques [62].

La transition ordre - désordre observée pour Cr_2AlC se produit aussi pour les autres phases MAX 211 autour de 0,6 dpa, à l'exception de Cr_2GeC qui s'amorphise directement [56]. La phase V_2AlC subit la même transition de phase que Cr_2AlC avec la formation d'antisites V/Al et de paires de Frenkel de C [57] alors que les phases Ti_2AlC et Ti_2AlN subissent une transition polymorphique de la structure α vers la structure β en parallèle de la transition ordre - désordre [63, 64]. La transition polymorphique se traduit par le déplacement des atomes d'aluminium de la position de Wyckoff 2*b* à la position 2*d*. Lorsque la dose d'irradiation augmente, Cr_2AlC s'amorphise alors que V_2AlC, Ti_2AlC et Ti_2AlN subissent une seconde transition vers une phase cubique à faces centrées. L'amorphisation n'a pas été observée après irradiation à 80 dpa pour V_2AlC et Ti_2AlC et 20 dpa pour Ti_2AlN.

3.2.1.2 Amorphisation

D'après les observations de M. Bugnet *et al.* [56], C. Wang *et al.* [57] et M. Imtyazuddin *et al.* [65], l'amorphisation de Cr_2AlC débute vers 2 dpa pour une amorphisation totale autour de 6 dpa. Cependant, Q. Huang *et al.* [12] puis C. Wang *et al.* [61] n'observent pas de signe d'amorphisation jusqu'à 5 dpa. D'après les observations *in situ* par MET de M. Bugnet *et al.*, l'amorphisation débute aux joints de grains et aux interfaces puis se propage vers l'intérieur du grain. En revanche C. Wang *et al.* observent la nucléation d'amorphe sous forme d'ilots à l'intérieur du grain, et suggèrent que l'amorphisation se propage par nucléation puis croissance de ces îlots. D'après ces travaux, les mécanismes d'amorphisation de Cr_2AlC sous irradiation ne sont pas clairement identifiés.

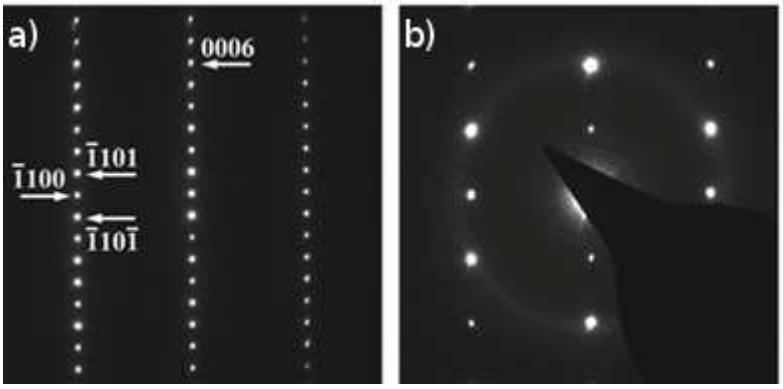


FIGURE I.8 – Clichés de diffraction électronique de Cr_2AlC (a) avant et (b) après irradiation à 0.6 dpa [57].

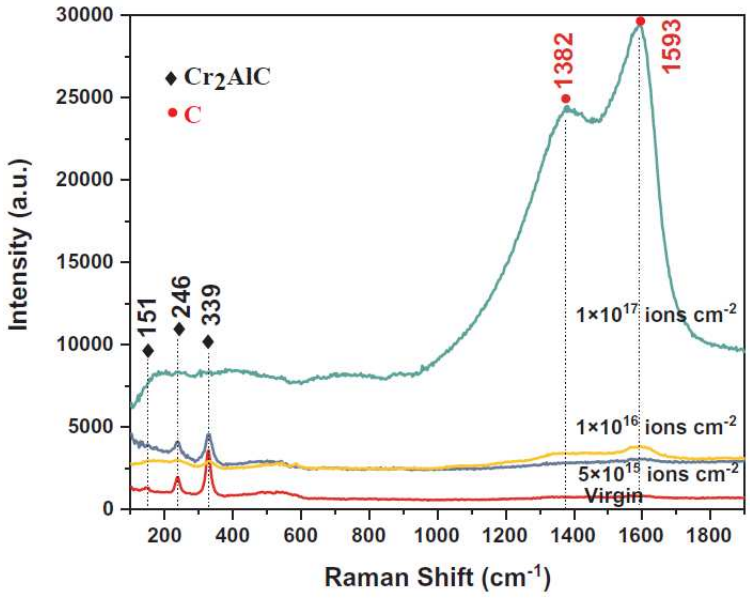


FIGURE I.9 – Spectres Raman de Cr_2AlC irradié avec des ions He^+ accélérés à 100 kV pour différentes fluences [61].

3.2.1.3 Effet de la température

M. Imtyazuddin *et al.* [65, 66] ont démontré la stabilité des films minces nanocristallins de Cr_2AlC sous irradiation aux ions Xe^+ à 350°C jusqu'à 130 dpa par MET *in situ*. La résistance du matériau à l'irradiation est attribuée à la nature nanocristalline du film mince et à la mobilité importante des défauts dans le matériau à cette température. Les auteurs n'excluent pas les effets des joints de grains comme puits de défauts.

C. Wang *et al.* [67] ont mis en évidence la transition de phase depuis la phase γ-Cr_2AlC, obtenue après irradiation, vers Cr_2AlC à 600°C. Ces derniers observent la réapparition des pics caractéristiques de Cr_2AlC en DRX et en spectroscopie Raman.

B. Stelzer *et al.* [68] ont mis en évidence la formation de la phase γ-Cr_2AlC comme état intermédiaire lors de la synthèse de films minces de Cr_2AlC à partir d'un dépôt amorphe. Ils démontrent notamment des variations de résistivité de 2 à $1,6$ $\mu\Omega$.m lors de la transition de la phase désordonnée vers la phase Cr_2AlC.

3.2.2 Implantation d'hélium

3.2.2.1 Dans les phases MAX

L'implantation d'hélium conduit généralement à la formation de bulles ou de cavités, aussi bien dans les métaux que les céramiques [69, 70, 71]. D'après plusieurs études, des bulles d'hélium peuvent se former à RT dans les phases MAX. La concentration seuil de formation des bulles varie de 2% pour Ti_2AlC [72] à 11% pour Ti_3AlC_2 et Ti_3SiC_2 [73, 74]. Pour les fortes fluences, l'augmentation de la concentration d'hélium conduit à la coalescence des bulles qui prennent des formes allongées (figure I.10) [73, 74, 75], puis la surface du matériau se fissure et des cloques se forment. Y. Xu *et al.* [76] ont démontré par DFT que la forme des bulles d'hélium dépend de la nature de la lacune précurseur. Dans le cas d'une lacune de l'élément A, cette dernière sera susceptible de former des platelets, alors qu'une lacune de C conduira à la formation de bulles sphériques.

Quelques travaux sont centrés sur l'effet de la température sur le comportement de l'hélium dans les phases MAX. L'implantation d'hélium à 430°C dans Ti_2AlC polycristallin met en évidence la mobilité des bulles d'hélium avec la formation de bulles le long des joints de grains, des macles ou encore des fissures [72].

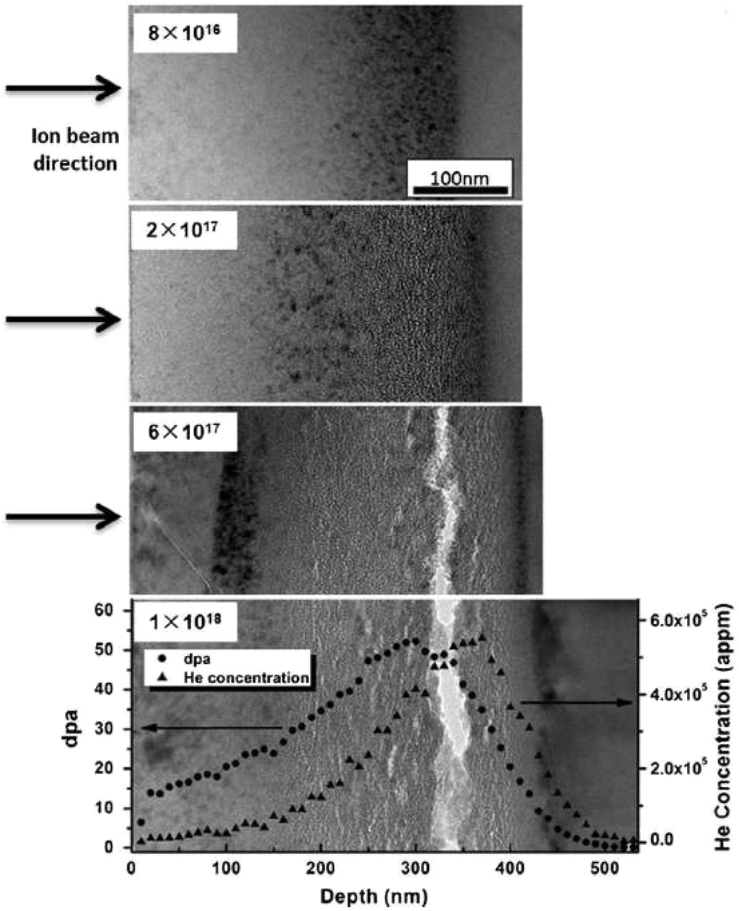


FIGURE I.10 – Micrographies MET de Ti_3AlC_2, après implantation avec des ions He^+ entre 8×10^{16} et 1×10^{18} cm^{-2} à RT [73].

Dans Ti_3SiC_2, l'augmentation de la température conduit à la croissance des bulles [77] puis à la formation de structures allongées à 750°C. À cette température, les défauts complexes diffusent jusqu'à deux fois la profondeur d'implantation, principalement le long des joints de grains. D'après les calculs réalisés dans Ti_3SiC_2 [78, 79], l'hélium a tendance à s'agglomérer dans les plans de Si [80]. Après implantation à 5×10^{16} cm^{-2} à 500°C, l'hélium devient suffisamment mobile pour diffuser vers les plans de Si et forme des bulles d'hélium allongées favorisant grandement la facturation entre les plans de Ti et Si [80].

3.2.2.2 Cr_2AlC

Les calculs DFT réalisés par C. Wang *et al.* [81] prédisent une faible mobilité de l'hélium dans Cr_2AlC à RT, avec une énergie d'activation de 1,21 eV et un coefficient de diffusion de 3.81×10^{-24} $cm^2.s^{-1}$.

Les analyses ERD (*Elastic Recoil Detection*) de C. Wang *et al.* [67] après implantation à 1×10^{17} cm^{-2} montrent une légère diffusion de l'hélium vers la surface de l'échantillon entre 430 et 600°C. À 750°C, l'hélium désorbe et des cloques de 5-7 μm de diamètre sont mises en évidence en surface par microscopie électronique à balayage (MEB).

4 Modélisation de l'endommagement

De nombreux modèles phénoménologiques ont été développés pour prédire l'endommagement dans les solides irradiés. Ils sont présentés dans l'article de revue de W. J. Webber [82]. Le premier modèle, donnant une description la plus générale de l'endommagement, proposé par Gibbons [83] et calculé à partir de la loi statistique de Poisson, propose que la variation d'endommagement f_D en fonction de la fluence suit l'équation suivante :

$$f_D = f_D(\infty)\left[1 - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(\sigma\phi)^k}{k!} \exp(-\sigma\phi)\right] \tag{I.5}$$

avec $f_D(\infty)$ la valeur de f_D mesurée à saturation, σ la section efficace de désordre ou de création de défauts et n le nombre d'impacts d'ions nécessaires pour créer un endommagement permanent du matériau. Le modèle de Gibbons repose principalement sur le paramètre n et prédit plusieurs mécanismes.

Le modèle *Direct Impact* ($n = 1$) prédit que chaque ion incident crée un endommagement permanent dans un volume donné de la cible, contrôlé par la probabilité qu'un ion incident interagisse avec un volume non perturbé du cristal. L'évolution de l'endommagement s'écrit alors :

$$f_D = f_D(\infty)[1 - \exp(-\sigma\phi)] \tag{I.6}$$

À faible fluence ce modèle peut être approximé par une fonction linéaire $f_D = \sigma\phi$ signifiant que l'endommagement est obtenu par une seule cascade, généralement due à la formation de défauts ponctuels.

Le modèle *Cascade-Overlap* ($n > 1$) est généralement utilisé pour les matériaux dont l'évolution de l'endommagement est de forme sigmoïdale. Dans ce cas, la valeur de n est supérieure à 1 et l'on parle par exemple de *Double Cascade-Overlap* lorsque $n = 3$, l'équation I.5 devenant :

$$f_D = 1 - [(1 + \sigma_t\phi + \frac{\sigma_t^2\phi^2}{2}) \exp(-\sigma_t\phi)] \tag{I.7}$$

avec σ_t la section efficace d'endommagement totale.

L'endommagement peut aussi être dû à une accumulation d'impacts, c'est-à-dire que l'atome cible a besoin de plusieurs impacts pour être déplacé de manière permanente. On parle alors de *Damage Accumulation* ($n >> 1$) et la cinétique d'endommagement est retardée par rapport à un modèle tel que le *Direct Impact*.

L'accumulation de défauts et l'amorphisation peuvent aussi se produire par combinaison de deux procédés. Par exemple, le modèle *Direct-Impact/Defect-Stimulated* prend en compte l'amorphisation produite par une seule collision par atome (*Direct-Impact*) et par la stimulation à l'interface amorphe/cristal (*Defect-Stimulated*). La croissance de l'amorphe à l'interface amorphe/cristal est stimulée par les défauts, les cascades d'endommagement ou encore les ions implantés. Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$f_D = 1 - \frac{\sigma_a + \sigma_s}{\sigma_s + \sigma_a \exp[(\sigma_a + \sigma_s)\phi]} \tag{I.8}$$

avec σ_s la section efficace d'amorphe stimulé. Dans ce modèle, la contribution du *Direct-Impact* est nécessaire, c'est-à-dire $\sigma_a > 0$, sinon $f_D = 0$.

La figure I.11 présente les différents modèles détaillés précédemment. La figure I.12 montre l'évolution de la fraction d'amorphe en fonction de la dose pour quelques céramiques et met en évidence l'utilisation des différents modèles présentés.

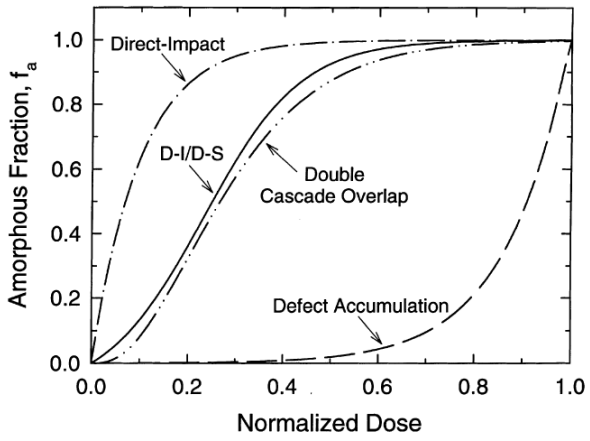


FIGURE I.11 – Représentation de l'évolution de la fraction d'amorphe en fonction de la dose à partir des modèles *Direct Impact*, *Double-Cascade-Overlap*, *Defect Accumulation*, et *Direct-Impact/Defect-Stimulated* [82].

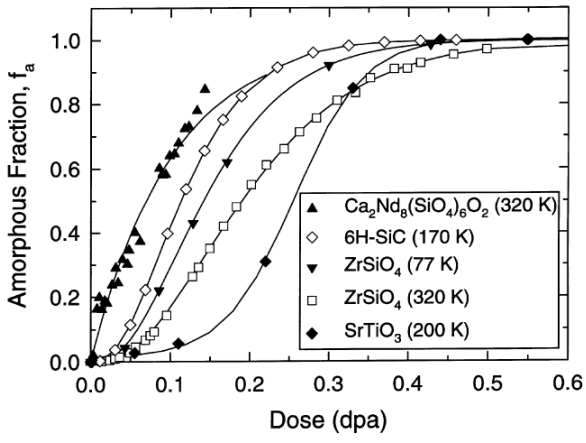


FIGURE I.12 – Évolution de la fraction d'amorphe en fonction de la dose pour différentes céramiques [82].

Malgré l'utilisation de ces modèles pour modéliser certaines courbes expérimentales, ces derniers ont une limite d'interprétation physique. Leur évolution est de forme simple et ne permet pas de modéliser une évolution en plusieurs étapes (comme c'est le cas pour le Zr [84] ou le GaN [85] irradié avec des ions de faible énergie). De plus, même les modèles les plus avancés tels que le DI/DS prédisent que l'endommagement est proportionnel à la fluence, signifiant que tous les mécanismes intervenants doivent être présents dès le début et jusqu'à la fin de l'évolution.

Suite aux limitations citées, un autre modèle phénoménologique a été développé afin de modéliser un endommagement en plusieurs étapes [86]. Ce modèle, nommé MSDA pour *Multi-Step-Damage-Accumulation*, repose sur la considération que l'endommagement résulte d'une série de réorganisation atomique provoquée par des sollicitations microscopiques et macroscopiques. Chaque nouvelle étape se produit lorsque la structure du matériau irradié est déstabilisée par l'accumulation des défauts, c'est-à-dire lorsque la configuration atomique actuelle devient énergétiquement moins favorable qu'une autre.

L'équation décrivant l'endommagement dans le cas général pour m étapes peut être obtenue à partir du raisonnement suivant : la première étape décrit la transformation d'une structure parfaitement cristalline vers une structure endommagée, via le mécanisme de *Direct Impact*, et suit donc l'équation suivante :

$$f_{d,1} = f_{d,1}^{sat}[\exp(-\sigma_1\phi)] \qquad \text{pour} \qquad 0 < \phi < \phi_1 \tag{I.9}$$

avec $f_{d,1}^{sat}$ le niveau d'endommagement à saturation de la première étape et σ_1 la section efficace de formation de défauts. Généralement, l'endommagement induit par un faisceau d'ions conduit à des modifications supplémentaires de la structure cristalline du matériau, ce qui peut conduire à une seconde étape de transformation structurale. La seule différence avec cette seconde transformation vient du paramètre décrivant l'endommagement à saturation qui varie de $f_{d,1}^{sat}$ à $f_{d,2}^{sat}$, c'est-à-dire de la saturation de l'étape 1 vers la saturation de l'étape 2. L'équation correspondante s'écrit alors :

$$f_{d,2} = f_{d,1}^{sat} + (f_{d,2}^{sat} - f_{d,1}^{sat})[1 - \exp(-\sigma_2(\phi - \phi_1))] \qquad \text{pour} \qquad \phi_1 < \phi < \phi_2 \tag{I.10}$$

À partir des équations I.9 et I.10, l'équation décrivant la transformation de l'étape $i-1$ à l'étape i est :

$$f_{d,i} = f_{d,i-1}^{sat} + (f_{d,i}^{sat} - f_{d,i-1}^{sat})[1 - \exp(-\sigma_i(\phi - \phi_{i-1}))] \qquad \text{pour} \qquad \phi_{i-1} < \phi < \phi_i \tag{I.11}$$

et de manière plus générale, l'équation finale décrivant l'ensemble des m transformations revient à additionner les m étapes individuelles décrites par les équations I.9 et I.10 :

$$f_D = \sum_{i=1}^{m} (f_{d,i}^{sat} - f_{d,i-1}^{sat}) G[1 - \exp(-\sigma_i(\phi - \phi_{i-1}))] \tag{I.12}$$

avec $f_{d,i}$ l'endommagement à saturation pour l'étape i, σ_i la section efficace de formation de défauts pour l'étape i, ϕ et ϕ_{i-1} respectivement la fluence de l'étape i considérée et la fluence seuil de l'étape $i-1$, m le nombre d'étapes considérées et G une fonction transformant les valeurs négatives en 0. La figure I.13 présente l'évolution de la déformation maximale d'un échantillon 4H-SiC implanté à l'hélium. On observe que l'ajustement avec le modèle MSDA en plusieurs étapes décrit bien les deux courbes. Remarquons que dans le cas d'un endommagement en une étape ($m = 1$) l'équation I.12 devient équivalente à l'équation I.6 du modèle de Gibbons pour $n = 1$. Malgré les différences intrinsèques entre ces deux modèles, les interprétations physiques sont similaires lorsque $m = n = 1$. En effet, le modèle de Gibbons prend en compte un seul mécanisme de création de défauts ponctuels du début à la fin de l'irradiation. Le modèle MSDA ($m = 1$) est donc simplement une généralisation du modèle de Gibbons étendu à tout type de défauts. Le type de défaut en question étant caractérisé par la section efficace σ dans les équations I.6 et I.9.

Les modèles décrits précédemment montrent des différences majeures. Par exemple les paramètres n (modèle de Gibbons) et m (modèle MSDA) n'ont pas la même signification physique. Pour le modèle MSDA, m correspond au nombre d'étapes requises pour décrire entièrement l'évolution de l'endommagement alors que pour le modèle de Gibbons n représente le nombre de collisions entre les ions incidents et les atomes du cristal nécessaires pour créer un endommagement permanent dans une région donnée du cristal. De plus, les formes des fonctions représentant les deux modèles sont assez différentes. Le modèle MSDA montre une évolution linéaire pour les faibles fluences contrairement au modèle de Gibbons (lorsque $n > 1$).

Enfin, les paramètres d'ajustement du modèle MSDA peuvent être identifiés expérimentalement pour chaque étape et f_D ne varie pas en fonction de ϕ mais de $(\phi - \phi_i)$. Cela implique une discontinuité de l'endommagement entre chaque étape, conduisant à différents mécanismes physiques se déroulant lorsqu'une fluence seuil est atteinte.

Rappelons que les modèles présentés dans cette partie sont basés sur une approche phénoménologique. Le choix du modèle à utiliser est donc directement dépendant du type de matériau étudié ainsi que des particules utilisées pour l'irradiation (électrons, ions légers, ions lourds, ...). Cependant il est parfois difficile de discerner les différents modèles. Par exemple, la figure I.14 montre clairement que l'évolution de l'endommagement dans SiC-3C irradié avec des ions Fe^+ peut être décrite aussi bien par un modèle MSDA à deux étapes qu'un modèle DI/DS [87].

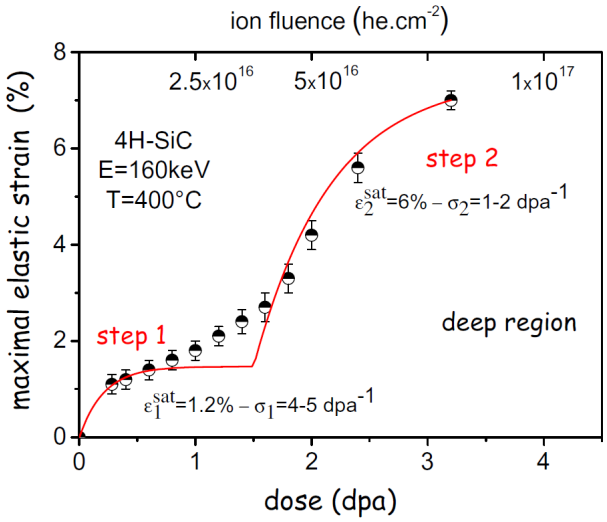


FIGURE I.13 – Variation de la déformation maximale en fonction de l'endommagement (dpa) dans le SiC-4H implanté à 400°C avec des ions He^+. La courbe en rouge est un ajustement des données expérimentales en utilisant le modèle MSDA avec deux étapes [88].

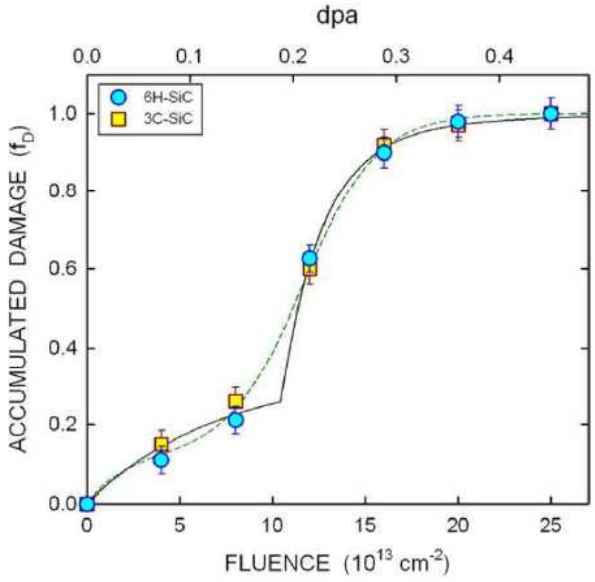


FIGURE I.14 – Évolution de l'endommagement f_D, à la profondeur d'endommagement maximale, en fonction de la fluence et des dpa dans le SiC-6H (cercles) et le SiC-3C (carrés) irradiés avec des ions Fe^+ d'énergie 100 keV à RT. Les lignes continues et pointillées correspondent aux ajustements des données avec les modèles MSDA et DI/DS respectivement [87].

5 Conclusion

Dans ce premier chapitre, la structure des phases MAX ainsi que les propriétés de Cr_2AlC ont été présentées. Grâce à sa très bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion, sa bonne conductivité thermique et ses propriétés mécaniques, Cr_2AlC peut être envisagé pour des applications en conditions extrêmes, notamment pour le revêtement de gaines de combustibles dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée.

Plusieurs études ont été menées afin de comprendre le comportement sous irradiation de Cr_2AlC. Ces dernières ont mis en évidence une augmentation du paramètre de maille c et une diminution de a ainsi qu'une transition ordre - désordre de la phase MAX pour un endommagement proche du dpa, puis l'amorphisation de cette dernière pour un endommagement plus important. Quelques travaux réalisés à 350°C ont démontré la stabilité de Cr_2AlC sous irradiation jusqu'à la centaine de dpa, ainsi que la recristallisation de la phase MAX depuis la phase désordonnée γ-Cr_2AlC à partir 600°C. Le comportement de l'hélium dans Cr_2AlC a été étudié à partir de calculs de DFT montrant que cet élément est peu mobile à RT dans la phase MAX. Expérimentalement, la mobilité de l'hélium a été mise en évidence par ERD, avec une faible mobilité entre 400 et 600°C puis mobilité beaucoup plus élevée à 750°C.

Durant ma thèse je me suis focalisé sur l'étude du comportement de Cr_2AlC sous irradiation ainsi que sur l'étude du comportement de l'hélium dans la phase MAX. L'irradiation aux neutrons demande des équipements expérimentaux conséquents qui ne sont pas facilement disponibles (réacteur expérimental, infrastructures pour la caractérisation de matériaux activés). Pour y remédier, l'implantation ionique peut être utilisée afin de simuler l'irradiation aux neutrons. Cette méthode permet de faciliter la manipulation et la caractérisation des matériaux puisque ces derniers ne sont pas activés et elle permet de comprendre certains mécanismes se produisant lors d'irradiations aux neutrons. De plus, les temps d'exposition sous faisceaux d'ions sont beaucoup plus courts que dans un réacteur expérimental, on parle de quelques heures comparées à plusieurs années. L'étude du comportement de l'hélium dans Cr_2AlC est essentielle pour des applications dans le nucléaire car cet élément est un produit abondamment par désintégration α dans les réacteurs à eau pressurisée. L'implantation d'hélium dans les matériaux est une thématique de recherche de l'Institut Pprime, notamment dans les semiconducteurs tels que le Si [89], le GaN [90], ou encore dans le SiC [91].

Chapitre II

Méthodes expérimentales

1 Introduction

Ce chapitre est dédié aux méthodes expérimentales utilisées durant cette thèse. Dans un premier temps, les échantillons étudiés seront présentés, notamment leur méthode de synthèse. Ensuite, la mesure de déformation par DRX sera développée. Les différents microscopes électroniques utilisés seront présentés et la méthode de préparation de lames minces pour la MET sera détaillée. Enfin, la mesure de résistivité par la méthode de Van der Pauw sera rappelée. Toutes les expériences présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à l'Institut Pprime.

2 Échantillons étudiés

2.1 Monocristaux

Les monocristaux étudiés ont été synthétisés par T. Ouisse et son équipe de recherche au laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) à Grenoble par croissance en solution sous haute température [92]. Pour ce faire, une solution Cr-Al (concentration atomique en chrome $x_{Cr} \approx 0,4$) est maintenue à haute température par induction (1400 - 1500°C) dans un creuset en graphite (pression partielle d'argon de 1,5 bar). Le carbone nécessaire pour former la phase MAX est fourni par le creuset en graphite. Après plusieurs jours à l'air, la

solution solidifiée se dilate jusqu'à briser la paroi de graphite qui se réduit en poudre, et libère des plaquettes monocristallines de Cr_2AlC. La figure II.1 (a) présente une photographie d'un monocristal de Cr_2AlC. Les échantillons ont des formes variées et font quelques centimètres de dimensions latérales pour une épaisseur de quelques centaines de micromètres. La micrographie MEB figure II.1 (b) montre l'état de surface des échantillons et met en évidence des marches. Le polissage induisant une délamination des feuillets des échantillons, ces derniers ont donc été étudiés sans préparation de surface.

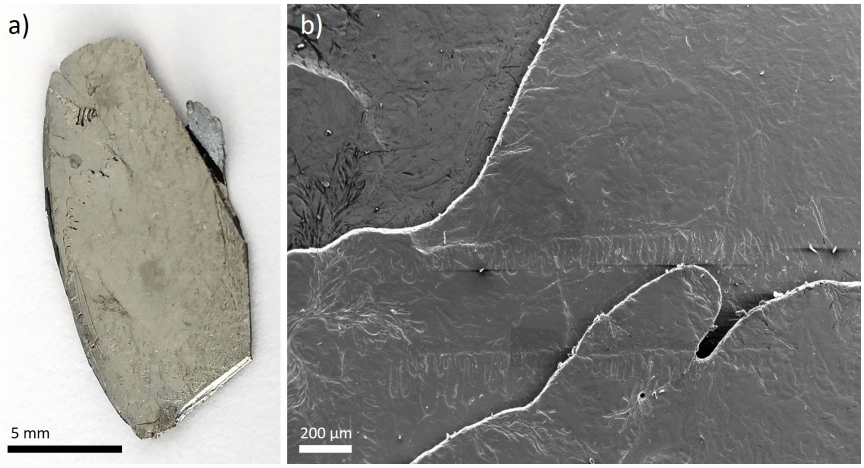


FIGURE II.1 – (a) Photographie et (b) micrographie MEB d'un monocristal de Cr_2AlC.

2.2 Synthèse des films minces

Les films minces ont été synthétisés par pulvérisation magnétron suivi d'un recuit *ex-situ* dans un four à lampe. Le bâti de dépôt est présenté figure II.2. Ce dernier est basé sur le principe de la pulvérisation cathodique, un des effets de l'interaction ions-matière.

Le bâti est maintenu sous vide secondaire (pression de l'ordre de 10^{-6} mbar). Un plasma est formé en introduisant de l'argon au voisinage de la cible et en appliquant une différence de potentiel (quelques centaines de volts) de telle sorte à ioniser le gaz introduit. La présence de puissants aimants permet de confiner le plasma proche de la surface des cibles, de l'auto-entretenir et d'augmenter le taux de pulvérisation des cibles. Le substrat est placé sur un support rotatif afin d'obtenir un dépôt homogène sur l'intégralité du substrat.

Trois cibles de 2,5 pouces peuvent être placées dans le bâti PUMA afin de pulvériser trois éléments différents, idéal pour la synthèse de phases MAX. Les cibles peuvent être alimentées par des générateurs à courant continu (DC) ou alternatif de fréquence modifiable (RF). La

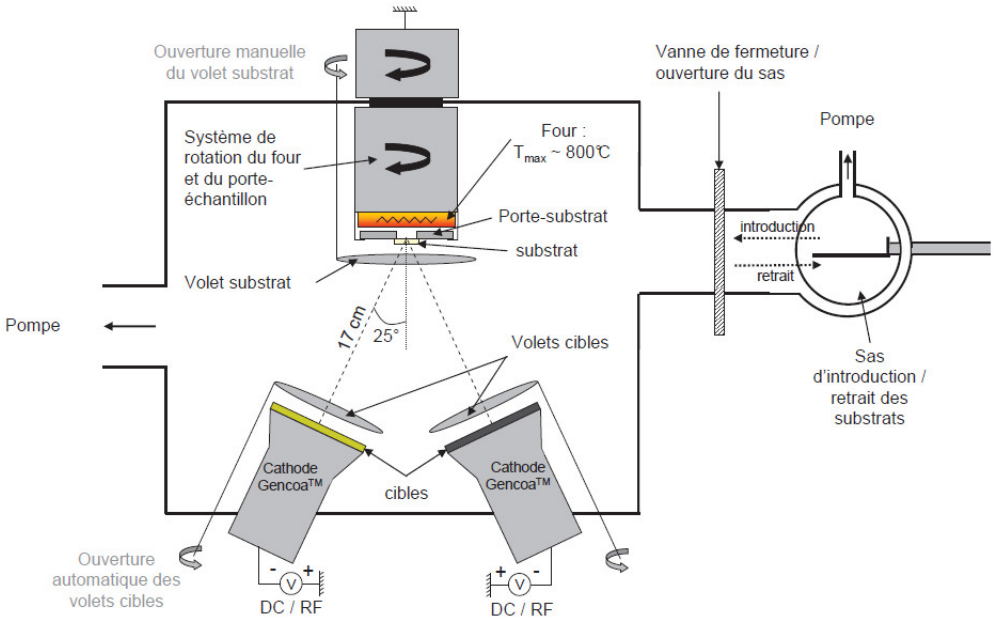


FIGURE II.2 – Schéma illustrant le bâti de dépôt de pulvérisation magnétron PUMA.

puissance appliquée aux cibles permet de contrôler la stœchiométrie du dépôt et la vitesse de déposition.

Pour ce travail de thèse, des couches minces de Cr_2AlC amorphe ont été obtenues lors de dépôts à RT. Les échantillons sont ensuite recuits dans un four à lampe réalisé à l'Institut Pprime. Le four permet de réaliser des recuits rapides jusqu'à 1400°C sous vide secondaire (10^{-5} mbar). Ce dernier est constitué d'une chambre cylindrique entourée de six lampes halogènes réparties de telle sorte à obtenir une température uniforme. Un système de refroidissement à air et eau est utilisé afin de réguler la température des lampes. La puissance des lampes est contrôlée par un régulateur de température permettant de mesurer et d'ajuster la température en temps réel. Le support de l'échantillon est en graphite et permet d'accueillir des échantillons de 2 x 2 cm^2.

3 Mesures de déformation par diffraction des rayons X

La DRX est une technique de caractérisation de la structure cristalline des matériaux largement utilisée pour sa rapidité à mettre en place, les nombreuses informations qu'elle apporte et son caractère non destructif. Cette technique s'appuie principalement sur la loi de Bragg et plus généralement sur les conditions de Laue.

L'évolution de la transition de phase de Cr_2AlC vers γ-Cr_2AlC a été suivie en réalisant des scans $\theta - 2\theta$ sur une large plage angulaire sur les films minces, analysés par affinement Rietveld. La déformation des monocristaux induite par l'implantation a été suivie en réalisant des cartes de l'espace réciproque et des scans $\theta-2\theta$ à proximité de certaines réflexions. L'annexe B présente des rappels théoriques sur la DRX, les dispositifs expérimentaux utilisés et l'analyse de phase par affinement Rietveld.

3.1 Procédure expérimentale

Les diffractomètres permettent de contrôler indépendamment l'inclinaison de l'échantillon (ω) et du détecteur (2θ) (figure II.3) afin d'aligner un vecteur $\vec{H}$ du réseau réciproque avec le vecteur de diffraction ($\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}_0$) (avec $\vec{k}_0$ le vecteur d'onde incident et $\vec{k}$ le vecteur d'onde diffracté tel que $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$ car diffusion élastique). Les vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{k}_0$ forment un angle $2\theta_B$, θ_B étant l'angle de Bragg de la réflexion étudiée. Comme le montre la figure II.4, une rotation $\delta\omega$ de l'échantillon et $\delta 2\theta$ du détecteur conduit à l'égalité entre le vecteur $\vec{K'} = \vec{H} + \vec{q}$ et le vecteur de diffusion ($\vec{k'} - \vec{k}_0$). Ainsi, il est possible de mesurer l'intensité diffusée dans n'importe quelle direction $\vec{q}$ depuis le vecteur $\vec{H}$ du réseau réciproque.

Les échantillons étudiés sont des monocristaux $(000l)$ de Cr_2AlC. Des cartes de l'espace réciproque et des scans symétriques $\theta - 2\theta$ sont réalisés autour des plans $(000l)$ de la phase MAX. Les cartes d'espace réciproque permettent de caractériser la mosaïcité des échantillons et de déterminer la direction de l'espace réciproque perturbée par l'implantation. La mosaïcité caractérise la distribution angulaire d'une famille de plans suivant ω par rapport à la position de Bragg θ_B. Pour cela, l'angle entre le faisceau incident et le détecteur est fixé à une

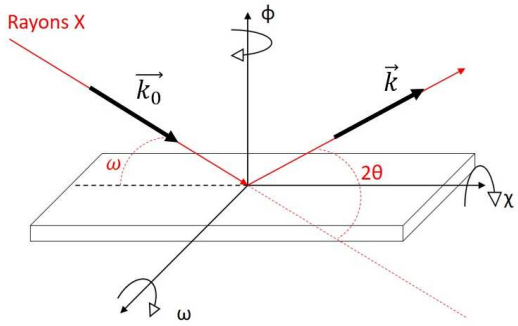


FIGURE II.3 – Schéma d'un goniomètre quatre axes.

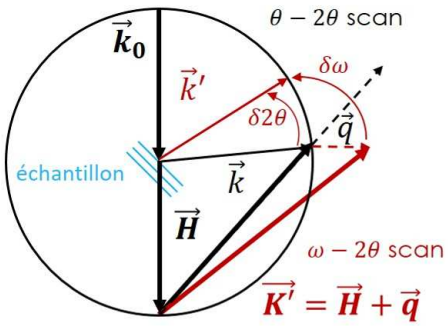


FIGURE II.4 – Représentation des scans symétriques $\theta - 2\theta$ et asymétriques $\omega - 2\theta$.

valeur 2θ associée à une direction cristallographique du matériau étudié puis l'échantillon subit une rotation ω autour de $2\theta/2$. Les plans pour lesquels les vecteurs du réseau réciproque $\vec{H}$ sont de norme constante, mais de directions différentes, correspondent à une même distance interréticulaire mais désorientés les uns par rapport aux autres.

3.2 Application aux monocristaux de Cr_2AlC

La déformation induite par l'implantation ionique est observée en réalisant un scan symétrique $\theta - 2\theta$ autour des réflexions $(000l)$. Le vecteur de diffusion $\vec{K'}$ vaut alors $\vec{K'} = \vec{H} + \vec{q}_N$, avec $\vec{q}_N$ le vecteur déviation, colinéaire avec la normale à la surface. Dans ce formalisme la déformation est définie en fonction de $\vec{H}$ et $\vec{q}$. En effet, si $\vec{H}$ est le vecteur de diffraction correspondant aux plans $(000l)$, alors sa norme est l'inverse de la distance interréticulaire d_{000l}. Les scans réalisés étant symétriques ($\vec{H}$ et $\vec{q}$ colinéaires) pour les réflexions $(000l)$, la déformation suivant la direction normale à la surface s'écrit :

$$\frac{q}{H} \approx -\frac{\Delta d}{d} = -\epsilon_N \tag{II.1}$$

Les observations par DRX ont été réalisées autour des réflexions (0004) et (0006) de la phase MAX Cr_2AlC. Pour une maille hexagonale, les distances interréticulaires d_{hkil} sont données par la relation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkil}^2} = \frac{4}{3}\frac{k^2 + h^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{II.2}$$

Lors de la traversée de l'échantillon, le faisceau de rayons X subit une absorption. La profondeur de pénétration des rayons X, notée e_{RX}, est définie comme la profondeur pour laquelle l'intensité du faisceau incident I_0 est atténuée d'un facteur e. À partir de la loi d'absorption des rayons X, $I = I_0 e^{-\mu x}$ avec μ le coefficient d'absorption linéaire et x la distance parcourue par les rayons X dans l'échantillon, la profondeur de pénétration des rayons X s'écrit :

$$e_{RX} = \frac{\frac{1}{\mu}}{\frac{1}{\sin\beta} + \frac{1}{\sin\gamma}} \tag{II.3}$$

avec γ et β les angles d'incidence et de sortie du faisceau de rayons X par rapport à la surface de l'échantillon, comme indiqué figure II.5.

Pour la raie K_α du cuivre les coefficients d'absorption massique du chrome, de l'aluminium et du carbone sont 251 $cm^2.g^{-1}$, 50 $cm^2.g^{-1}$ et 4 $cm^2.g^{-1}$ respectivement. Le coefficient d'absorption linéaire de la phase MAX Cr_2AlC est 1006 cm^{-1} en prenant une densité de 5,24 $g.cm^{-3}$. La profondeur de pénétration des RX ainsi que l'angle de Bragg et les distances interréticulaires des réflexions étudiées sont présentées tableau II.1. Les rayons X pénètrent entièrement la région implantée ainsi qu'une partie du cristal non perturbé ($R_P^{max} \approx 280$ nm pour une implantation à l'hélium à 60 keV).

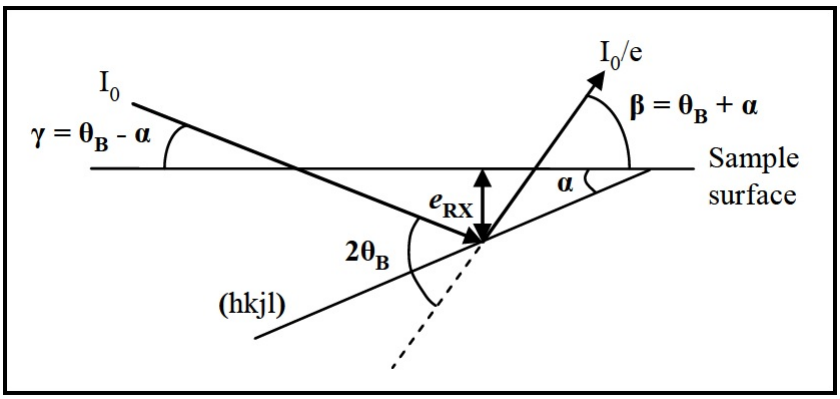


FIGURE II.5 – Définition de la profondeur de pénétration des rayons X.

Réflexion	**(0004)**	**(0006)**
d_{hkil} (Å)	3,20	2,14
θ_B	27,81	42,26
e_{RX} (μm)	1,6	2,4

TABLE II.1 – Profondeur de pénétration des rayons X pour les réflexions (0004) et (0006) de Cr_2AlC. La distance interréticulaire ainsi que l'angle de Bragg θ_B sont aussi reportés.

3.3 Courbes de diffraction

Des scans $\theta - 2\theta$ sont réalisés afin de mesurer la déformation induite par l'implantation. Un exemple de courbe est donné figure II.6 où l'intensité diffractée, représentée en échelle log, est donnée en fonction de q_N/H. La courbe a été réalisée sur un matériau modèle, un monocristal de SiC-4H, implanté à l'hélium à RT (50 keV - 1×10^{16}) [11]. La déformation est calculée à partir de l'équation suivante, obtenue en dérivant la loi de Bragg :

$$\Delta\theta \approx -\left(\frac{\Delta d}{d}\right)_N \tan\theta \tag{II.4}$$

Lorsque les courbes de diffraction des RX sont représentées en fonction de q_N/H les valeurs de déformation peuvent être obtenues pour n'importe quelle réflexion de Bragg. Le pic de diffraction principal localisé en $q_N/H = 0$ correspond au cristal non implanté et sert de référence pour mesurer la déformation de la région implantée. Après implantation, une trainée d'intensité diffractée est observée. Cette intensité est caractérisée par un pic satellite localisé à proximité du pic de diffraction du cristal et de franges d'interférence. Ce comportement met en évidence un gradient de dilatation suivant la direction normale à la surface. Les franges observées proviennent de la diffraction cohérente entre deux régions de même déformation de part et d'autre du maximum d'endommagement. La périodicité des franges dépend directement de la largeur du profil de déformation, la distance entre deux franges est inversement proportionnelle à la largeur séparant deux régions de même déformation. La déformation de la proche surface $(\frac{\Delta d}{d})_S$ et la déformation maximale $(\frac{\Delta d}{d})_M$ sont définies par la position du pic satellite et de la frange la plus éloignée du pic de Bragg respectivement, comme illustré figure II.6.

3.4 Simulation des courbes de diffraction

Les profils de déformation et de désordre ont été calculés en simulant les courbes de diffraction avec le logiciel RaDMaX online [93]. L'intensité diffractée est calculée dans le cadre de la théorie de la diffraction dynamique pour un cristal déformé, formalisée par S. Takagi et D. Taupin, qui permet une analyse des déformations dans les matériaux irradiés. Plus précisément, le logiciel utilise les solutions des équations de Takagi-Taupin formulées par Bartels *et al* [94]. Dans cette approche, la région irradiée est divisée en N sous-régions dans lesquelles la

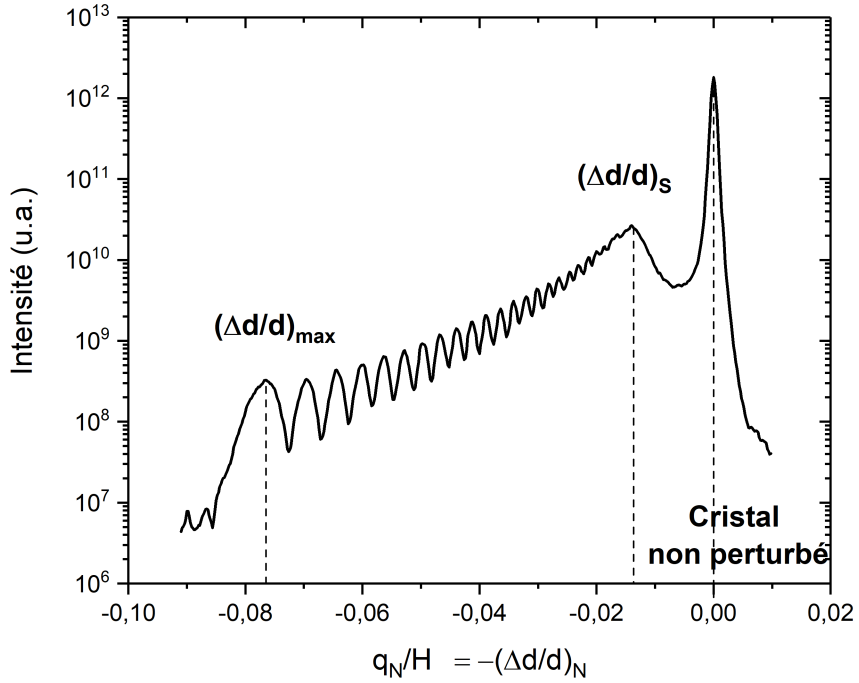


FIGURE II.6 – Scan $\theta - 2\theta$ suivant la direction normale à la surface réalisé autour du pic de diffraction (0004) d'un échantillon de 4H-SiC après implantation à l'hélium. L'abscisse donne les valeurs de déformation. Figure reprise de la référence [11].

composition, la déformation et le désordre sont supposés constants (N généralement compris entre 5 et 150). Le désordre est quantifié par le facteur de Debye-Weller (voir annexe B). Il permet de rendre compte de la diminution de l'intensité diffractée lorsque le désordre augmente dans la région considérée (DW = 1 pour un cristal parfait, DW $\rightarrow$ 0 pour un amorphe). Dans le cas de scans $\theta - 2\theta$ enregistrés suivant la direction normale à la surface on définit usuellement la déformation mesurée comme le troisième élément diagonal du tenseur de déformation e_{zz} :

$$e_{zz} = \frac{d_z(z) - d_z^t h(z)}{d_z^t h(z)} \tag{II.5}$$

avec $d_z(z)$ la distance interréticulaire de la famille de plans diffractant mesurée à la profondeur z et l'exposant th faisant référence à la valeur théorique.

En partant de la région non irradiée du cristal (correspondant à l'intensité diffractée par le monocristal parfait), l'amplitude totale diffractée est construite de manière itérative en combinant les amplitudes diffractées et transmises à chaque interface entre deux sous-régions, et ceux jusqu'à la surface. Ainsi, déterminer les profils de déformation et de désordre en fonction de la profondeur consiste à déterminer les valeurs de déformation et de désordre pour chaque

sous-région considérée, ce qui devient difficilement réalisable sans contraintes supplémentaires. Pour cela RaDMaX online utilise des fonctions B-spline cubiques pour modéliser les différents profils [95], permettant de diminuer le nombre de paramètres à ajuster d'un facteur 10. En utilisant les fonctions B-spline cubique, les profils de déformation et de désordre sont de la forme :

$$f(z) = \sum_{i=1}^{N_\omega} \omega_i B_{i,3}(z) \tag{II.6}$$

avec N_ω le nombre de B-spline cubique utilisé pour décrire les profils, ω_i le poids à déterminer dans la procédure d'ajustement et $B_{i,3}(z)$ un polynôme d'ordre 3. Finalement, avec ce modèle le nombre de paramètres à ajuster passe de $2 \times N$ à $2 \times N_\omega$.

Les profils de déformation présentés ont été ajustés manuellement de telle sorte à ce que la courbe théorique soit la plus proche de la courbe expérimentale. Pour cela, la forme du profil d'endommagement calculé par SRIM a été utilisée comme point de départ.

4 Microscopie électronique

La microscopie électronique est une technique de caractérisation des matériaux à l'échelle microscopique puissante. Cette technique consiste à utiliser un faisceau d'électrons énergétiques (de l'ordre de la dizaine à quelques centaines de keV) afin de sonder la matière et d'acquérir des signaux provenant de diverses interactions entre les électrons et la matière. Les interactions intervenantes sont présentées figure II.7. De nombreuses informations peuvent être obtenues en fonction des signaux enregistrés. Par exemple les modes imagerie et diffraction permettent d'obtenir des informations sur les propriétés physiques ou mécaniques du matériau. La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie offre d'autres possibilités telle que la quantification des espèces chimiques. Ces techniques de microscopie sont largement décrites dans plusieurs ouvrages comme celui de Willian et Carter [96]. La microscopie électronique à balayage et en transmission sont présentées annexe C ainsi que les différentes techniques de caractérisation associées.

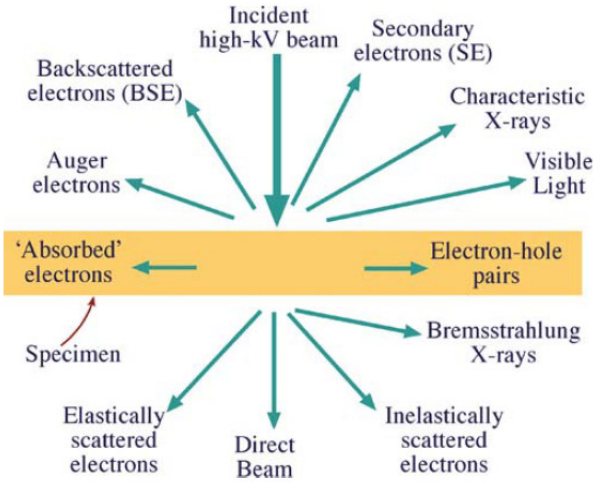


FIGURE II.7 – Illustration des différentes interactions entre un échantillon et un faisceau d'électrons.

4.1 Caractéristiques des microscopes

Plusieurs microscopes électroniques ont été utilisés durant cette thèse. Un microscope électronique à balayage JEOL-7001F TTLS pour les observations de surface, couplé à un détecteur EDS Oxford X-mas pour les analyses chimiques. Un FIB (*Focused Ion Beam*) FEI-HELIOS NanoLab G3 CX pour réaliser les lames de microscopie et des cartographies EBSD ont été réalisées avec l'ensemble de microanalyse EDAX TEAM Pegasus et une caméra rapide HIKARI Super (PV 5500/SU-H). Un microscope électronique en transmission à émission de champ JEOL 2200FS a été utilisé pour les observations des lames minces en coupe transverse. Ce dernier est équipé d'un filtre en énergie situé dans la colonne et travaille à une tension d'accélération de 200 kV. Ce filtre combiné à une fente permet de réaliser de l'imagerie et de la diffraction filtrée en énergie.

4.2 Préparation des échantillons par FIB

Le libre parcours moyen des électrons à 200 keV dans la matière est de l'ordre de la centaine de nanomètres [97]. Les observations MET nécessitent donc des échantillons très minces, de l'ordre de 200 nm pour la microscopie conventionnelle et inférieure à 50 nm pour la microscopie haute résolution. Les lames minces en coupes transverses pour les observations MET ont été préparées par FIB (*Focused Ion Beam*). Cette méthode consiste à coupler un canon à électrons (imagerie) avec un canon ionique de gallium (découpe) afin de creuser la surface d'un échantillon

Tension (kV)	Courant (pA)	Épaisseur (nm)	Inclinaison (°)
30	430	1000	± 5
30	80	700	± 3
16	50	200	± 2
8	21	100	± 2
5	41	< 100	± 6
2	21	Finition	± 6

TABLE II.2 – Paramètres d'amincissement utilisés pour l'amincissement des lames de Cr_2AlC, inspirés des conditions d'utilisation de M. Schaffer *et al.* [100].

et d'en extraire une lame de microscopie. La méthode *Lift out* a été utilisée pour l'extraction de lames minces [98, 99]. Typiquement, les dimensions des lames extraites sont de 10 μm de long, 2 μm d'épaisseur et 3 μm de profondeur. La profondeur choisie est faible puisque la région implantée ne dépasse pas les 500 nm.

À l'aide d'un micromanipulateur la lame est extraite de l'échantillon puis déplacée et collée sur une grille de microscopie par dépôt de platine. Enfin, la lame est amincie en utilisant le faisceau d'ions. L'énergie de départ des ions est de 30 keV et diminue jusqu'à 5 voire 2 keV pour les étapes de finition. Les paramètres généralement utilisés pour amincir les lames minces présentées dans cette thèse sont donnés tableau II.2.

5 Mesures de résistivité - méthode de Van der Pauw

La résistivité des films minces a été mesurée en utilisant la méthode de Van der Pauw [101]. Cette méthode permet de mesurer la résistivité de couches minces en plaçant quatre pointes équidistantes aux extrémités de l'échantillon. Les mesures peuvent être réalisées sur des échantillons de formes quelconques, de surface plate et uniforme.

L'expérience consiste à placer quatre points de contact A, B, C et D sur la surface de l'échantillon. Un courant I est injecté entre les contacts A et B et une tension est mesurée entre C et D, puis un courant est injecté entre B et C afin de mesurer une tension entre A et D comme illustré sur la figure II.8. En utilisant la loi d'Ohm, la résistance de l'échantillon suivant les deux directions perpendiculaires considérées peut être calculée.



FIGURE II.8 – Schéma de principe de la mesure de résistivité par la méthode quatre pointes de Van der Pauw.

Van der Pauw a démontré que la résistivité ρ de l'échantillon obéit à la relation suivante (théorème de Van der Pauw) :

$$\exp[-\frac{\pi R_A}{\rho}t] + \exp[-\frac{\pi R_B}{\rho}t] = 1 \tag{II.7}$$

avec $R_A = \frac{V_{DC}}{I_{AB}}$ et $R_B = \frac{V_{AD}}{I_{BC}}$, t l'épaisseur de l'échantillon et ρ la résistivité du matériau. Pour une forme quelconque de l'échantillon, la solution générale de cette équation s'écrit :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2}\frac{R_A + R_B}{2} \times t \times f(\frac{R_A}{R_B}) \tag{II.8}$$

avec f le facteur de correction de forme obtenu en résolvant l'équation de Van der Pauw. Comme le montre la figure II.9, ce facteur varie peu avec la géométrie, tant que le rapport R_A/R_B est inférieur à 2. Dans le cas d'une géométrie carrée ($R_A \approx R_B$), la résistivité de l'échantillon s'écrit :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2}\frac{R_A + R_B}{2} \times t \tag{II.9}$$

Remarquons que la connaissance de l'épaisseur est nécessaire pour calculer la résistivité du matériau.

En théorie deux mesures de tension sont nécessaires pour obtenir la résistivité d'une couche mince. En pratique huit mesures sont effectuées (quatre mesures réalisées avec un courant positif puis quatre avec un courant négatif), afin de s'affranchir des tensions parasites et de minimiser l'erreur expérimentale.

Les mesures de résistivité ont été réalisées avec le dispositif HMS-5500 d'Ecopia.

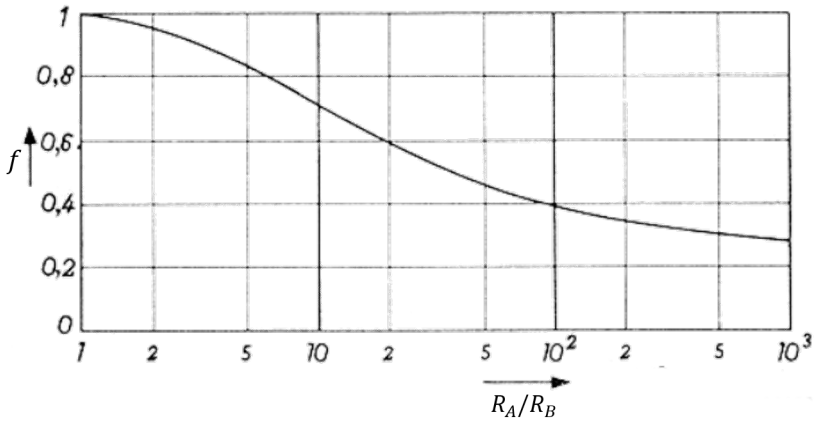


FIGURE II.9 – Évolution du facteur de correction f en fonction de R_A/R_B.

Chapitre III

Synthèse et endommagement des films minces de Cr_2AlC

1 Introduction

Dans ce chapitre le comportement de films minces de Cr_2AlC irradiés avec des ions He^+ est étudié. Des films minces d'environ 200 nm d'épaisseur ont tout d'abord été synthétisés par pulvérisation de trois cibles de chrome, aluminium et carbone à RT, cette opération de dépôt étant suivie d'un recuit *ex-situ* afin d'obtenir des films minces monophasés de Cr_2AlC. Les effets de la composition chimique et de la température de recuit ont été étudiés par DRX, MEB et MET pour déterminer le couple composition-température permettant d'avoir des films minces monophasés et continus.

L'énergie d'implantation des ions a été choisie afin d'obtenir un profil d'endommagement aussi constant que possible sur toute la profondeur du film mince. La transformation ordre - désordre a été suivie par DRX et par mesure de résistivité électrique. L'effet de la température a été étudié en réalisant des implantations aussi bien à RT qu'à 350°C.

2 Synthèse de films minces de Cr_2AlC

2.1 État de l'art

Des films minces de Cr_2AlC ont été synthétisés pour la première fois par Schneider *et al.* sous forme de films minces polycristallins monophasés par co-pulvérisation de cibles de Cr, Al et C à 850°C sur un substrat de silicium de type (111) [102]. Une étude systématique sur l'effet de la composition chimique a été réalisée. La modification des ratios Cr/C de 1,72 à 3,48 et Cr/Al de 1,42 à 4,18 a permis de mettre en évidence un large domaine de stabilité de la phase MAX ainsi qu'une indépendance des paramètres de maille par rapport aux variations de stœchiométrie [103]. Dans certaines conditions, les phases secondaires Cr_2Al et $Cr_{23}C_6$ peuvent être observées. La phase MAX seule est obtenue pour les domaines de composition $1{,}72 < Cr/C < 1{,}93$ et $1{,}42 < Cr/Al < 2{,}03$. Des résultats similaires ont été obtenus par M. Bugnet (thèse) [104] en variant la puissance appliquée aux cibles de Cr, Al et C, agissant ainsi sur les ratios Cr/C et Cr/Al. Il a déterminé un domaine de puissance pour lequel le film mince obtenu est monophasé, en accord avec les résultats précédents.

La phase MAX Cr_2AlC peut également être obtenue par pulvérisation d'une seule cible Cr_2AlC et croitre sur divers substrats (silicium, alumine polycristallin ou monocristallin et acier) [105]. Li *et al.* [106] et Wang *et al.* [107, 108] ont ainsi synthétisé la phase MAX Cr_2AlC en réalisant des dépôts sur des alliages à base de titane à 370 et 500°C respectivement. Mais, ces résultats sont à considérer avec prudence. En effet, Schneider *et al.* [109, 68] ont mis en évidence par DRX et calorimétrie différentielle à balayage, la formation d'une phase désordonnée de même groupe d'espace que la phase MAX, nommée γ-Cr_2AlC pour une température de dépôt de 560°C, la formation de la phase MAX ayant lieu vers 600°C.

La synthèse de films minces de Cr_2AlC monophasés est aujourd'hui bien maitrisée, elle permet d'obtenir des films faiblement ou fortement texturés. Dans sa thèse, M. Bugnet a synthétisé des films minces épitaxiés et monophasés sur substrat MgO (111) en déposant au préalable une couche tampon de TiN (111) [104]. La relation d'épitaxie est alors $MgO(111)[1\bar{1}0]$ || $Cr_2AlC(0001)[11\bar{2}0]$. La couche tampon permet d'éviter la formation du deuxième variant $MgO(111)[1\bar{1}0]$ || $Cr_2AlC(0001)[10\bar{1}0]$ obtenu lorsque Cr_2AlC croit directement sur MgO.

Les films minces de Cr_2AlC sont principalement réalisés par dépôt en température. Cependant il est possible d'obtenir des films minces de phases MAX en réalisant un dépôt à RT suivi d'un recuit *ex-situ* [110, 111], comme le montrent des études récentes sur Cr_2AlC [112, 113]. Cette seconde méthode a été employée durant ces travaux.

2.2 Résultats et discussions

Les dépôts ont été réalisés sur des substrats commerciaux d'alumine α-Al_2O_3 (0001) de dimension 10 × 10 × 0,5 mm et polis sur une face. L'intérêt de ce type de substrat est multiple. Tout d'abord, aucun phénomène d'interdiffusion n'est observé entre le substrat et le dépôt lors des recuits. De plus, le caractère isolant du substrat permet de mesurer la résistivité du film mince. En revanche, une croissance épitaxiale de Cr_2AlC sur ce type de substrat n'est pas attendue. L'alumine est un matériau de structure hexagonale, comme la phase MAX, mais le désaccord paramétrique entre Al_2O_3 (0001) et Cr_2AlC (0001) est de -5,2% (en prenant a_s=0,271 nm [114] et a_f=0,286 nm [45, 7])

Le dépôt des films minces a été réalisé à RT dans un dispositif de pulvérisation magnétron comportant trois cibles (Cr, Al, C). La composition de ces dépôts a été déterminée par EDX. Ces dépôts ont été recuits sous vide dans un four à lampe entre 400 et 1100°C afin d'évaluer la température la mieux adaptée pour obtenir des films minces de phase MAX monophasés. Des films possédant deux stœchiométries différentes ont été synthétisés. Les premiers possèdent une composition de 2Cr:Al:C correspondant à la composition de Cr_2AlC. Pour les seconds, un excès de 10% d'aluminium est volontairement introduit (2Cr:1,1Al:C) pour obtenir une composition $Cr_2Al_{1,1}C$ afin de compenser l'éventuelle perte d'aluminium lors des recuits sous vide aux températures supérieures à 700°C [115].

2.2.1 Diffraction des rayons X

Les figures III.1 et III.2 présentent respectivement les diffractogrammes de rayons X (scans ω - 2θ) des dépôts de composition 2Cr:Al:C et 2Cr:1,1Al:C pour différentes températures de recuit. Les substrats étant monocristallins, l'acquisition des diffractogrammes en condition symétrique θ - 2θ n'a pas été retenue afin de ne pas saturer le détecteur lors de l'acquisition du pic (0006) du substrat d'alumine. Un léger offset angulaire ω a été systématiquement introduit de telle sorte à obtenir une intensité diffractée de 20 coups/s sur le pic de diffraction (0006)

de l'alumine positionné en $2\theta = 41{,}8°$. Cette procédure permet de garantir l'acquisition de diffractogrammes avec une orientation identique des substrats lors des acquisitions.

L'évolution des diffractogrammes de RX en fonction de la température de recuit est donnée sur la figure III.1 pour la composition 2Cr:Al:C. On observe que les premiers pics de diffraction pouvant être associés au dépôt apparaissent à partir de 600°C pour les deux compositions. Ils correspondent principalement à la DRX sur les plans (0002), $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}3)/(0006)$ et $(10\bar{1}6)$ de la phase MAX Cr_2AlC. On observe également un pic de diffraction supplémentaire en $2\theta = 43{,}5°$, associé aux plans (103) de la phase Cr_2Al en accord avec la littérature [103, 104]. Un film mince polycristallin, à priori principalement composé de la phase MAX Cr_2AlC, est donc obtenu.

Lorsque la température de recuit augmente jusqu'à 900°C, on observe l'apparition de pics de diffraction supplémentaires de faible intensité qui peuvent facilement être associés à des familles de plans de la phase MAX de faible intensité relative (plans (0004) et $(10\bar{1}1)$). Les pics de diffraction déjà présents après le recuit à 600°C s'affinent et deviennent plus intenses, sans doute en raison de la croissance des grains et/ou de l'amélioration de la qualité cristalline des grains de phases MAX formés. Lorsque la température de recuit atteint 1000°C, on observe de nouveau une augmentation d'intensité des pics de diffraction associés à Cr_2AlC mais également la disparition du pic de diffraction associé à Cr_2Al ainsi que l'apparition de pics de diffraction pouvant être associés à la formation du carbure de chrome Cr_7C_3 [104, 116]. Après un recuit à 1100°C, seuls les pics de diffraction associés à la phase Cr_7C_3 sont observés. Il apparait clairement qu'au-delà de 900°C une évaporation importante d'aluminium intervient, générant la disparition progressive des phases Cr_2Al et Cr_2AlC.

Pour les dépôts de composition 2Cr:1,1Al:C, des observations très similaires sont réalisées (figure III.2). Il existe cependant une différence importante puisque l'apparition de pics de diffraction pouvant être associés à la formation de la phase Cr_2Al n'est pas observée. En d'autres termes, en choisissant cette composition, des films minces polycristallins et monophasés de la phase MAX Cr_2AlC peuvent être obtenus. De nouveau, lors d'un recuit à 1000°C, l'observation de pics de diffraction associés au carbure de chrome Cr_7C_3 atteste de l'importante évaporation de l'aluminium à cette température.

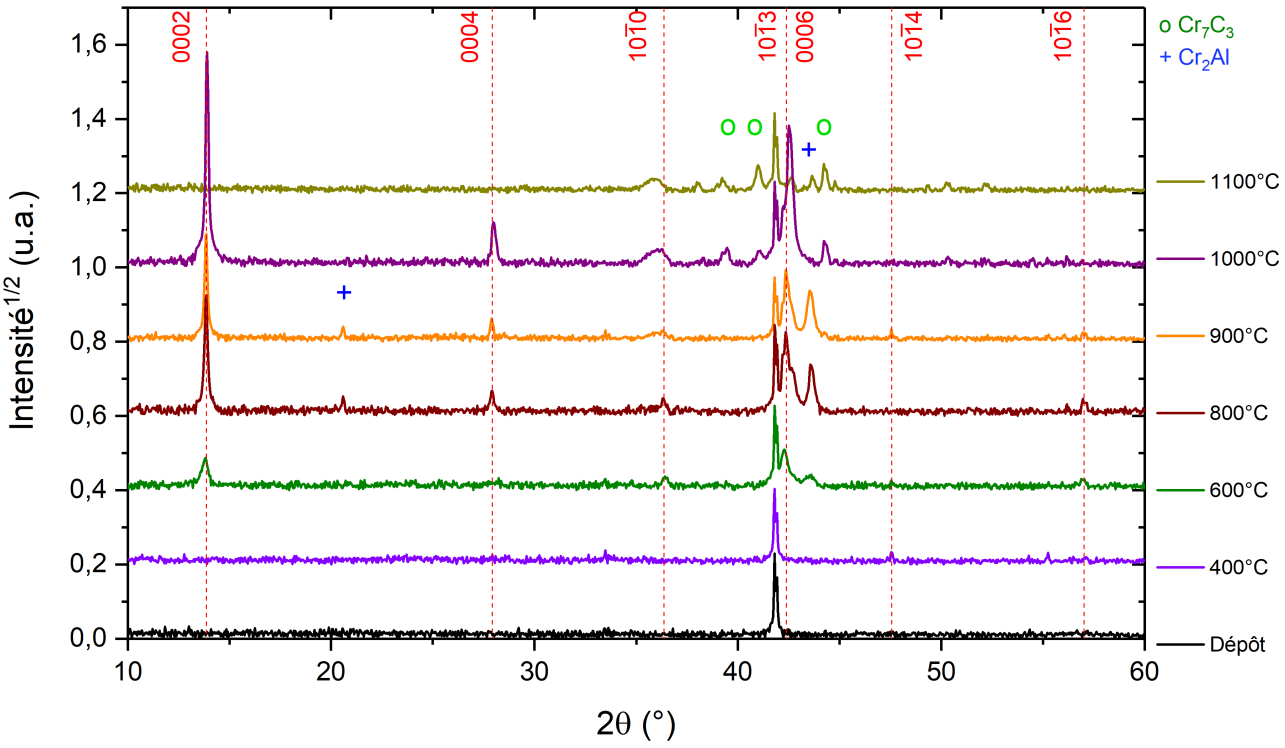


FIGURE III.1 – Diffractogrammes de RX de dépôts de composition 2Cr:Al:C recuits entre 400 et 1100°C. Le diffractogramme du dépôt avant recuit est présenté pour comparaison.

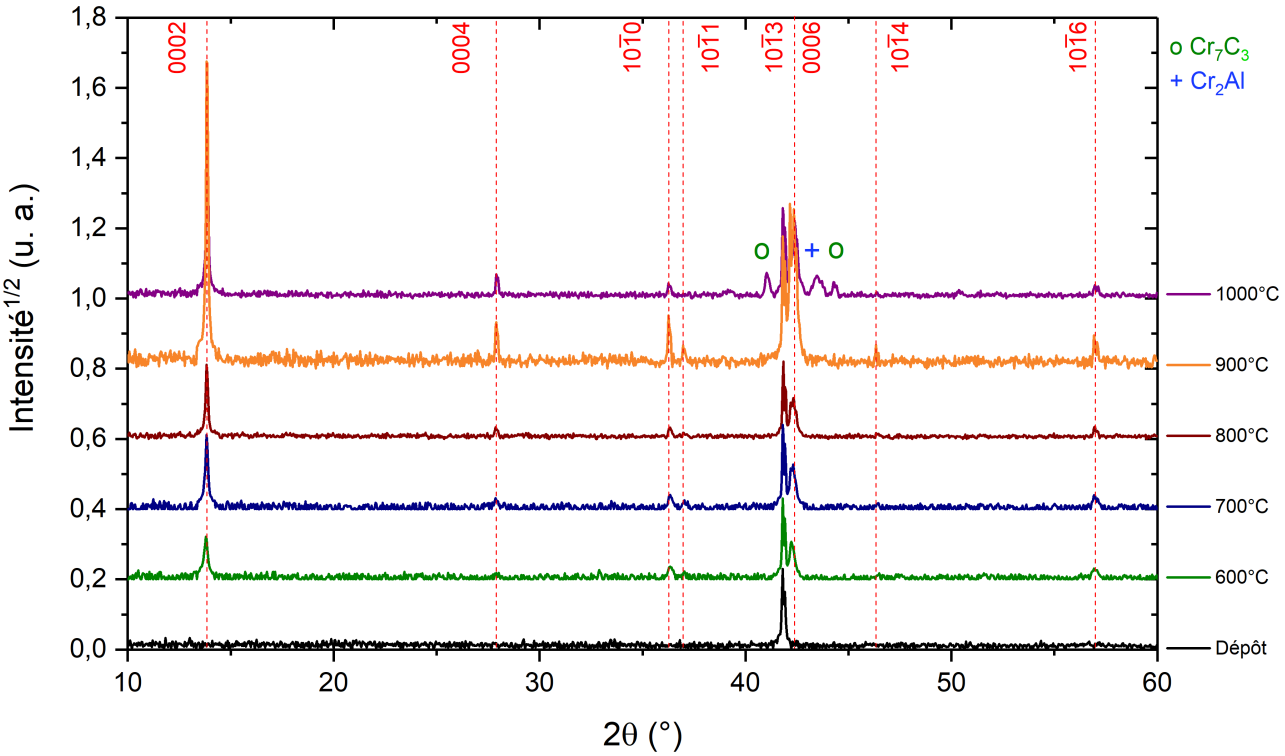


FIGURE III.2 – Diffractogrammes de RX de dépôts de composition 2Cr:1,1Al:C recuits entre 600 et 1000°C. Le diffractogramme du dépôt avant recuit est présenté pour comparaison.

Notons que les paramètres de maille mesurés pour les deux compositions varient peu en fonction de la température de recuit avec 0,284 nm $\leq a \leq$ 0,286 nm et 1,277 nm $\leq c \leq$ 1,282 nm. Les valeurs obtenues sont en très bon accord avec la littérature [102, 103].

Ces premières observations par DRX mettent en évidence la possibilité d'obtenir des films minces polycristallins et monophasés de Cr_2AlC pour une gamme de température de recuit allant de 600 à 900°C.

2.2.2 Microscopie électronique à Balayage

Des observations MEB ont été réalisées afin d'obtenir des informations sur la microstructure des films minces en fonction de la température de recuit et de la composition des dépôts. La figure III.3 présente des micrographies d'un dépôt de composition 2Cr:Al:C recuit à 800°C (a, b) et 1000°C (c, d) et d'un dépôt de composition 2Cr:1,1Al:C recuit à 900°C (e, f).

Pour la composition 2Cr:Al:C, on peut tout d'abord observer que le film mince obtenu après un recuit à 800°C (a, b) possède une microstructure relativement homogène avec la présence de trous régulièrement répartis et possédant un diamètre de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les analyses chimiques en EDX indiquent, qu'en dehors de ces trous, le film mince possède une stœchiométrie correspondant à celle de Cr_2AlC. Après recuit à 1000°C (c, d), les micrographies obtenues révèlent la présence de deux types de régions distinctes. Le premier type de région est composé d'un film mince avec des grains de petite taille ($\approx 1\mu$m) et de plus grande taille ($\approx 10\mu$m). La composition de ces grains est homogène et correspond à Cr_2AlC. Les contrastes du second type de région sont caractéristiques de trous de plusieurs micromètres de large, possédant une composition chimique hétérogène. D'après les analyses EDX, les zones noires correspondent au substrat Al_2O_3 et les zones claires à la phase Cr_7C_3. On peut ici facilement proposer que la formation de Cr_7C_3 est principalement due à l'évaporation d'aluminium.

Les micrographies du dépôt de composition 2Cr:1,1Al:C recuit à 900°C (e, f) révèlent que le film mince obtenu est relativement homogène, avec des grains de dimensions hétérogènes comprises entre 0,1 et 5 μm. Les zones noires d'environ 100 nm de large correspondent à des trous. Les analyses EDX montrent un film mince homogène en composition chimique, aucune phase secondaire n'est observée. Notons enfin que les variations de contraste observées sur les micrographies en électrons rétrodiffusés (b, d, f) peuvent être dues à des variations d'épaisseur ou à des différences d'orientation cristallographique [117].

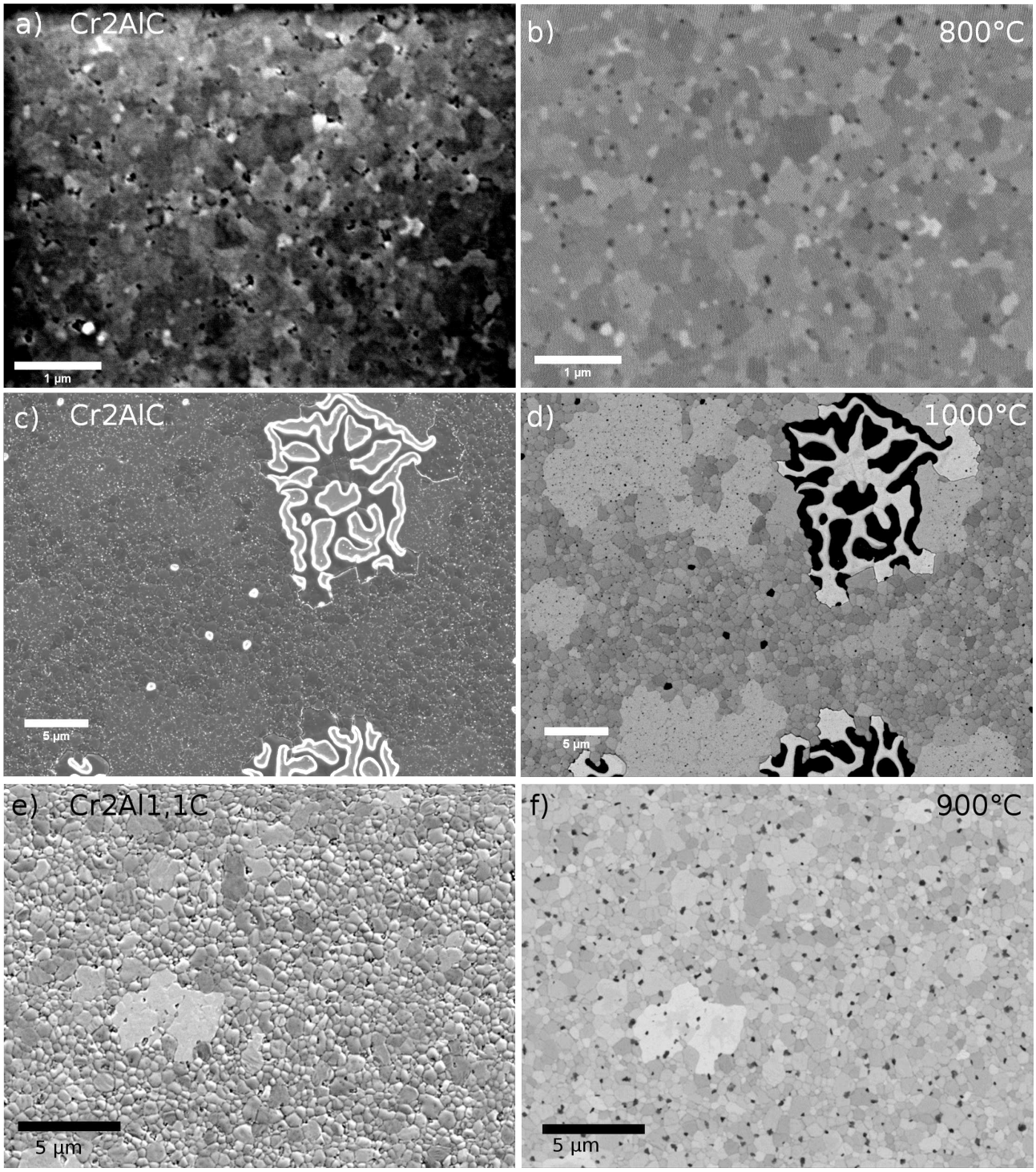


FIGURE III.3 – Micrographies MEB de dépôts de Cr_2AlC recuits à 800°C (a, b) et 1000°C (c, d) et de $Cr_2Al_{1,1}C$ recuit à 900°C (e, f). Gauche (a, c, e) : micrographies en électrons secondaires, droite : (b, d, f) micrographies en électrons rétrodiffusés.

2.2.3 Cartographie EBSD

La figure III.4 montre une cartographie d'orientation EBSD réalisée sur un dépôt de composition 2Cr:Al:C recuit à 1000°C. L'orientation des grains est représentée par rapport à la direction normale à la surface. La cartographie montre un film mince polycristallin, en accord avec les observations en DRX. Les régions noires correspondent aux trous mis en évidence par MEB. La figure de pôle associée à cette cartographie d'orientation montre une orientation préférentielle [0001] des grains du film mince. Cette orientation préférentielle est en bon accord avec l'intensité élevée des pics de diffraction (000l) en DRX (figures III.1 et III.2).

2.2.4 Microscopie électronique en transmission

Le dépôt de composition 2Cr:1,1Al:C recuit à 900°C a été observé en coupe transverse par MET. La figure III.5 présente (a) une micrographie en champ clair d'un grain du film mince orienté suivant la direction [000l] et (b) le cliché de diffraction associé. Le film mince a une épaisseur comprise entre 180 et 200 nm et le cliché de diffraction correspond à la structure de Cr_2AlC. Aucune phase secondaire n'est observée dans le film mince. Aucune relation d'épitaxie n'a été mise en évidence entre le substrat d'alumine et le film mince.

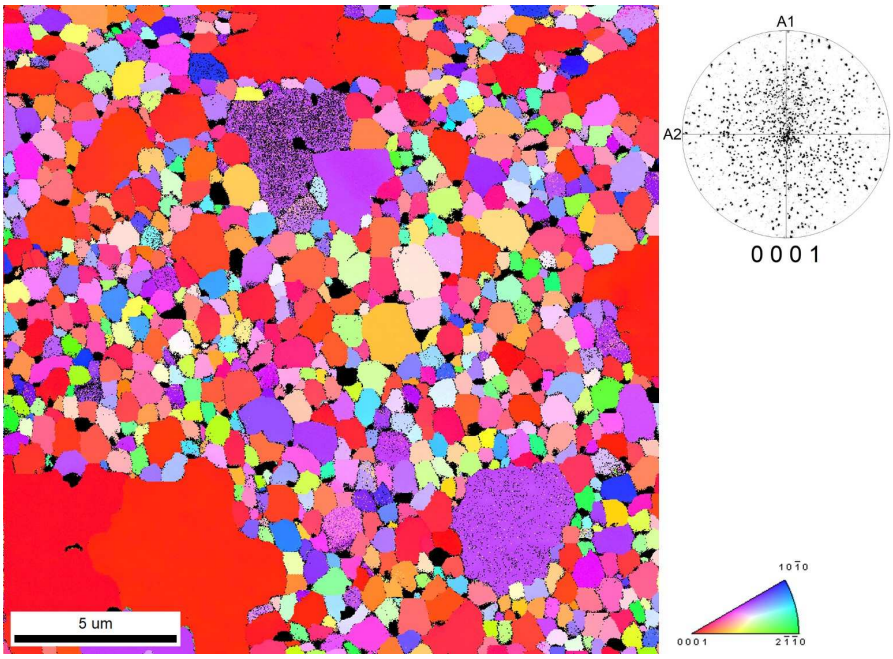


FIGURE III.4 – Cartographie EBSD d'un film mince de Cr_2AlC recuit à 1000°C et figure de pôle associée.

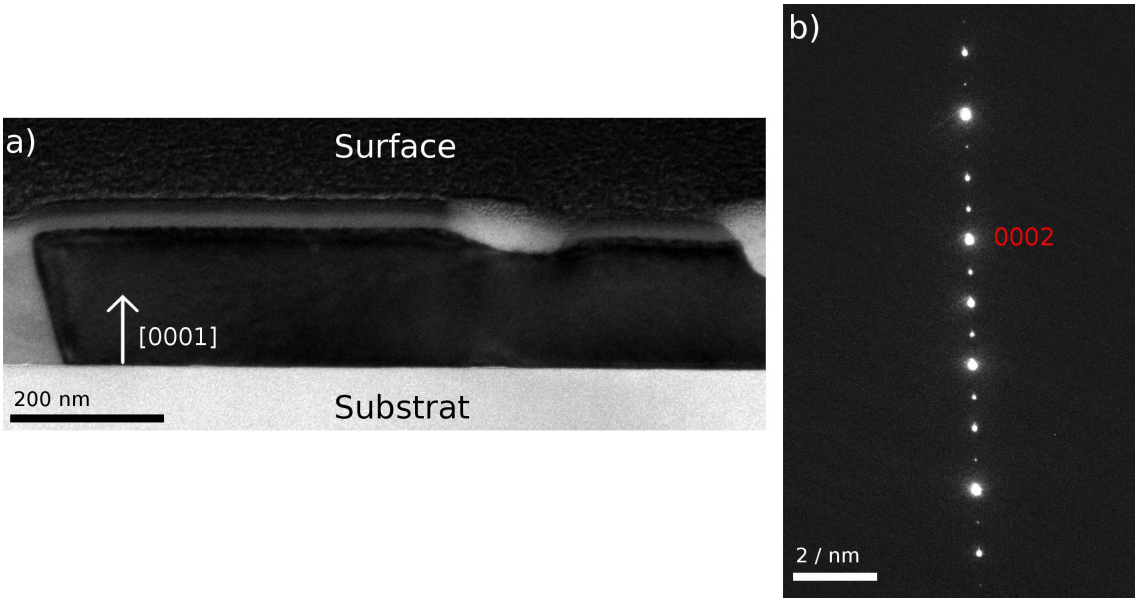


FIGURE III.5 – (a) Micrographie MET en champ clair d'une coupe transverse d'un grain d'un dépôt de $Cr_2Al_{1.1}C$ recuit à 900°C (a) et cliché de diffraction électronique associé.

2.3 Bilan

Deux dépôts de compositions 2Cr:Al:C et 2Cr:1,1Al:C ont été réalisés à RT sur substrat Al_2O_3 (0001) puis recuits entre 400 et 1100°C. L'effet de la composition en aluminium a été mis en évidence, notamment pour compenser l'évaporation de cet élément lors des recuits sous vide à haute température. Cette perte de matière conduit à la formation de la phase secondaire Cr_7C_3 et de trous dans le film mince. Les paramètres de maille de la phase MAX ne dépendent pas de la température de recuit, en accord avec la littérature. La croissance des grains avec l'augmentation de la température a été mise en évidence.

Les deux dépôts réalisés conduisent à la formation de films minces polycristallins après recuit. La distribution en taille des grains est très hétérogène, avec des petits grains de 0,1 à 1 μm de large et des grains plus grands de 5 à 10 μm de large principalement orientés [0001]. L'augmentation globale de la taille des grains en fonction de la température est en bon accord avec l'augmentation de l'intensité des pics de diffraction de Cr_2AlC. Une orientation préférentielle [0001] a été mise en évidence. À partir de ces résultats nous avons choisi d'utiliser des films minces de Cr_2AlC obtenus par recuits à 900°C de dépôts de composition 2Cr:1,1Al:C pour étudier le comportement de Cr_2AlC sous implantation ionique. Cette combinaison composition-température conduit à un film monophasé, continu et avec les pics de diffraction les plus intenses.

3 Irradiation des films minces

Les films minces de Cr_2AlC ont été implantés avec des ions He^+ à 180 keV dans l'implanteur de l'institut Pprime à RT et à 350°C. Les profils d'implantation et d'endommagement ont été calculés avec le logiciel SRIM et sont présentés figure III.6. Les énergies seuil de déplacement par défaut du logiciel ont été utilisées, soit 25 eV pour le chrome et l'aluminium et 28 eV pour le carbone et la masse volumique de Cr_2AlC a été fixée 5,24 $g.cm^{-3}$ [45]. Le profil d'endommagement est approximativement constant sur toute la profondeur du film mince et la concentration en hélium implantée dans le film mince est négligeable ($< 0,1$ %).

J.C. Nappé a démontré que, dans le cas de Ti_3SiC_2, la phase MAX n'est pas sensible aux interactions électroniques tant que la perte d'énergie inélastique est inférieure à 28 $keV.nm^{-1}$ [118, 26]. La perte d'énergie inélastique des ions He^+ dans Cr_2AlC ne dépasse pas 0,6 $keV.nm^{-1}$ et, même si les phases MAX considérées sont différentes, il apparait raisonnable de ne considérer ici que les collisions nucléaires.

Le comportement sous irradiation des films minces de Cr_2AlC a été suivi par DRX et mesures de résistivité en utilisant la méthode de Van der Pauw.

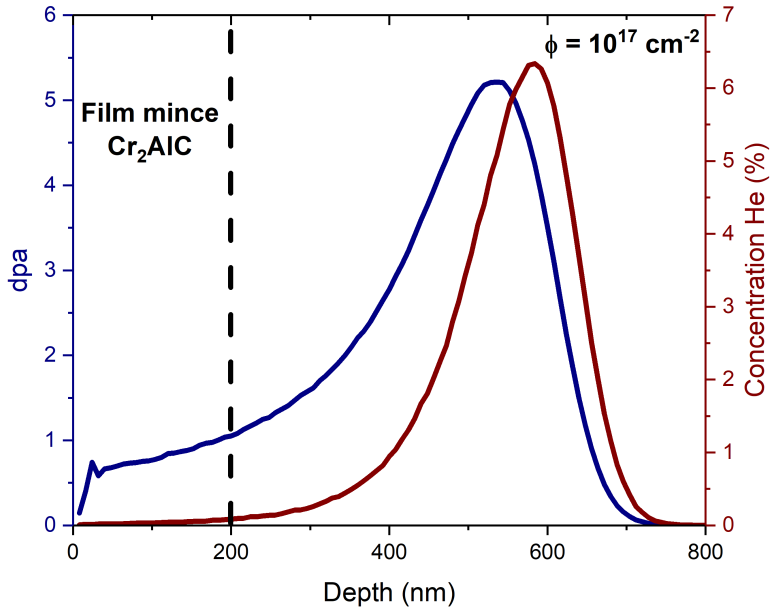


FIGURE III.6 – Profils d'endommagement et d'implantation dans Cr_2AlC implanté avec des ions He^+ à 180 keV, calculés avec SRIM.

3.1 Irradiation à température ambiante

Les films minces ont été implantés avec des ions He^+ à 180 keV à RT avec des doses comprises entre 2×10^{15} et 1×10^{17} cm^{-2} ce qui correspond à des déplacements par atome compris entre 0,02 et 1 dpa.

3.1.1 Diffraction des rayons X

La figure III.7 présente les diffractogrammes de RX des films minces de Cr_2AlC irradiés entre 0 et 1 dpa. Le pic intense localisé à la position $2\theta = 41,8°$ correspond au pic (0006) du substrat. Lorsque le nombre de dpa augmente, les pics de diffractions $(000l)$ se déplacent vers les bas angles et le pic $(10\bar{1}0)$ vers les grands angles, indiquant une augmentation du paramètre de maille c et une diminution de a. La diminution de l'intensité des pics de diffraction de Cr_2AlC met en évidence l'endommagement progressif du film mince lorsque la fluence augmente.

Nous avons vu chapitre I que l'irradiation de Cr_2AlC conduit à une transition vers la phase désordonnée γ-Cr_2AlC. Afin de suivre quantitativement l'évolution de la transition de phase, les diffractogrammes ont été analysés par affinement Rietveld à l'aide du logiciel MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*). Les contributions de Cr_2AlC (rouge) et de γ-Cr_2AlC (vert) sont représentées sur la figure III.7 avec le facteur de fiabilité pondérée R_{wp} correspondant à chaque ajustement. On peut dès à présent noter que les valeurs de R_{wp} obtenues sont faibles (4 à 7%), confirmant l'impression visuelle que les affinements sont de très bonnes qualités. Parmi les principales observations, on notera en particulier que :

- La formation de la phase γ-Cr_2AlC est observée à partir de 0,1 dpa.
- L'augmentation du paramètre de maille c de la phase MAX conduit à une séparation des pics (0006) et $(10\bar{1}3)$ à partir de 0,3 dpa.
- Les pics de diffraction $(10\bar{1}1)$ et $(10\bar{1}3)$ de Cr_2AlC disparaissent respectivement à partir de 0,2 et 0,6 dpa.
- On observe une diminution progressive de l'intensité des pics $(000l)$ de la phase MAX lorsque la fluence augmente et leur disparition au-delà de 0,8 dpa.
- Au contraire, l'intensité des pics de diffraction de la phase γ-Cr_2AlC augmente avec la fluence, au détriment de la phase MAX.
- Seule la phase γ-Cr_2AlC est présente après 1 dpa et les pics de diffraction correspondent aux plans $(10\bar{1}0)$, (0002), $(10\bar{1}1)$ et $(10\bar{1}2)$ de la phase désordonnée.

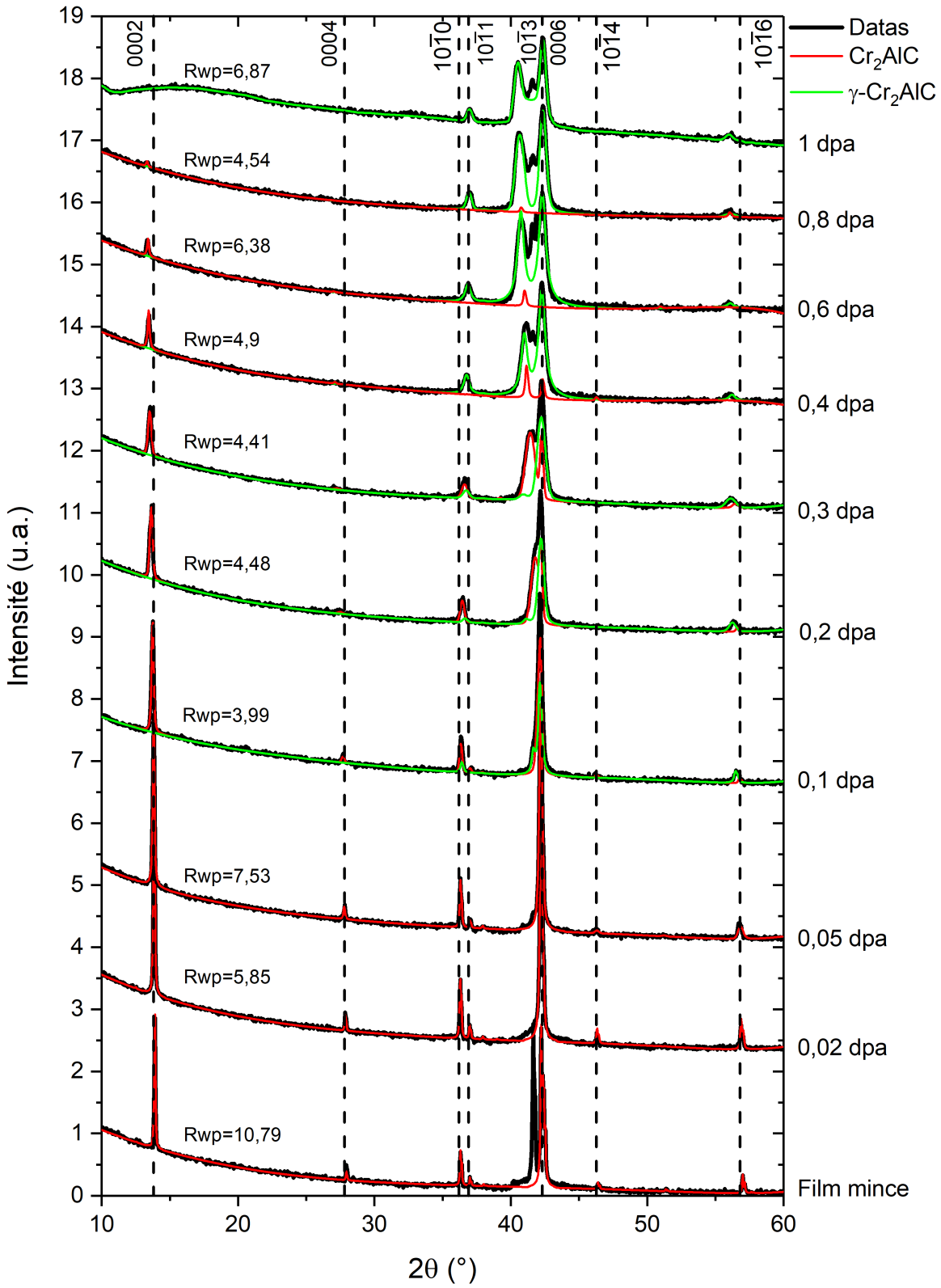


FIGURE III.7 – Diffractogrammes de RX et affinements Rietveld de films minces de Cr_2AlC implantés entre 0 et 1 dpa. La contribution de Cr_2AlC (rouge) et de γ-Cr_2AlC (vert) sont représentés.

Les paramètres de maille des deux phases ont été obtenus à partir de l'affinement Rietveld des diffractogrammes. Les figures III.8 (a) et (b) présentent l'évolution de la déformation des paramètres de maille a et c de Cr_2AlC et γ-Cr_2AlC. Le paramètre de maille a de Cr_2AlC augmente légèrement jusqu'à 0,05 dpa. Cette augmentation est attribuée à la relaxation des contraintes emmagasinées durant la synthèse. Lorsque la fluence augmente, les paramètres de maille a des deux phases diminuent jusqu'à 1,4 % à 0,4 dpa pour Cr_2AlC et 1,8 % à 1 dpa pour γ-Cr_2AlC. Le paramètre de maille c des deux phases augmente avec la fluence jusqu'à environ 3,8% pour Cr_2AlC et 4,4 % pour γ-Cr_2AlC après irradiation à 1 dpa. Les paramètres de maille des deux phases évoluent de manière similaire avec la fluence.

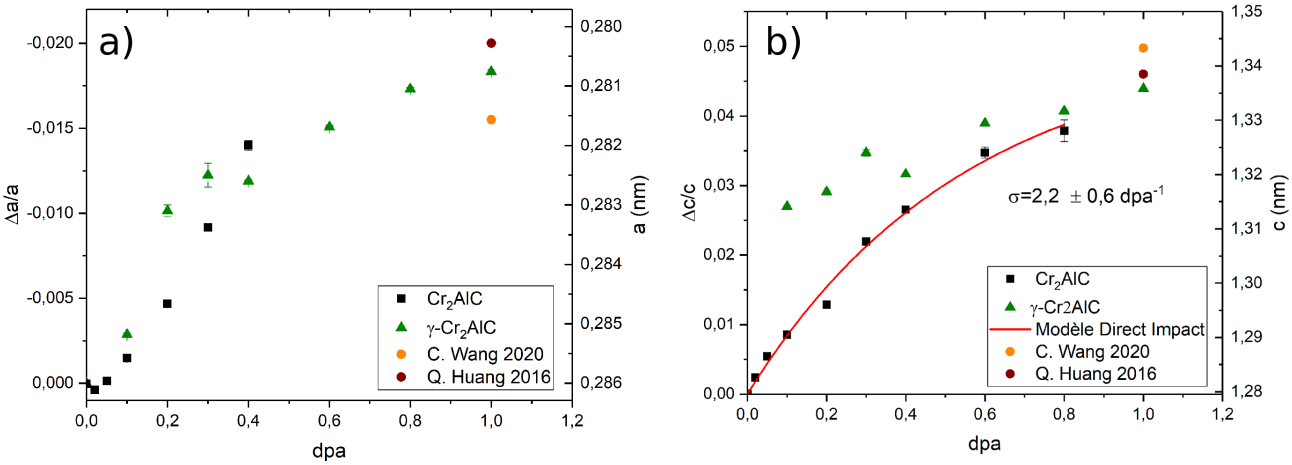


FIGURE III.8 – Évolution de la déformation des paramètres de maille a et c des films minces de Cr_2AlC en fonction de la dose. (rouge) Ajustement de la déformation du paramètre de maille c de Cr_2AlC avec un modèle *Direct Impact*. Les données de la littérature sont présentées pour comparaison [12, 67].

3.1.2 Mesures de résistivité

La résistivité des films minces a été suivie en fonction de la fluence en utilisant la méthode de Van der Pauw. L'évolution de la résistivité est présentée figure III.9. La résistivité du film mince avant irradiation est de 5×10^{-5} Ω.cm, en accord avec les mesures réalisées sur des massifs et des films minces polycristallins de Cr_2AlC [68, 45, 119]. La courbe expérimentale présente une augmentation rapide de la résistivité jusqu'à 2×10^{-4} Ω.cm à 0,2 dpa puis une saturation à $2,2 \times 10^{-4}$ Ω.cm à 1 dpa.

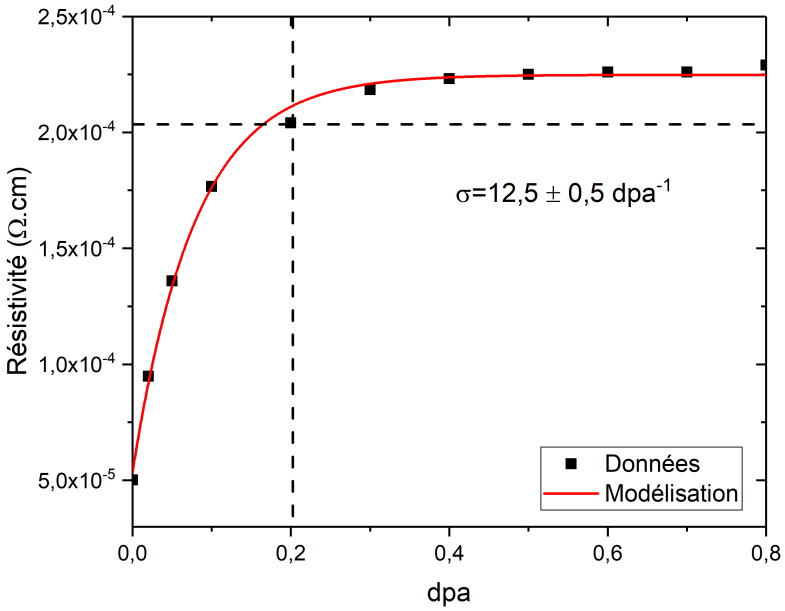


FIGURE III.9 – Évolution de la résistivité du film mince en fonction de la fluence (carrés noirs) et ajustement avec le modèle *Direct Impact* (rouge).

3.1.3 Discussion

La transition de Cr_2AlC vers γ-Cr_2AlC a lieu entre 0,1 et 0,8 dpa avec la perte progressive de l'intensité des pics de diffraction de la phase MAX au profit de la phase désordonnée. La transition de phase est complète à partir de 1 dpa, en accord avec la littérature [56, 57, 12, 61, 65].

La transition de Cr_2AlC vers γ-Cr_2AlC se produit suite à la formation d'antisites Cr/Al et de paires de Frenkel de C. Afin de déterminer l'effet des défauts ponctuels sur les intensités des pics de diffraction de la phase MAX, le diffractogramme théorique de Cr_2AlC a été calculé en fonction du taux d'antisites Cr/Al et de paires de Frenkel de C en utilisant le logiciel PowderCell. Ce logiciel permet de manipuler aisément des structures cristallographiques et en particulier de créer des solutions solides pour calculer les diffractogrammes de poudres correspondants. Pour cela, nous avons utilisé la structure initiale de Cr_2AlC en ajoutant des interstitiels de carbone entre les plans de chrome et d'aluminium, en introduisant des antisites Cr/Al et en modifiant le taux d'occupation des différents sites atomique. Le tableau III.1 présente les paramètres de la structure utilisée en fonction des taux d'occupation α des antisites Cr/Al et β des paires de Frenkel de C. Avec ces paramètres la phase γ-Cr_2AlC est totalement formée lorsque $\alpha = \beta = 1/3$. Notons que l'on retrouve bien la structure de Cr_2AlC lorsque $\alpha = \beta = 0$.

Atome	X	Y	Z	Occupation
Cr	1/3	2/3	0.084	1 - α
Al				α
C	0	0	0	1 - 2β
C	0	0	1/6	β
Al	2/3	1/3	3/4	1 - 2α
Cr				*2*α

TABLE III.1 – Positions atomiques utilisées afin de calculer l'intensité des pics de diffraction en fonction des taux α d'antisites Cr/Al tel que $0 \leq \alpha \leq \frac{1}{3}$ et β d'interstitiels de C tel que $0 \leq \beta \leq \frac{1}{3}$.

Les intensités des pics de diffraction en fonction du taux d'antisites et de paires de Frenkel sont présentées figure III.10 (a) et (b) respectivement. La formation de ces défauts ponctuels induit une diminution de l'intensité des pics (0002), (0004) $(10\bar{1}1)$ et $(10\bar{1}4)$ de Cr_2AlC. L'intensité du pic de diffraction $(10\bar{1}1)$ ne varie qu'en fonction du taux d'antisites et son intensité devient nulle lorsque les antisites sont totalement formés ($\alpha = 1/3$). En revanche, aucun pic de diffraction n'est exclusivement sensible au taux de paires de Frenkel de C et certains ne sont sensibles à aucun des défauts ponctuels. Ces derniers correspondent aux pics de diffraction communs à Cr_2AlC et à la phase γ-Cr_2AlC. Les atomes de Cr de la phase MAX doivent être en position canonique ($z_{Cr} = 1/12$) pour obtenir la structure de γ-Cr_2AlC. D'après nos calculs, la variation de la position z_{Cr} induit des variations d'intensité mais n'entraine pas d'extinction de pics de diffraction ou de décalage de la position des pics. La disparition du pic de diffraction $(10\bar{1}1)$ observée sur les diffractogrammes de RX après 0,2 dpa (figure III.7) permet de conclure que les antisites sont totalement formés pour cet endommagement.

La résistivité permet de suivre les changements structuraux de films minces, comme le montrent C. Jaouen *et al.* [121] avec des films minces de Fe-Al, Ni-Al et Co-Al, ou encore J.A.T. Borges da Costa *et al.* avec des films minces de NiAl [122]. Dans notre cas, l'évolution de la résistivité peut être discutée qualitativement en considérant les différents types de liaisons présents dans les phases MAX. La figure III.11 [120] présente la densité d'état totale et projetée en moment angulaire pour chaque élément de Cr_2AlC et met en évidence l'occupation des états

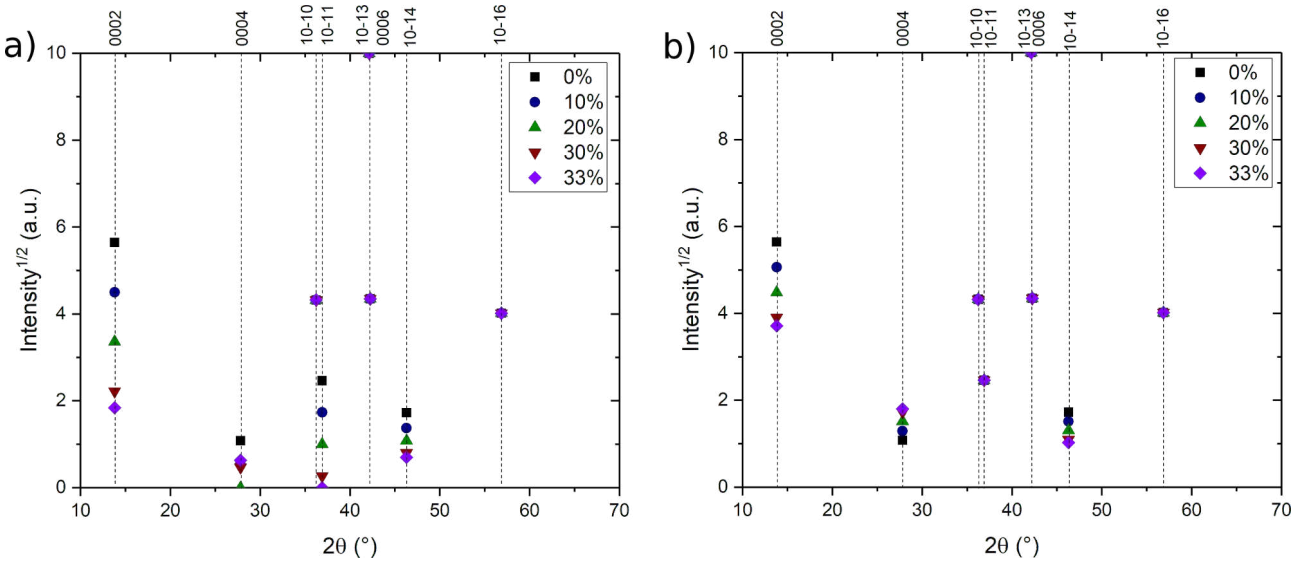


FIGURE III.10 – Évolution de l'intensité des pics de diffraction de Cr_2AlC en fonction (a) du taux α d'antisites Cr/Al et (b) du taux β de paires de Frenkel de C.

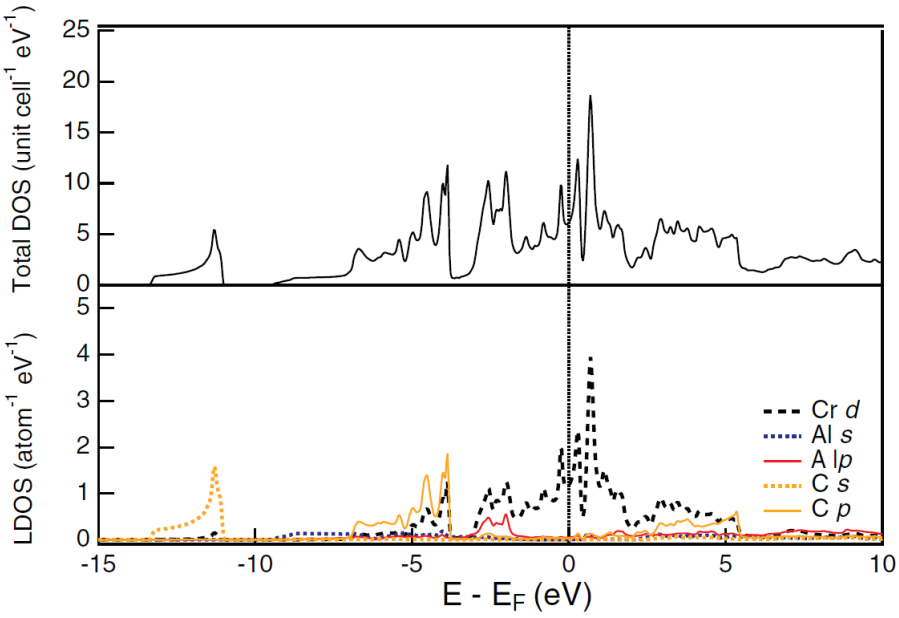


FIGURE III.11 – Densité d'états totale (en haut) et locale (en bas) de Cr_2AlC [120]. Le niveau de Fermi est représenté par la ligne verticale en pointillés.

énergétiques autour du niveau de Fermi par les électrons *d* du chrome. Une hybridation Cr *d*-*d* est observée et donne lieu à des liaisons métalliques entre les atomes de Cr. La conductivité de Cr_2AlC est majoritairement due aux électrons *d* du chrome, et de manière générale de l'élément *M* dans les phases MAX [123, 124]. La formation d'antisites sur les plans de Cr modifie les liaisons interatomiques et conduit à une redistribution des électrons dans la densité d'état électronique. Les électrons Cr *d* étant majoritairement responsables de la conductivité de Cr_2AlC, la formation d'antisites conduit à une augmentation rapide de la résistivité entre 0 et 0,2 dpa. En revanche la phase MAX n'est pas totalement transformée en phase γ-Cr_2AlC pour cet endommagement, donc les paires de Frenkel de carbone ne sont pas complètement formées. Ces observations sont en très bon accord avec la perte du pic de diffraction $(10\bar{1}1)$ observée précédemment, mais aussi avec la perte des pics caractéristiques de Cr_2AlC en spectroscopie Raman [61], mettant en évidence la formation rapide des antisites.

Connaissant la nature des défauts responsables de l'augmentation de la résistivité, l'évolution de cette dernière a été ajustée en utilisant le modèle *Direct Impact*, modifié pour prendre en compte la résistivité initiale du film mince :

$$\rho = \rho_0 + \rho_{sat}[1 - \exp(-\sigma\phi)] \tag{III.1}$$

avec $\rho_0 = 5,3\times10^{-5}$ Ω.cm la résistivité avant irradiation, $\rho_{sat} = 1,7\times10^{-4}$ Ω.cm, $\sigma = 12,5\pm0.5$ dpa^{-1} la section efficace de création de défauts et ϕ la dose. La courbe ajustée reproduit très bien l'évolution de la résistivité expérimentale. La section efficace de création de défauts calculée à partir de la modélisation de l'évolution de la résistivité est associée à la formation des antisites et vaut $12,5 \pm 0,5$ dpa^{-1}.

D'après la littérature, les interstitiels de C sont responsables de l'augmentation du paramètre de maille *c* de Cr_2AlC [12, 125]. L'évolution de la déformation du paramètre de maille *c* de Cr_2AlC a aussi été ajustée avec un modèle *Direct Impact* :

$$\frac{\Delta c}{c} = \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{sat}[1 - \exp(-\sigma\phi)] \tag{III.2}$$

avec $\sigma = 2,2 \pm 0,6$ dpa^{-1} la section efficace de création de défauts, $\left(\frac{\Delta c}{c}\right)_{sat} = 5,0 \pm 0,5$ % la déformation à saturation et ϕ la dose. La section efficace de création de défauts obtenue

en ajustant la courbe de déformation en fonction de la dose est associée à la formation des interstitiels de carbone. La modélisation de l'évolution de la résistivité et de la déformation en fonction de l'endommagement permet de suivre l'accumulation des différents défauts ponctuels. La section efficace liée aux antisites est beaucoup plus grande que celle des interstitiels de carbone puisque les antisites saturent pour un endommagement moindre. D'après des calculs de DFT, l'énergie de formation des interstitiels de carbone ($\approx$ 3 eV) est plus élevée que celle des antisites ($\approx$ 2 eV) [12, 58, 59]. La vitesse de création des défauts peut être corrélée à l'énergie de formation de ces derniers. Plus l'énergie de formation d'un défaut sera élevée, plus la section efficace liée à ce défaut sera faible et plus un endommagement important sera nécessaire pour atteindre la saturation.

3.2 Irradiation à 350°C

Les films minces de Cr_2AlC ont été implantés à 350°C afin d'étudier le comportement du matériau sous irradiation à plus haute température. Les paramètres d'implantation sont les mêmes qu'à RT et les fluences utilisées sont comprises entre 5×10^{15} (0,05 dpa) et 5×10^{17} cm^{-2} (5 dpa).

3.2.1 Diffraction des rayons X

La figure III.12 présente les diffractogrammes d'un film mince de Cr_2AlC irradié à 350°C entre 0 et 5 dpa. Un comportement similaire à RT est observé, avec un faible déplacement vers les bas angles des pics $(000l)$ indiquant une augmentation du paramètre de maille c. Cependant les déplacements angulaires du pic de diffraction $(10\bar{1}0)$ sont trop faibles pour mesurer des variations de paramètre de maille a. Entre 0 et 2 dpa l'intensité des pics de diffraction varie peu et aucun ne disparait, indiquant que la structure du matériau reste peu perturbée. Après irradiation à 5 dpa, l'intensité des pics de diffraction diminue significativement, notamment les pics $(000l)$, indiquant une perte progressive de l'ordre suivant l'axe c. Le pic de diffraction $(10\bar{1}1)$ disparait, donc les antisites Cr/Al sont totalement formés. Néanmoins, les pics de diffraction caractéristiques de Cr_2AlC sont toujours présents, donc la transition n'est pas terminée et les paires de Frenkel de C ne sont pas totalement formées même à 5 dpa.

3.2.2 Mesure de résistivité

La figure III.13 présente l'évolution de la résistivité du film mince en fonction de la fluence. La résistivité augmente rapidement entre 2 et 4 dpa avec une valeur de $1,9 \times 10^{-4}$ Ω.cm, proche de la valeur obtenue à 0,2 dpa à RT, puis sature au-delà de 5 dpa. De la même manière qu'à RT la courbe de résistivité a été modélisée avec un modèle *Direct Impact* (courbes rouge et vert). La section efficace de création de défauts est estimée entre 3 et 6 dpa^{-1}. Cet intervalle permet de reproduire l'évolution de la résistivité. Malgré l'incertitude sur cette valeur, une diminution importante a lieu à 350°C par rapport aux irradiations à RT.

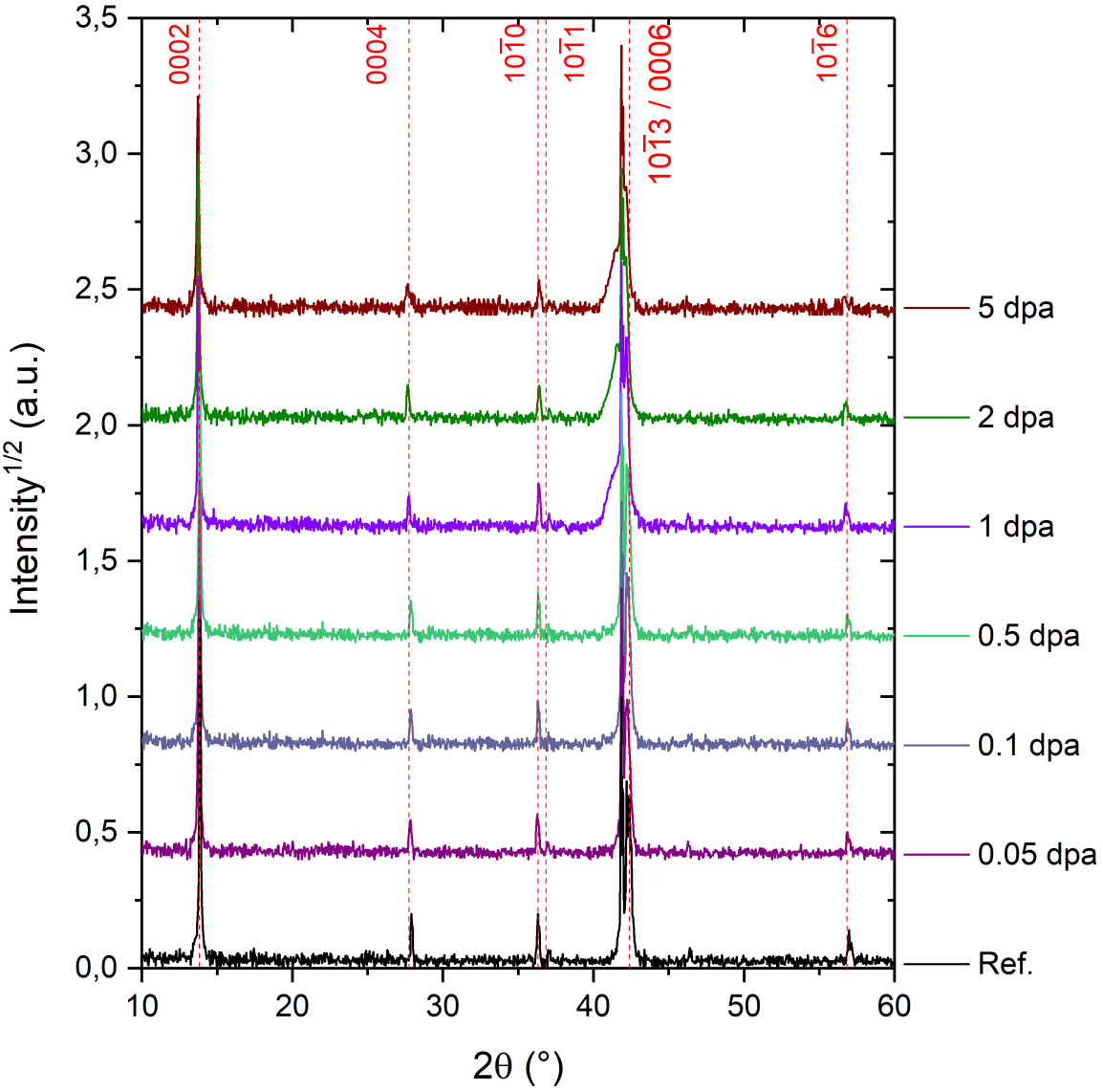


FIGURE III.12 – Diffractogrammes de RX de films minces de Cr_2AlC irradiés entre 0 et 5 dpa à 350°C.

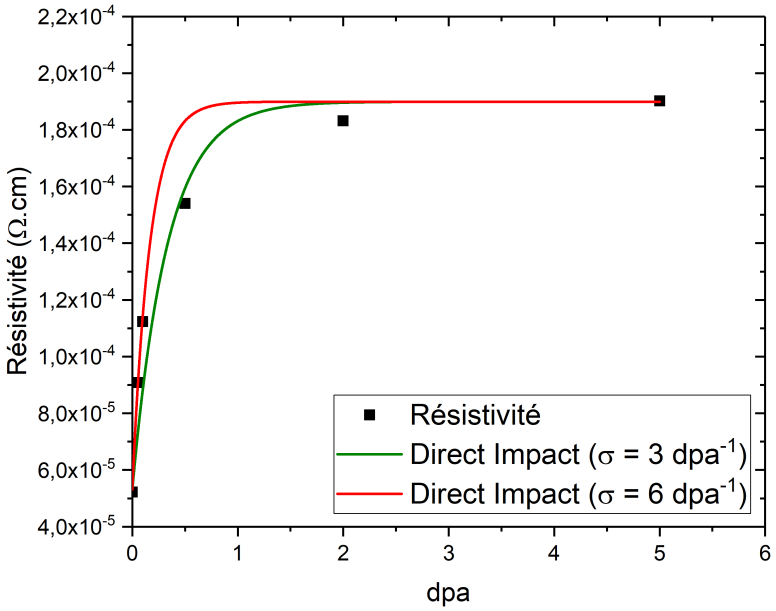


FIGURE III.13 – Résistivité des films minces irradiés entre 0 et 5 dpa à 350°C. Ajustement par un modèle *Direct Impact* avec $\sigma = 3$ dpa^{-1} (vert) et $\sigma = 6$ dpa^{-1} (rouge).

3.2.3 Discussion

La disparition du pic de diffraction $(10\bar{1}1)$ et la saturation de la résistivité à 5 dpa indiquent que les antisites sont totalement formés entre 2 et 5 dpa. En comparaison avec les résultats obtenus à RT, l'augmentation de la température retarde la formation des antisites nécessaires à la transition de phase. À 350°C, un endommagement au moins dix fois supérieur est nécessaire pour arriver à la saturation des antisites par rapport à RT. De plus, Cr_2AlC conserve sa structure jusqu'à au moins 5 dpa à 350°C, ce qui signifie que les paires de Frenkel de carbone ne sont pas totalement formées et qu'un endommagement plus important est nécessaire pour atteindre la phase γ-Cr_2AlC.

L'augmentation de la température d'irradiation conduit généralement à une diminution de la valeur à saturation et/ou à une diminution de la section efficace de création de défauts. Dans le cas du SiC-4H implanté aux ions Xe^+ [126], la section efficace de création de défauts obtenue à partir de l'évolution de la déformation de l'échantillon suivant la direction normale à la surface reste constante lorsque la température d'implantation augmente, ce qui signifie que la nature des défauts n'évolue pas, et la déformation à saturation diminue lorsque la température d'implantation augmente. Cette diminution est attribuée à la recombinaison dynamique des défauts ponctuels, diminuant leur concentration maximale avec l'augmentation de la température. Une

variation de section efficace est généralement attribuée à un changement de nature des défauts, ou à l'activation de nouveaux mécanismes. La dépendance de la section efficace en fonction de la température a déjà été observée dans d'autres matériaux tels que le $SrTiO_3$ irradié aux ions Au^+ [127]. Les auteurs ont modélisé l'endommagement avec un modèle *Direct-Impact/Defect-Stimulated* (DI/DS) et montrent que, dans leur cas, la section efficace de stimulation des défauts diminue avec la température. Ils attribuent cette diminution de section efficace au mécanisme de recombinaison thermique. Une étude réalisée sur NiAl irradié aux ions Xe^+ montre à la fois une diminution de la section efficace et de la saturation [128] entre 4 et 300 K. Les auteurs attribuent ces diminutions à la compétition entre deux mécanismes : l'amorphisation induite par l'irradiation et la recristallisation thermiquement activée. Comme le montrent ces études, le comportement des matériaux sous irradiation en fonction de la température est très dépendant du matériau considéré et l'identification des mécanismes ayant lieu n'est pas toujours évidente.

D'après les mesures de résistivité, l'augmentation de la température d'irradiation de Cr_2AlC conduit à une diminution de la section efficace de création de défauts de $12,5 \pm 0,5$ dpa^{-1} à RT à $3-6$ dpa^{-1} à 350°C, alors que la valeur à saturation reste relativement constante. D'après notre étude, les antisites sont les principaux défauts pouvant conduire à une augmentation significative de la résistivité. De plus, d'après les diffractogrammes de RX, les antisites sont totalement formés entre 2 et 5 dpa. Ainsi, la variation de section efficace ne peut pas être attribuée à un changement de nature des défauts. Les antisites se forment beaucoup plus rapidement à RT qu'à 350°C, donc le mécanisme de recombinaison des antisites est thermiquement activé, ralentissant leur vitesse de formation et retardant leur saturation.

La concentration nécessaire en antisites pour former la phase γ-Cr_2AlC est intrinsèque à cette phase, et ne dépend pas de la température. Ainsi, la concentration en antisites à 0,2 dpa à RT et 5 dpa à 350°C est la même. Les antisites sont principalement responsables de l'augmentation de la résistivité. La concentration en antisites à saturation étant la même à RT et à 350°C, il est normal de ne pas observer de variation de la résistivité à saturation.

4 Conclusion

Des films minces de Cr_2AlC ont été synthétisés sur substrat d'Al_2O_3 par pulvérisation de trois cibles de Cr, Al et C puis recuits entre 400 et 1100°C. L'effet de la température de recuit et de la composition en aluminium ont été étudiés. L'effet de l'aluminium a été mis en évidence, et on observe que son évaporation sous vide au-delà de 700°C conduit à la formation de trous micrométriques et de la phase secondaire Cr_7C_3. L'ajout de 10% d'aluminium permet d'obtenir des films minces de Cr_2AlC continus, monophasés et polycristallins, dont la taille des grains varie de 0.1 à 5 μm après recuit à 900°C. Ce couple composition-température a été utilisé pour former les films minces étudiés sous irradiation.

Les films minces de Cr_2AlC ont été implantés avec des ions He^+ à 180 keV. L'observation des diffractogrammes de RX combinée aux mesures de résistivité nous ont permis de mettre en évidence les deux mécanismes responsables de la transition de Cr_2AlC vers la phase γ-Cr_2AlC. Le premier mécanisme consiste à créer rapidement des antisites Cr/Al entre 0 et 0,2 dpa à RT et jusqu'à 2 - 5 dpa à 350°C. La formation d'antisites conduit à la disparition du pic de diffraction $(10\bar{1}1)$ ainsi qu'à une augmentation rapide de la résistivité. Le second mécanisme consiste à former des paires de Frenkel de C dès les premières doses et jusqu'à 0,8 - 1 dpa à RT et au-delà de 5 dpa à 350°C.

L'augmentation de la température conduit à une diminution de la section efficace de création des antisites (12,5 dpa^{-1} à RT, 3 - 6 dpa^{-1} à 350°C) et retarde la transformation de phase. Nous estimons qu'un endommagement au moins dix fois plus important qu'à RT est nécessaire pour atteindre la transition de phase à 350°C. La diminution de la section efficace avec l'augmentation de la température est attribuée au mécanisme de recombinaison thermiquement activée des défauts ponctuels, conduisant à une accumulation d'antisites plus lente et nécessitant un endommagement plus important à 350°C qu'à RT pour atteindre la saturation.

Chapitre IV

Étude à partir d'un matériau modèle : monocristaux de Cr_2AlC

1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement de Cr_2AlC monocristallin implanté avec des ions He^+ à RT, puis en fonction de la température de recuit.

Peu de phases MAX sont actuellement synthétisées sous forme de monocristaux [92, 129, 130] et c'est une réelle opportunité de pouvoir étudier le comportement de Cr_2AlC sous implantation sur des matériaux modèles tels que des monocristaux de type (0001).

Les échantillons ont été implantés aux ions He^+ à 60 kV à RT pour des fluences comprises entre 2×10^{15} cm^{-2} et 5×10^{17} cm^{-2}. La figure IV.1 présente les profils d'endommagement (dpa) et d'implantation calculés par SRIM. Les énergies seuil de déplacement par défaut ont été utilisées. Le maximum d'endommagement est localisé à la profondeur $R_D \approx 230$ nm et le parcours moyen projeté des ions à la profondeur $R_P \approx 280$ nm. Pour simplifier la lecture nous parlerons uniquement en dpa par la suite. Le tableau IV.1 présente ainsi la correspondance fluence/dpa ; la valeur de dpa indiquée correspondant à la valeur maximale. Une étude multi-échelle de la microstructure des échantillons après implantation a été menée en combinant la mesure de déformation par DRX avec la MET.

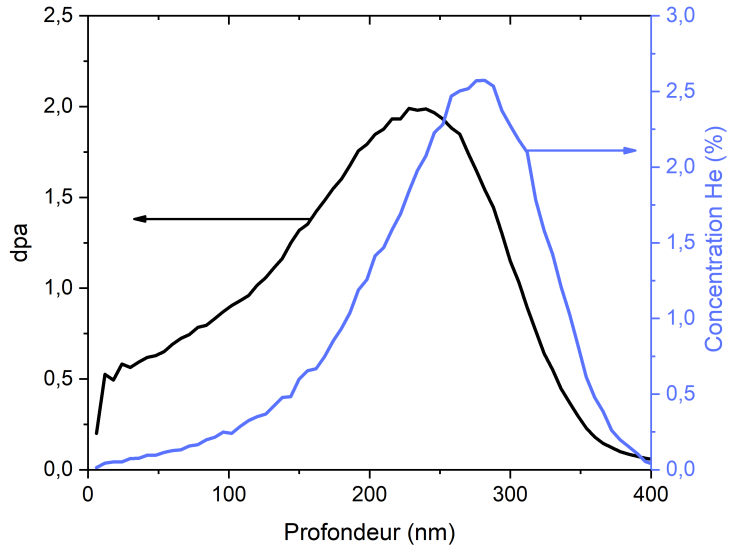


FIGURE IV.1 – Profils de dpa et d'implantation dans Cr_2AlC implanté avec des ions He^+ à 60 keV. Ces profils sont déduits de calculs réalisés avec SRIM pour une fluence de $3,4 \times 10^{16}$ cm^{-2}.

Fluence ($\times 10^{16}$ **cm**$^{-2}$)	0,2	0,5	1	1,7	2,6	3,4	6,8	25	50
dpa	0,12	0,3	0,6	1	1,5	2	4	15	30

TABLE IV.1 – Correspondance entre les valeurs de fluences et de dpa.

2 Implantation à température ambiante

2.1 Diffraction des rayons X

2.1.1 Cartes de l'espace réciproque

Des cartes de l'espace réciproque ont été réalisées afin d'identifier la direction de l'espace réciproque perturbée par l'implantation d'hélium. La figure IV.2 présente deux cartes réalisées autour de la réflexion (0006) de Cr_2AlC après implantation à 0,3 dpa (a) et 2 dpa (b). L'intensité diffractée est représentée en échelle logarithmique. Le pic de diffraction intense localisé aux coordonnées (0, 0) de la carte provient d'une partie du cristal non implanté. Cette intensité est très élevée car la profondeur sondée par les rayons X est importante (environ 2,4 μm pour la réflexion (0006)) par rapport à la profondeur d'implantation ($R_P \approx 280$ nm). L'axe des abscisses et celui des ordonnées correspondent à la déviation par rapport au vecteur du réseau réciproque $\vec{H}_{0006}$ suivant la direction parallèle (q_N/H) et perpendiculaire (q_P/H) à $\vec{H}_{0006}$ respectivement.

On peut tout d'abord remarquer un élargissement du pic principal suivant la direction q_p/H (ω - scan ou rocking-curve). Il est lié à la mosaïcité des monocristaux comme le confirme la figure IV.3 qui présente une rocking-curve réalisée autour du pic de diffraction (0006) d'un échantillon de Cr_2AlC non implanté. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction caractérise la mosaïcité des monocristaux, c'est-à-dire la désorientation relative des plans cristallographiques

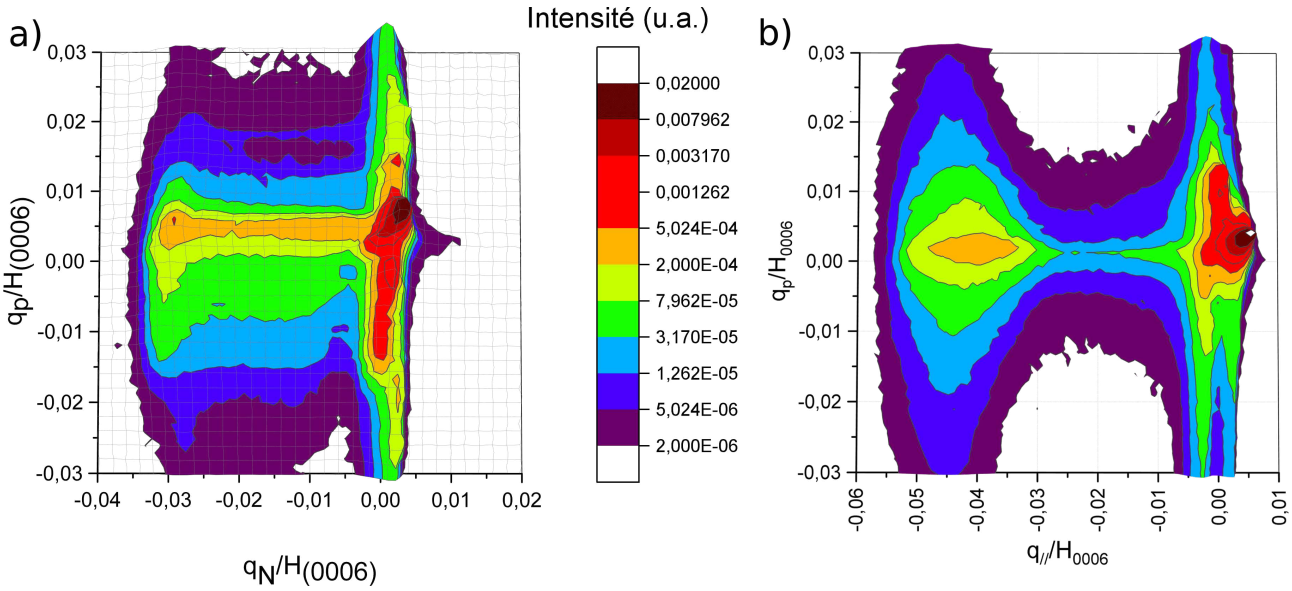


FIGURE IV.2 – Cartes de l'espace réciproque réalisées autour de la réflexion (0006) de Cr_2AlC après implantation à 0,3 dpa (a) et 2 dpa (b).

les uns par rapport aux autres. Dans notre cas, la désorientation des plans (0006) de Cr_2AlC est d'environ 0,1°, soit environ dix fois plus importante que celle observée dans les monocristaux de SiC commerciaux généralement utilisés au sein du département PMN de l'institut Pprime.

On peut ensuite observer sur la figure IV.2 que les deux cartes de l'espace réciproque présentées sont très différentes suivant la direction q_N/H (scan $\theta-2\theta$). L'échantillon implanté à 0,3 dpa présente une trainée d'intensité diffractée s'étalant du pic du cristal vers les bas angles alors que l'échantillon implanté à 2 dpa présente un pic de diffraction localisé en $q_N/H \approx -0,043$. Dès à présent, indiquons que la trainée d'intensité diffractée vers les bas angles met en évidence un gradient de dilatation suivant la direction normale à la surface de l'échantillon, alors que le nouveau pic de diffraction suggère l'apparition d'une nouvelle phase. Les causes de ces différences suivant la direction q_N/H font l'objet d'une étude détaillée dans la suite de ce chapitre. Nous avons en effet réalisé une étude systématique par DRX en fonction de la fluence. Des observations locales par MET en coupe transverse ont également été effectuées sur une sélection d'échantillons afin de mieux comprendre l'évolution de la distribution des défauts en fonction de la fluence.

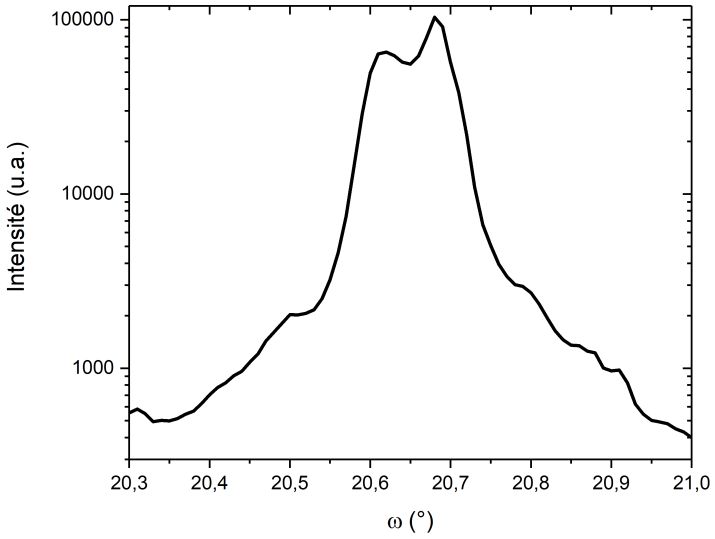


FIGURE IV.3 – Rocking-curve réalisée autour de la réflexion (0006) de Cr_2AlC avant implantation.

2.1.2 Mesure de déformation par DRX

Les figures IV.4 et IV.5 présentent l'évolution des scans $\theta - 2\theta$ réalisés au voisinage des pics de diffraction (0006) et (0004) de Cr_2AlC respectivement, en fonction de la fluence. La courbe du matériau avant implantation (Ref.) montre la présence d'un pic très intense correspondant au pic (0006) de Cr_2AlC. Ce pic généré par le cristal non déformé est observé sur l'ensemble des courbes. La position de ce pic, que nous appellerons pic du cristal, sera utilisée comme référence pour calculer la déformation de la région implantée.

Après implantation de la plus faible fluence (0,12 dpa), une trainée d'intensité est observée vers les bas angles, au voisinage des pics de diffraction (0006) et (0004). Elle indique la présence d'un gradient de dilatation suivant la direction normale à la surface. L'intensité diffractée est caractérisée par un pic satellite localisé près du pic du cristal, correspondant à la déformation de surface ($\epsilon_S = (\frac{\Delta d}{d})_S$). L'extrémité de la courbe, vers les plus bas angles, donne la valeur de la déformation maximale ($\epsilon_M = (\frac{\Delta d}{d})_M$) de la région fortement endommagée. Les franges d'interférences généralement observées dans ce type d'expériences réalisées sur des monocristaux et liées au gradient de dilatation sont ici difficilement observables à cause de la mosaïcité des échantillons.

Lorsque la fluence augmente, on observe également une augmentation de la déformation jusqu'à une valeur maximale $q_N/H = -0,043$ après implantation à 1 dpa. Les évolutions de la déformation de surface et maximale en fonction de la fluence sont reportées tableau IV.2. L'évolution des courbes s'explique en considérant que la déformation est proportionnelle à la concentration en défauts. Lorsque la fluence augmente la concentration de défauts augmente, conduisant à une augmentation de la déformation.

Fluence (cm^{-2})	**dpa**	$\frac{\Delta d}{d}_S$	$\frac{\Delta d}{d}_{max}$
2×10^{15}	0,12	0,005	0,016
5×10^{15}	0,3	0,007	0,032
1×10^{16}	0,6	0,008	0,037
$1,7 \times 10^{16}$	1	0,014	0,043

TABLE IV.2 – Évolution de la déformation de surface et maximale en fonction de la fluence et dpa correspondant.

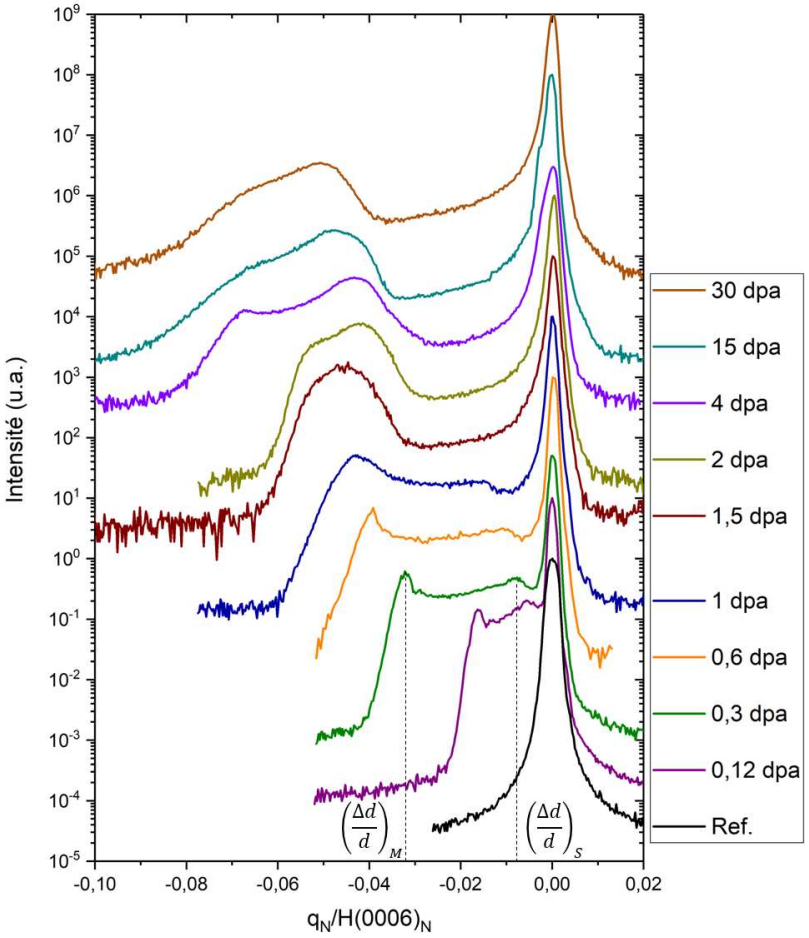


FIGURE IV.4 – Scans $\theta - 2\theta$ réalisés au voisinage du pic de diffraction (0006) de Cr_2AlC implanté aux ions He^+ à 60keV pour des fluences comprises entre 0,15 dpa et 30 dpa.

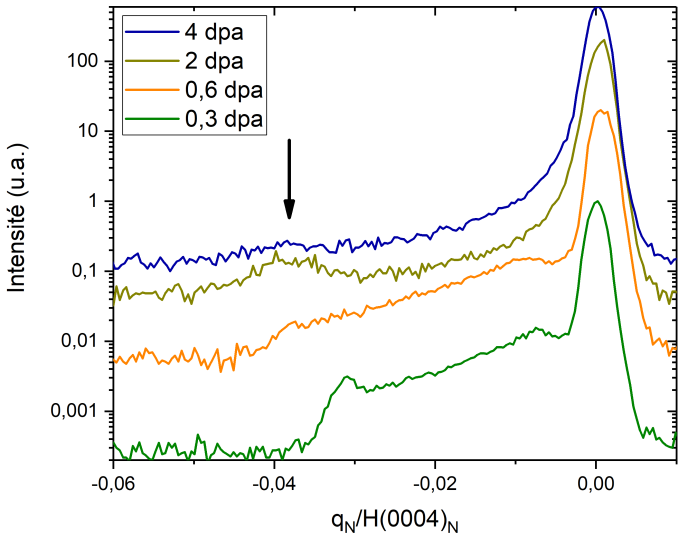


FIGURE IV.5 – Scans $\theta - 2\theta$ réalisés au voisinage du pic de diffraction (0004) de Cr_2AlC implanté aux ions He^+ à 60 keV pour des fluences comprises entre 0,3 dpa et 4 dpa.

Au-delà de 1 dpa, l'allure des courbes est fortement modifiée. La trainée d'intensité n'est plus observée autour des deux pics de diffraction. On observe en particulier l'apparition d'un nouveau pic large à proximité du pic de diffraction (0006) à la position $q_N/H(0006) \approx -0,046$. Ce nouveau pic satellite est séparé du pic du cristal par une intensité diffractée non nulle, observation à laquelle nous fournirons des explications plus loin dans ce manuscrit. Pour expliquer l'apparition de ce nouveau pic de diffraction, rappelons ici que la phase MAX Cr_2AlC possède certains pics de diffraction très proches de ceux de la phase γ-Cr_2AlC. Par exemple le pic (0006) de Cr_2AlC correspond au pic (0002) de la phase γ-Cr_2AlC, à une variation angulaire près due aux différences de paramètre de maille c. En revanche la réflexion (0004) est exclusive à Cr_2AlC. L'absence de trainée d'intensité au voisinage du pic (0004) pour 2 et 4 dpa nous informe que la région fortement endommagée ne contient plus de phase Cr_2AlC. Le pic satellite observé près du pic (0006) du cristal peut ainsi être associé à la phase γ-Cr_2AlC ce qui indique que la transition de phase est réalisée dans la région implantée. Notons cependant que le pic de très faible intensité discernable après implantation à 2 dpa à proximité du pic (0004) (flèche noir sur la figure IV.5) peut être attribué à des amas résiduels de phase MAX pas totalement transformés.

À partir de 2 dpa un épaulement apparait au niveau du pic satellite. Ce dernier est attribué à un second pic de diffraction indiquant la présence de deux zones correspondant à la phase γ-Cr_2AlC mais de paramètre de maille c différents. Nous détaillerons plus loin l'origine de cette observation. La position angulaire de ces deux pics de diffraction n'évolue pas significativement au-delà de 4 dpa.

Deux comportements sont mis en évidence en fonction de la fluence par les mesure de déformation par DRX. Jusqu'à 1 dpa, l'implantation d'hélium induit un gradient de dilatation suivant la direction normale à la surface et la déformation augmente avec la fluence. À partir de 1,5 dpa, la transition de Cr_2AlC vers la phase γ-Cr_2AlC est mise en évidence, suivie de l'apparition de deux régions de paramètre de maille c différents à partir de 2 dpa.

2.2 Microscopie électronique

Des observations MET en coupe transverse ont été réalisées sur une sélection d'échantillons (0,3 ; 2 ; 15 ; 30 dpa) afin d'obtenir des informations sur l'évolution de la microstructure de la phase MAX et sur la distribution des défauts en fonction de la fluence. Les différentes micrographies sont présentées avec les profils d'endommagement et d'implantation calculés par SRIM.

2.2.1 Faible fluence (0,3 dpa)

La figure IV.6 présente une micrographie en champ clair d'un échantillon implanté à 0,3 dpa. Une bande sombre est observée entre 200 et 300 nm de profondeur. Cette région est localisée au niveau du maximum d'endommagement et d'implantation : elle correspond à la région fortement endommagée. Les contrastes sombres indiquent la présence d'un champ de déformation induit par les défauts ponctuels ou agglomérats de défauts formés lors de l'implantation, défauts non observables en microscopie conventionnelle. La déformation maximale $(\frac{\Delta d}{d})_M$ observée en rayons X est associée à cette région. Une seconde région homogène et faiblement endommagée est observée entre la surface et la région fortement endommagée et correspond au pic satellite de déformation de surface observé par diffraction rayons X. Enfin le cristal non perturbé est localisé à une profondeur supérieure à 300 nm. Les clichés de diffraction associés à la région implantée et au cristal non perturbé sont présentés respectivement figure IV.6 (b) et (c) suivant l'axe de zone $[11\bar{2}0]$. La région implantée présente un cliché de diffraction caractéristique de la phase MAX Cr_2AlC, en accord avec les observations réalisées par DRX. La diffraction des plans $(000l)$ pour l impair n'est pas autorisée par la théorie de la diffraction, l'apparition de ces tâches est attribuée au phénomène de double diffraction.

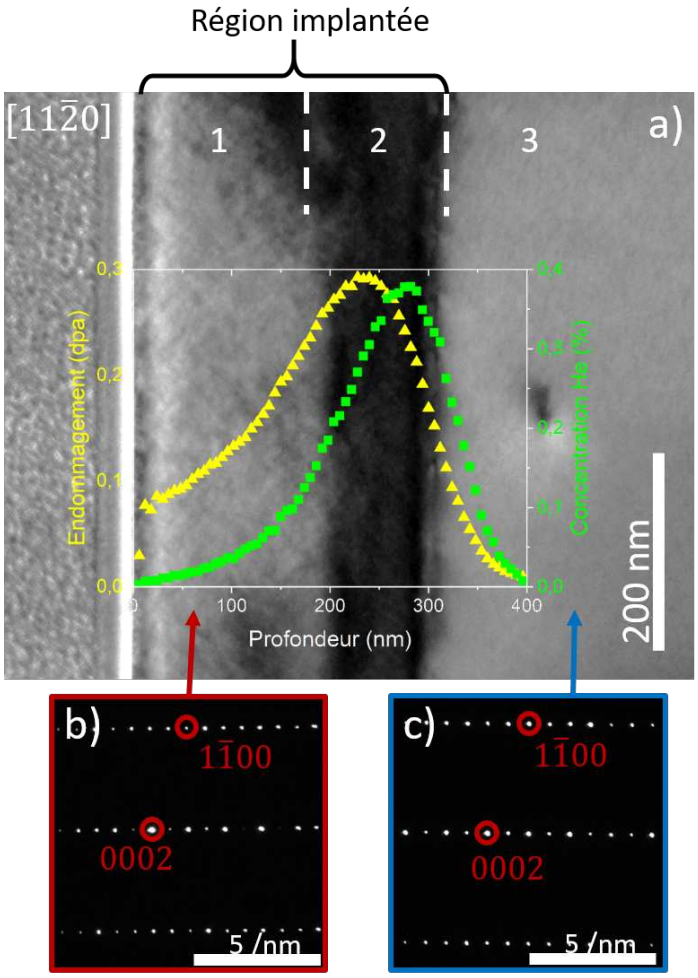


FIGURE IV.6 – (a) Micrographie en champ clair d'un échantillon de Cr_2AlC implanté à 0,3 dp). 1 : région de surface ; 2 : région fortement endommagée ; 3 : cristal. Clichés de diffraction de la région implantée (b) et du cristal (c).

2.2.2 Moyenne fluence (2 dpa)

Afin de comprendre le changement de comportement observé par DRX une coupe transverse a été réalisée dans un échantillon implanté à 2 dpa. La micrographie correspondante est présentée figure IV.7. La région de surface s'étend jusqu'à 160 nm de profondeur et apparait faiblement perturbée. Le cliché de diffraction associé à cette région (figure IV.7 (b)) montre la présence de tâches de diffraction peu intenses correspondant à la phase Cr_2AlC (flèche blanche). Cette région de surface n'est pas totalement transformée, en accord avec l'observation d'un pic de diffraction de faible intensité au voisinage du pic de diffraction (0004) de Cr_2AlC (flèche noire figure IV.5).

La région fortement endommagée est localisée entre 160 et 300 nm de profondeur et apparait très perturbée. Le cliché de diffraction de la région fortement endommagée (figure IV.7 (c)) ne correspond plus à Cr_2AlC (figure IV.7 (d)). Seules les tâches de diffraction $(000l)$ $(l = 2)$ de la phase γ-Cr_2AlC sont observées suivant la direction $[000l]$. Des micrographies haute résolution ont été réalisées dans le cristal et dans cette région (figure IV.8 (a) et (b) respectivement). La micrographie haute résolution de la région fortement endommagée présente des contrastes clairement différents de Cr_2AlC. Une série focale a été réalisée puis simulée avec le logiciel JEMS [131] en utilisant la structure de la phase γ-Cr_2AlC (figure IV.8 (c)). La micrographie simulée est présentée figure IV.8 (d) et correspond bien à celle de la région fortement endommagée. Les différences observées en diffraction électronique et les changements de contraste entre les micrographies haute résolution mettent en évidence la transformation de Cr_2AlC en phase γ-Cr_2AlC, en accord avec les observations par DRX. Les variations de paramètre de maille de la phase γ-Cr_2AlC entre la région de surface et la région fortement endommagée sont très faibles et inférieures à l'incertitude de mesure liée à la diffraction électronique, ce qui ne permet pas d'associer directement chaque région à un pic de diffraction de rayons X (figure IV.4). La figure IV.9 (b) présente une micrographie en champ clair sur-focalisée de cette région mettant en évidence des bulles d'hélium d'environ 1 nm de diamètre, localisées autour du maximum d'implantation et étendues sur une région de 100 nm de large, phénomène sur lequel nous reviendrons largement au paragraphe 2.3.2.2.

Une troisième région séparant la région fortement endommagée du cristal est observée entre 300 et 340 nm de profondeur. Elle est caractérisée par des contrastes noirs qui mettent en évidence un champ de déformation. À l'interface entre cette région et le cristal, la figure IV.9

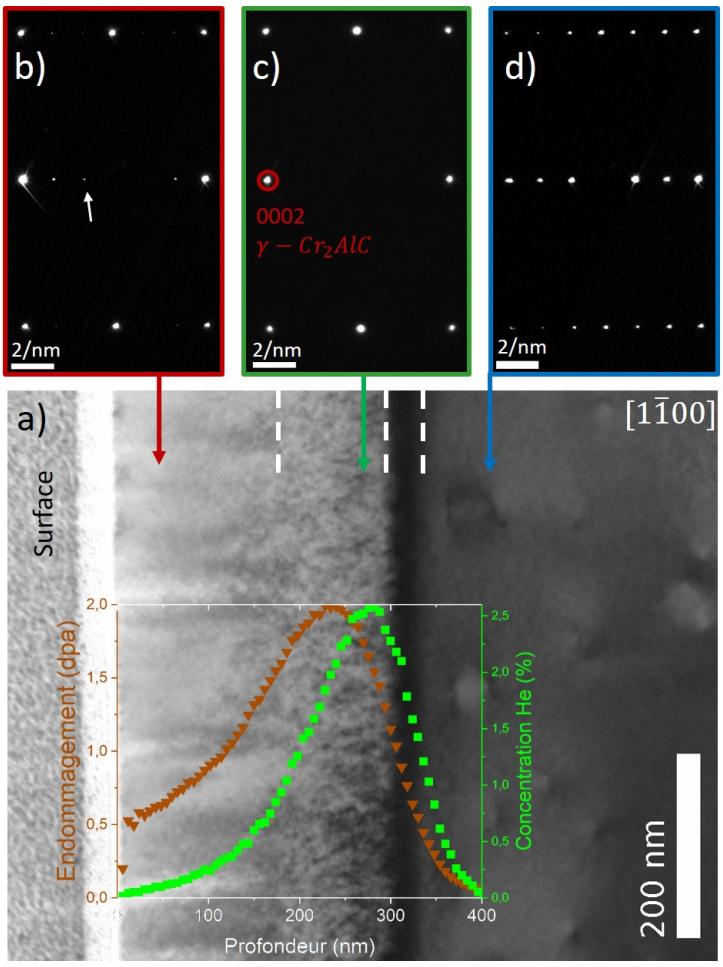


FIGURE IV.7 – (a) Micrographie en champ clair d'un échantillon de Cr_2AlC implanté à 2 dpa et clichés de diffraction de la surface (b), de la région fortement endommagée (c) et du cristal (d) suivant l'axe de zone [1$\bar{1}$00].

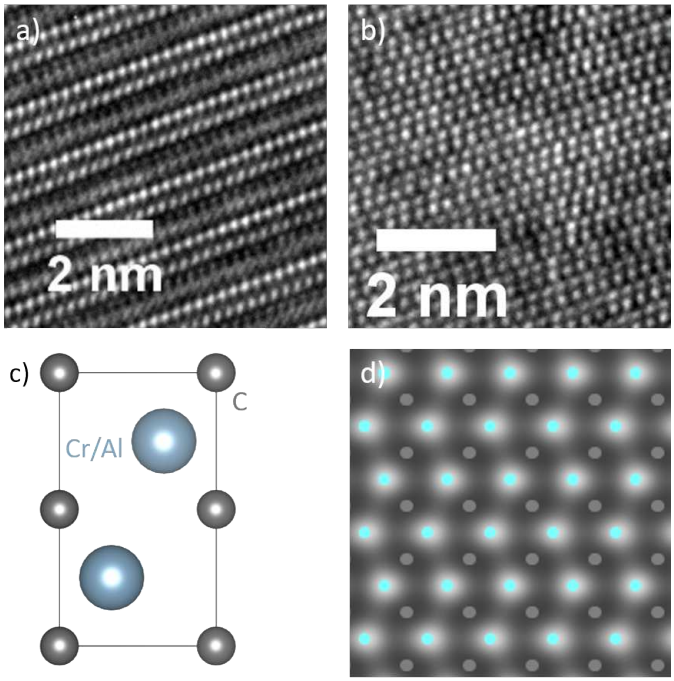


FIGURE IV.8 – Micrographie haute résolution d'un échantillon de Cr_2AlC non implanté (a) et après implantation à 2 dpa. (c) Structure de la phase γ-Cr_2AlC utilisé pour la simulation (d) de la micrographie HRTEM (b) (défocus 124 nm, épaisseur 31 nm).

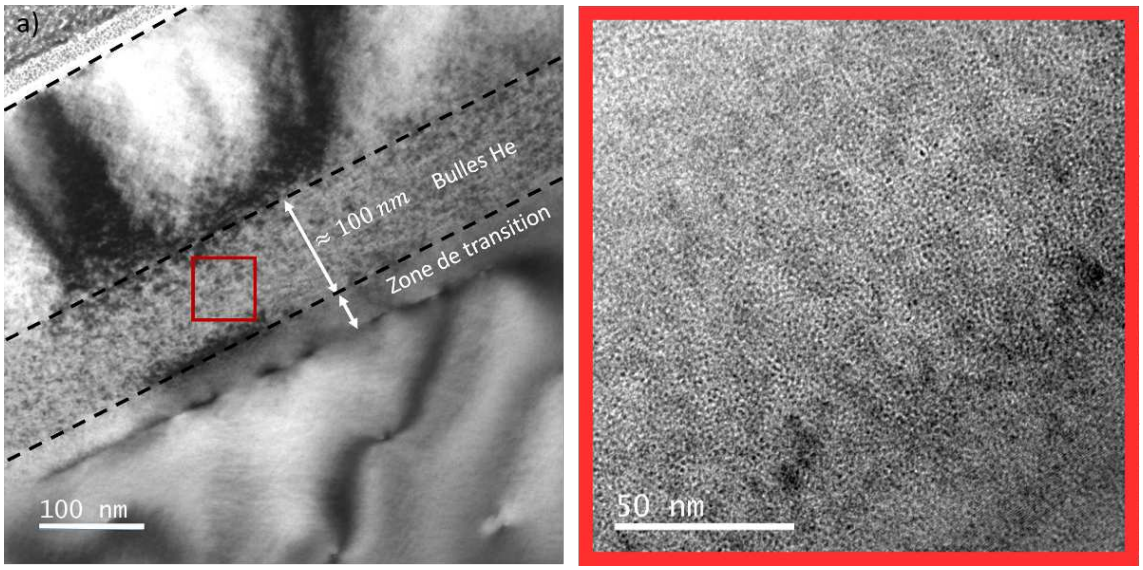


FIGURE IV.9 – (a) Micrographie en champ clair d'un échantillon de Cr_2AlC implanté à 2 dpa mettant en évidence la région contenant les bulles d'hélium ainsi que la présence de défauts alignés le long de la zone de transition. (b) Micrographie en champ clair sous-focalisée mettant en évidence les bulles d'hélium.

montre la présence de défauts alignés parallèlement à la surface. Ils permettent vraisemblablement d'accommoder les différences de paramètres de maille a entre la région implantée et le cristal. Cette troisième région, dite de transition, est localisée à la fin du parcours des ions ce qui produit un gradient de déformation variant de $(\frac{\Delta d}{d})_M$ dans la région implantée à zéro dans le cristal non perturbé. Ce gradient de déformation permet d'expliquer l'intensité non nulle séparant les pics de diffraction (0002) de γ-Cr_2AlC et le pic du cristal en DRX (figure IV.4). Des observations similaires sont faites dans SiC, où une région de transition amorphe-cristal est observée et permet d'expliquer la faible intensité diffractée observée en DRX [10].

2.2.3 Forte fluence (15 et 30 dpa)

Comme le montrent les micrographies après implantation à 15 dpa et 30 dpa présentées figure IV.10 (a) et IV.11 (b) respectivement, les trois régions mises en évidence précédemment sont toujours présentes mais avec des modifications de leurs largeurs respectives. Ainsi, la largeur de la région fortement endommagée augmente avec la fluence ce qui conduit à une diminution de la largeur de la région dite de surface ainsi qu'à une augmentation de la profondeur de la région fortement endommagée jusqu'à environ 380 nm après implantation à 30 dpa. La largeur de la région contenant les bulles augmente aussi avec la fluence, pour atteindre une largeur d'environ 300 nm après implantation à 30 dpa.

D'après la figure IV.10 (b) la densité de bulles augmente avec la fluence. L'absence de champ de déformation autour des bulles montre que ces dernières sont peu ou pas sur-pressurisées. La figure IV.10 (c) présente des spectres EELS de pertes faibles réalisés en surface et dans la région fortement endommagée. Le spectre réalisé dans la région fortement endommagée présente le pic caractéristique de l'hélium à 21 eV, indiquant que l'hélium est bien localisé dans cette région.

Des observations MEB de la surface des échantillons ont également été réalisées après implantation à 6, 20 et 30 dpa. Pour la plus forte fluence de 30 dpa (figure IV.11 (a)) ces observations mettent en évidence la présence de cloques de plusieurs micromètres de diamètre ainsi que des fissures en surface. La micrographie MET en coupe transverse de la figure IV.11 (b) présente de nombreuses nano-fissures d'environ 40 nm de long qui se sont formées autour du maximum d'implantation et qui sont orientées parallèlement à la surface. Enfin, le cliché de diffraction de la région fortement endommagée (figure IV.11 (c)) montre l'étalement des tâches de diffraction et la présence d'un anneau diffus peu intense, indiquant le début de

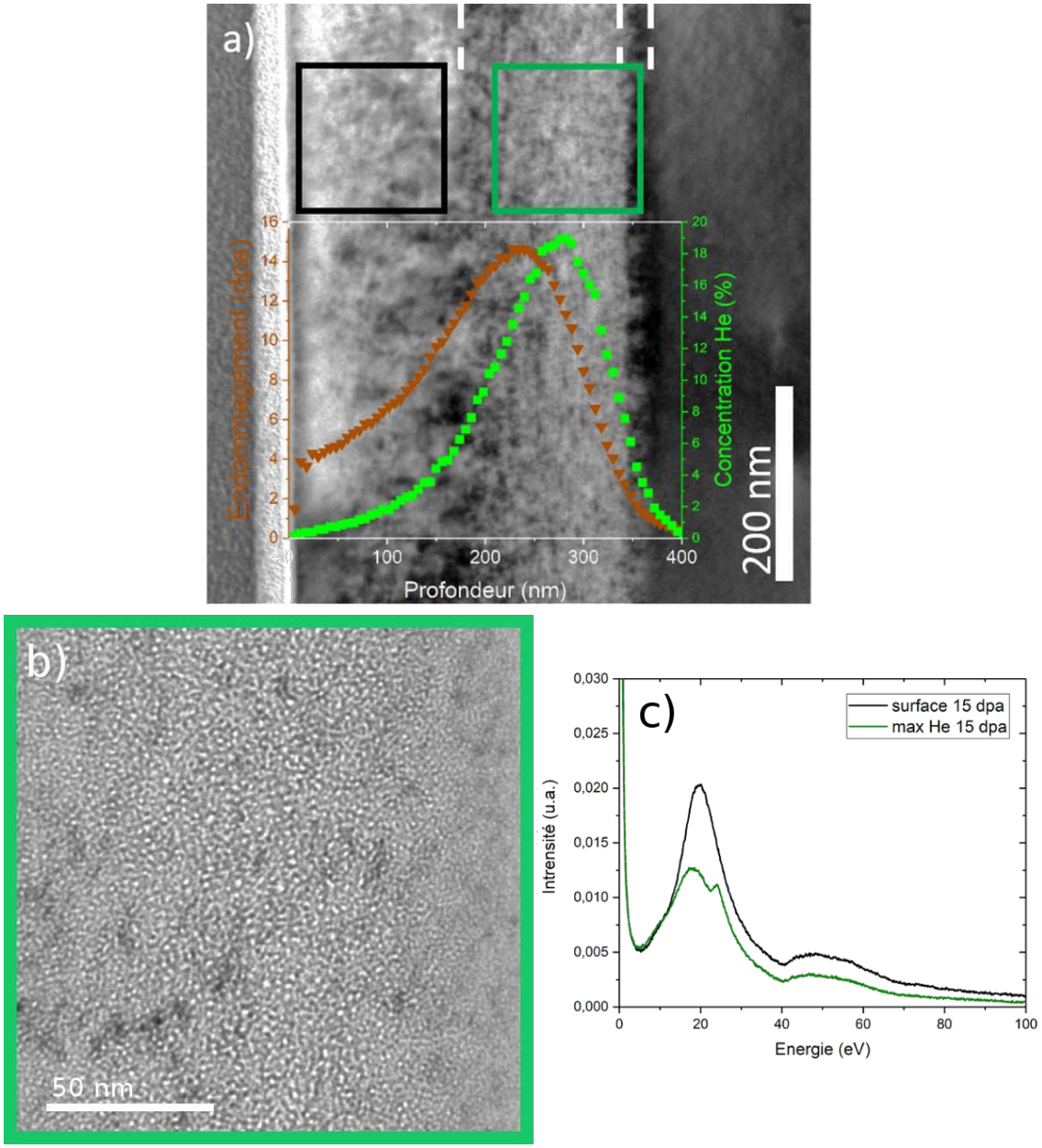


FIGURE IV.10 – (a)Micrographie en champ clair d'un échantillon de Cr_2AlC implanté à 15 dpa et (b) micrographie sur-focalisée mettant en évidence les bulles d'hélium. (c) Spectres EELS dans le domaine des pertes faibles réalisés en surface (encadré noir) et au niveau du maximum d'implantation (encadré vert).

l'amorphisation. En revanche le cliché de diffraction de la surface (figure IV.11 (b)) montre uniquement les tâches de diffraction de la phase γ-Cr_2AlC. Les tâches noires observées sur la micrographie en champ clair entre la région de surface et la région fortement endommagée sont attribuées à des défauts étendus tels que des agglomérats d'interstitiels.

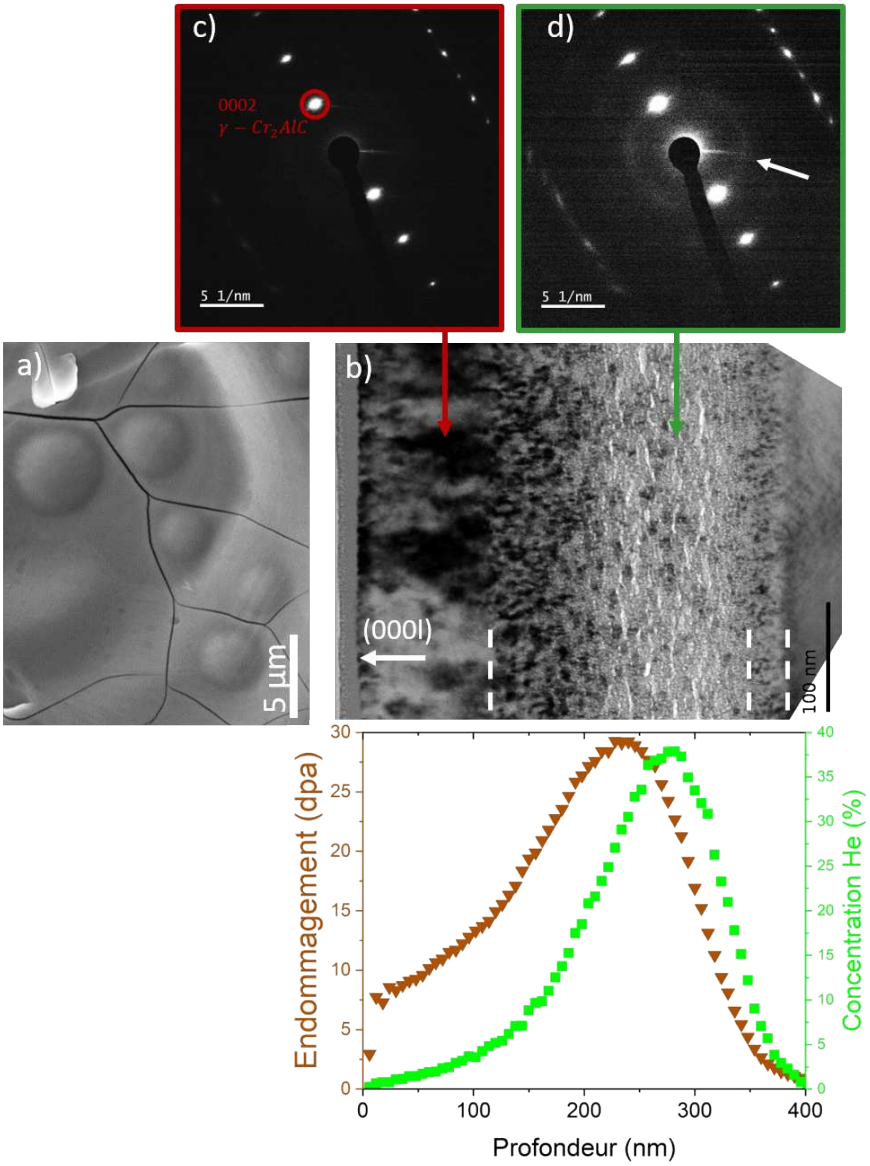


FIGURE IV.11 – Micrographies (a) MEB et (b) MET en champ clair d'un échantillon de Cr_2AlC implanté à 30 dpa et clichés de diffraction de (c) la région de surface et (d) de la région fortement endommagée.

2.3 Analyse et discussion des implantations à température ambiante

La DRX couplée à la MET ont permis de mettre en évidence deux comportements distincts en fonction de la fluence. L'augmentation de la fluence jusqu'à 1 dpa conduit à une accumulation de défauts provoquant une dilatation de la région implantée, puis au-delà de 1 dpa la phase Cr_2AlC se transforme en phase γ-Cr_2AlC, suivi par la formation de bulles d'hélium et de fissurations pour les plus fortes fluences. La suite de cette partie a pour objectif d'analyser en détail ces deux régimes à partir des résultats présentés précédemment.

2.3.1 Faibles fluences

Afin de compléter les observations réalisées à faible fluence un profil de déformation a été calculé en ajustant une des courbes de DRX et l'évolution de la déformation maximale en fonction de la dose a été tracée afin de mettre en évidence la nature des défauts responsables de la déformation.

2.3.1.1 Profil de déformation

Un échantillon non implanté a été recuit à 400°C pendant deux heures sous vide afin de diminuer sa mosaïcité et observer les franges d'interférences liées au gradient de dilatation. Par la suite cet échantillon a été implanté à 0,6 dpa à RT. La courbe correspondante est présentée figure IV.12 (a) (courbe orange). Comme le montre la courbe, des franges sont clairement visibles. Le logiciel RaDMaX [93] a été utilisé afin de calculer le profil de déformation à partir de cette courbe. La DRX ne fournissant pas d'informations relatives à la profondeur absolue du profil de déformation, ce dernier a été déduit du profil d'endommagement calculé par SRIM qui s'est montré être en excellent accord avec les observations MET. Le profil de déformation a été ajusté afin de faire correspondre la courbe de diffraction simulée à la courbe expérimentale. Pour cet ajustement, le profil de Debye-Waller a été fixé à 1, valeur utilisée lorsque la déformation est principalement induite par les défauts ponctuels [132, 133]. Sur la figure IV.12 (a), la courbe de diffraction calculée est comparée à la courbe expérimentale tandis que le profil de déformation est comparé aux profils d'endommagement et d'implantation figure IV.12 (b). On constate que la courbe de diffraction calculée est très proche de la courbe expérimentale. On observe également que le profil de déformation est semblable au profil de dpa, ce qui indique que

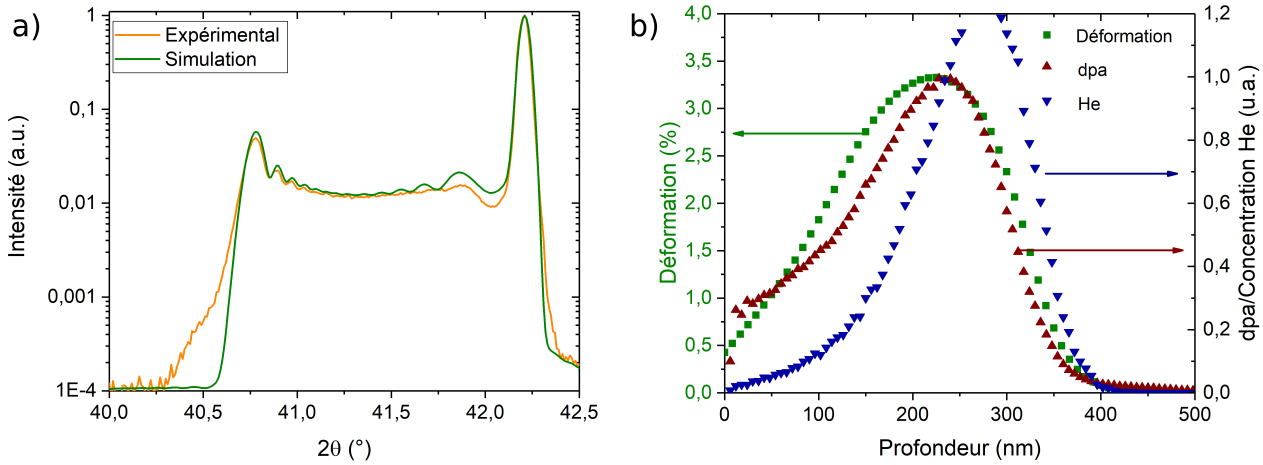


FIGURE IV.12 – (a) Courbe de DRX expérimentale obtenue près du pic de diffraction (0006) de Cr_2AlC (orange) et simulée avec le logiciel RadMax (vert). (b)Profil de déformation normalisé obtenu après simulation (vert), comparé au profil d'endommagement (rouge) et d'implantation (bleu) normalisés.

la déformation est proportionnelle à l'endommagement. SRIM ne prend en compte que les défauts ponctuels dans ces calculs ce qui nous amène donc à proposer que la déformation est proportionnelle à la concentration en défauts ponctuels à faible fluence.

2.3.1.2 Évolution de la déformation

Afin de corréler l'évolution de la déformation avec les défauts créés lors de l'implantation, la déformation maximale mesurée par DRX a été tracée en fonction de la dose figure IV.13. Comme nous l'avons vu chapitre 1, des modèles phénoménologiques basés sur le modèle de Gibbons [83] ont été développés afin de décrire l'évolution de l'amorphisation dans les céramiques. Ces modèles ont ici ont été appliqués à notre étude de déformation. Comme le montre la figure IV.13, l'évolution de la déformation maximale en fonction de la dose peut être correctement reproduite en considérant que l'accumulation de défauts ponctuels suit un mécanisme de *Direct Impact*, décrit par l'équation suivante :

$$\epsilon^{max}(RT) = \epsilon^{max}_{sat}(RT)[1 - \exp(-\sigma\phi)] \tag{IV.1}$$

avec $\sigma = 4 \pm 1$ dpa^{-1} la section efficace de création de défauts, $\epsilon^{max}_{sat} = 0,043$ la déformation maximale à saturation à RT et ϕ la dose. La section efficace est proche de celle obtenue sur les films minces polycristallins de Cr_2AlC ($\sigma = 2,2 \pm 0,6$ dpa^{-1}). La différence de valeur

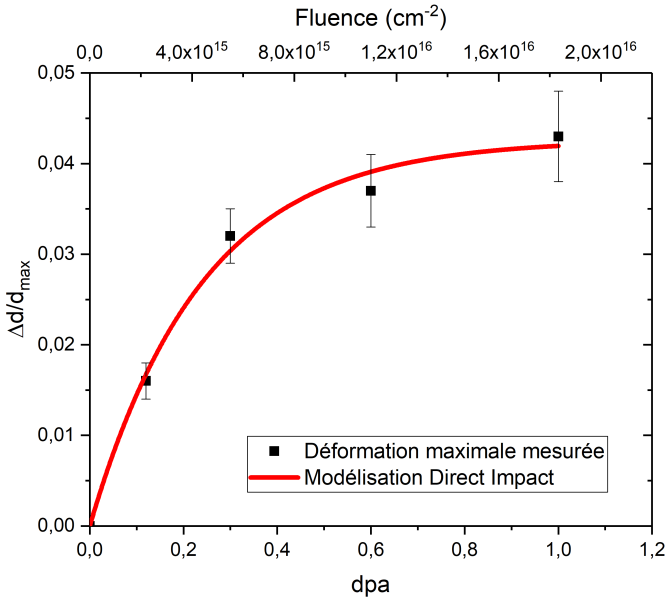


FIGURE IV.13 – Évolution de la déformation en fonction de l'endommagement et ajustement à partir du modèle *Direct Impact*.

est attribuée à la nature des échantillons (polycristaux et monocristaux). L'évolution de la déformation est linéaire pour les faibles fluences ce qui permet de proposer que la déformation a lieu par cascade d'endommagement sans recouvrement. Au-delà de 1 dpa le comportement du matériau change et ce modèle ne peut plus être appliqué.

2.3.1.3 Discussion

De manière générale, l'implantation à faible fluence d'ions légers à RT induit la formation de défauts ponctuels [134] tels que des interstitiels provoquant la dilatation du matériau. Cependant la contribution des défauts ponctuels sur la déformation varie en fonction des matériaux. Par exemple, le carbure de silicium (SiC) se déforme fortement sous implantation d'ions légers ($\epsilon_M \approx 8$ %) [10, 133, 11] alors que des matériaux comme le silicium ou la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (YSZ) se déforment peu ($\epsilon_M \approx 1$ %) [135, 136]. Cette différence peut s'expliquer en s'intéressant au volume de relaxation des défauts ponctuels dans ces matériaux. Comme le montrent les simulations en dynamique moléculaire réalisées par J. Li *et. al* [137], la plupart des défauts ponctuels contribuent à la dilatation de la maille dans SiC. Ainsi, les lacunes contribuent à la dilatation du matériau au lieu de relaxer la déformation produite par les interstitiels. Les travaux réalisés par G. Velisa *et.al* [138] et N. Sousbie *et.al* [139] sur YSZ et Si respectivement montrent que le profil de déformation induit par l'implantation

ionique est similaire au profil d'implantation. Cela signifie que la dilatation induite par les interstitiels est compensée par la contraction induite par les lacunes et que la dilatation mesurée est produite par les espèces implantées. À faible fluence la concentration en espèces implantée est très faible, ce qui explique la faible déformation de ces matériaux.

La phase MAX Cr_2AlC présente un comportement intermédiaire par rapport au SiC et au Si ou YSZ. Comme nous l'avons vu précédemment, la déformation de Cr_2AlC suit un mécanisme de *Direct Impact*. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la déformation maximale est induite par un mécanisme spécifique opérant jusqu'à saturation et caractérisé par sa section efficace. Nous avons vu chapitre 1 que la transition de la phase ordonnée Cr_2AlC vers la phase désordonnée γ-Cr_2AlC se produit par la formation d'antisites Cr/Al et de paires de Frenkel de carbone. C. Wang *et al.* ont mis en évidence la formation rapide des antisites par spectroscopie Raman en observant la perte des pics caractéristiques de la phase MAX [61] et nous avons montré chapitre 3 que les antisites sont totalement formés à 0,2 dpa à RT. De plus, plusieurs études attribuent la déformation de Cr_2AlC suivant la direction [0001] à la formation d'interstitiels de carbone venant homogénéiser les distances interatomiques entre les plans de chrome et d'aluminium [12, 67]. Plusieurs calculs de volume de relaxation ont été réalisés dans les phases MAX V_2AlC, Nb_2AlC [140] et Ti_2AlN [141]. Ils montrent que l'introduction d'interstitiels de l'élément X induit un volume de relaxation positif et élevé alors que le volume de relaxation des lacunes de l'élément X est négatif ou très faible. D'après les calculs réalisés par W.D. Ling *et. al* [60], les lacunes de carbone induisent une déformation négative de la maille dans Cr_2AlC. Comme nous l'avons montré précédemment, le profil de déformation est très similaire au profil d'endommagement, ce qui permet d'écarter la contribution de l'hélium implanté sur la déformation mesurée pour les faibles fluences. D'après nos observations et les calculs de volume de relaxation nous pouvons donc affirmer que la déformation de Cr_2AlC implanté à l'hélium à faible fluence est principalement due aux interstitiels de carbone relaxés par les lacunes.

Les différences de sections efficaces de création de défauts observées entre Cr_2AlC, SiC et YSZ doivent être discutées avec précaution. En effet cette section efficace est spécifique au matériau étudié et aux types de défauts créés, donc leur comparaison n'est pas directe. La section efficace dans le SiC ($\sigma_{SiC} = 18$ dpa^{-1} [126]) est liée aux différents défauts ponctuels contribuant à la déformation. En revanche la section efficace de création de défauts de YSZ ($\sigma_{YSZ} = 1$ dpa^{-1} [136]) est principalement liée aux ions implantés puisque les défauts ponctuels

contribuent peu à la déformation. L'origine des sections efficaces est donc très différente entre ces deux matériaux. Dans le cas de Cr_2AlC ($\sigma = 4 \pm 1 \text{dpa}^{-1}$), la section efficace de création de défauts est liée aux paires de Frenkel de carbone. Une comparaison est donc possible avec le SiC. Cr_2AlC et SiC saturent en défauts ponctuels pour des endommagements équivalents (≈ 1 dpa) [142]. Les différences importantes de section efficace proviennent des différents types de défauts ponctuels responsables de la déformation et donc des volumes de relaxation liés à ces défauts qui sont propres à chaque matériau. Étant donné que SiC se déforme beaucoup plus que Cr_2AlC il est normal que sa section efficace de création de défauts soit plus élevée.

Nous avons vu chapitre 3 que les antisites Cr/Al se forment rapidement avec une section efficace de création de défauts $\sigma_A = 12,5 \text{ dpa}^{-1}$. Les sections efficaces de différents défauts peuvent être comparées plus simplement dans un même matériau. La section efficace des antisites Cr/Al est beaucoup plus élevée que celle des paires de Frenkel. Cela s'explique simplement par le fait que les antisites sont formés très rapidement et saturent à partir de 0,2 dpa. La quantité de défauts créés par dpa est donc très élevée, c'est pourquoi la section efficace de création de défauts est très élevée.

2.3.2 Fortes fluences

Nous savons que Cr_2AlC se transforme en phase γ-Cr_2AlC suite à l'accumulation d'antisites Cr/Al et de paires de Frenkel de C et que la déformation de la phase MAX provient de la formation d'interstitiels de C. L'évolution de la phase γ-Cr_2AlC sera donc étudiée par la suite, notamment du point de vue de la déformation. La mise en évidence de bulles d'hélium sera corrélée à la déformation de la phase désordonnée. Enfin l'évolution des bulles avec la fluence ainsi que l'amorphisation de l'échantillon seront étudiées en détail afin d'identifier les mécanismes intervenants.

2.3.2.1 Évolution de la phase γ-Cr_2AlC

D'après la micrographie MET figure IV.7 la phase γ-Cr_2AlC est totalement formée dans la région fortement endommagée entre 160 et 300 nm de profondeur ce qui permet d'estimer l'endommagement seuil de formation de la phase γ-Cr_2AlC à environ 1,4 dpa (voir figure IV.14), sachant que le changement de phase est observé en DRX pour 1,5 dpa.

Des bulles d'hélium ont été mises en évidence dans la région fortement endommagée. Les bulles se forment à partir de complexes hélium - lacunes, que l'on notera He_n - V_m, et induisent une relaxation négative ($\Delta V_{He_n-V_m} < 0$) ou positive ($\Delta V_{He_n-V_m} > 0$) dans la région fortement endommagée, comme le démontrent Y. Xu *et. al* [76] dans Ti_3AlC_2 à partir de calculs DFT. Dans le premier cas, la relaxation induite par le complexe est plus faible que celle de la lacune libre ce qui conduit à une augmentation de la déformation moyenne mesurée. Dans le second cas les complexes He_n - V_m et les interstitiels contribuent à la dilatation du matériau. Dans les deux cas la déformation mesurée augmente. La formation des bulles d'hélium par coalescence de complexes He_n - V_m induit une diminution de la concentration en lacunes libres, ce qui a pour effet d'augmenter la déformation mesurée. L'épaulement observé à partir de 2 dpa sur le pic (0002) de γ-Cr_2AlC consiste alors en un second pic de diffraction associé à la région fortement endommagée contenant les bulles d'hélium. (figure IV.15).

Connaissant l'origine de la déformation de la phase γ-Cr_2AlC, les courbes de RX ont été déconvoluées afin de déterminer les contributions liées à la région de surface et celle fortement endommagée. Un exemple de déconvolution est présenté figure IV.15 (a). À partir de cette déconvolution, l'évolution du ratio de l'aire du pic 1 (surface) par rapport à l'aire du pic 2 (région fortement endommagée) a été tracée en fonction de la dose. La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction ne varie pas significativement. Comme le montre la figure IV.15 (b) l'aire du pic de surface diminue au profit de l'aire du pic de la région implantée. Les variations d'aire d'un pic de diffraction peuvent venir de la variation du volume diffractant ou de défauts complexes diminuant le facteur de structure comme observé dans le SiC [133] (diminution du facteur de Debye-Waller). Lorsque la fluence augmente, les micrographies MET mettent en évidence la diminution de la région de surface au profit de la région fortement endommagée ainsi que l'augmentation de la profondeur endommagée par l'implantation. De même, la largeur de la région contenant les bulles augmente lorsque la fluence augmente. Les variations d'aire entre le pic de diffraction de la région en surface et fortement endommagée proviennent principalement de la variation des volumes diffractants.

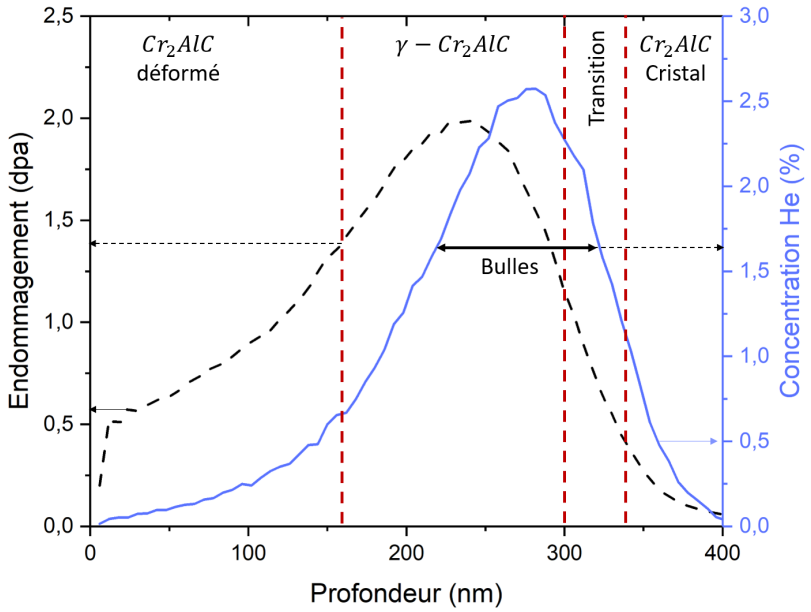


FIGURE IV.14 – Endommagement et concentration d'hélium seuil de formation de la phase γ-Cr_2AlC et des bulles d'hélium basés sur les profils SRIM et les observations MET après implantation à 2 dpa.

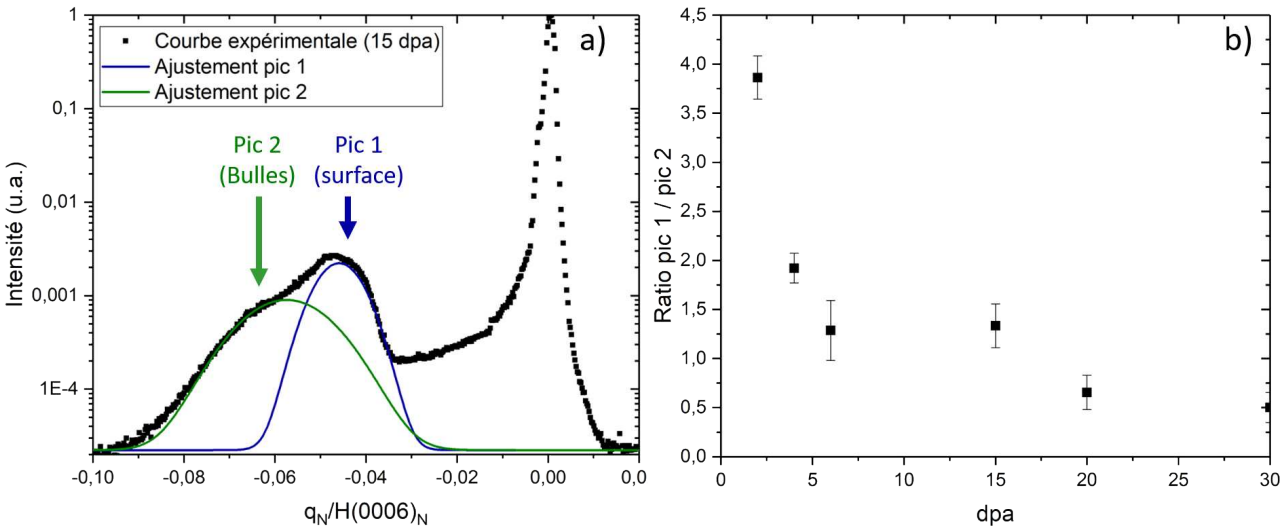


FIGURE IV.15 – (a) Exemple de déconvolution en deux pics de diffraction à partir d'un scan $\theta - 2\theta$ réalisé sur un échantillon implanté à 5 dpa. (b) Évolution du ratio de l'aire du pic 1 (surface) sur l'aire du pic 2 (bulles) en fonction de la fluence.

2.3.2.2 Étude des bulles d'hélium

Les premières bulles d'hélium sont observées à partir de 2 dpa dans une région de 100 nm de large centrée autour du maximum d'implantation. La concentration seuil d'hélium permettant la formation de bulles observables a été estimée à environ $1,6\%$, soit $1,4 \times 10^{21}$ He.cm^{-3} (en considérant la densité atomique de Cr_2AlC égale à $8,8 \times 10^{22}$ cm^{-3}) (voir figure IV.14). Aucune bulle n'est observée dans l'échantillon implanté à 1 dpa où la concentration maximale d'hélium est de $1,2\%$. Cette concentration seuil varie grandement en fonction des matériaux avec une concentration seuil de 2% pour Ti_2AlC [72], 8% pour YSZ [136], 11% pour Ti_3AlC_2 [73] et Ti_3SiC_2 [74] et 3% dans SiC [142]. On remarque que la concentration seuil est similaire pour les phases MAX 211 alors qu'elle augmente beaucoup pour les phases 312.

La distribution en taille des bulles a été déterminée à partir de la micrographie MET de l'échantillon implanté à 15 dpa (figure IV.10) car les bulles sont plus facilement observables. L'histogramme correspondant est présenté figure IV.16. La distribution a été ajustée en utilisant une loi normale et permet d'estimer le diamètre des bulles à $1,5 \pm 0,5$ nm. De la même manière, la distribution du nombre de bulles en fonction de la profondeur a été déterminée à partir de la même micrographie. Le profil obtenu est présenté figure IV.16 (b) et comparé au profil d'endommagement et d'implantation. La distribution des bulles est similaire au profil d'implantation d'hélium, un léger décalage d'une dizaine de nanomètres est observé entre les deux courbes. Cette différence peut venir de l'incertitude liée à la méthode de calcul des profils, SRIM étant basé sur des approximations physiques pouvant introduire des incertitudes. Cette différence de profondeur peut aussi avoir une origine physique. Les bulles d'hélium se forment à partir de complexes He_n - V_m, cela signifie qu'il faut une concentration suffisante en lacunes pour obtenir des bulles. Lors de l'implantation, les lacunes sont formées en amont du profil d'implantation, conduisant à une forte densité de sites de nucléation et pouvant induire un décalage de la zone contenant les bulles par rapport au profil d'implantation.

D'après nos observations, le profil de distribution des bulles en fonction de la profondeur montre que l'hélium n'est pas mobile dans Cr_2AlC à RT. Ces résultats sont en bon accord avec les calculs de DFT réalisés par C. Wang *et al.* dans Cr_2AlC [81].

D'après A. Ofan *et al.* [143] la forme des bulles s'explique par la compétition entre les énergies de surface et élastique. La forme sphérique des bulles suppose que l'énergie de surface prédomine par rapport à l'énergie élastique au moins jusqu'à $1,5$ nm de diamètre. La pression

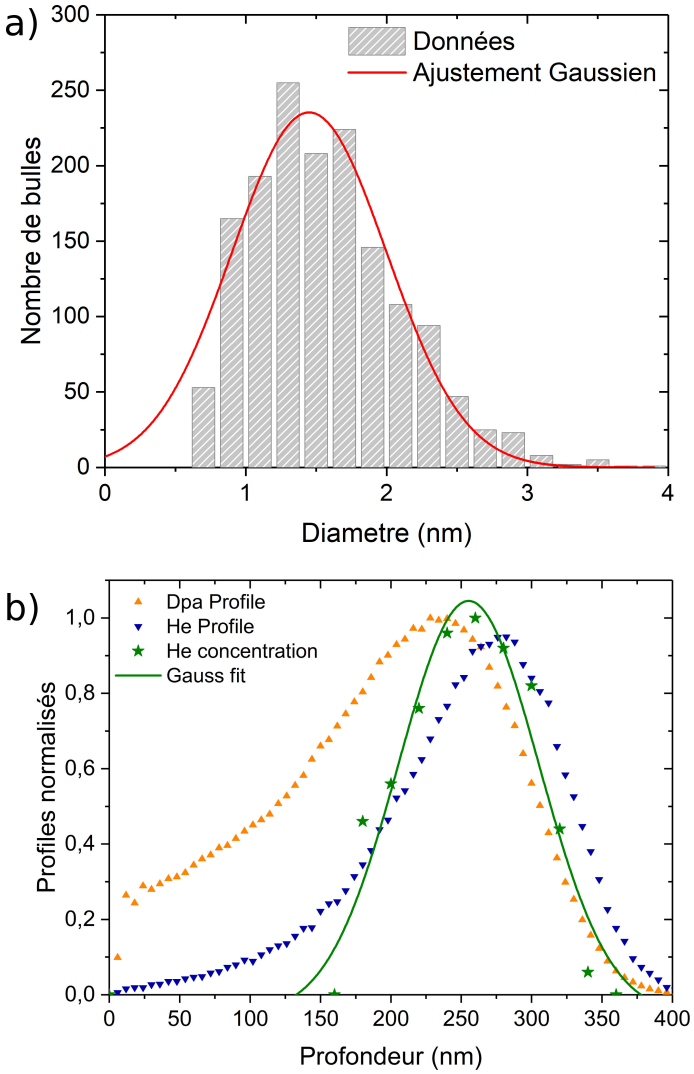


FIGURE IV.16 – (a) Histogramme de la distribution en taille des bulles après implantation à 15 dpa et ajustement de la distribution en taille des bulles par une distribution normale ($\overline{d} = 1,5 \pm 0.5$ nm). (b) Évolution du nombre de bulles en fonction de la profondeur et ajustement de la distribution avec une fonction gaussienne, les profils d'endommagement et d'implantation sont présentés pour comparaison.

effective des bulles (P_{eff}) est directement reliée à l'énergie élastique dans le cas d'une sphère de rayon R et de module de cisaillement μ par l'équation suivante :

$$E_{elastique} = \frac{\pi}{2}\frac{R^3 P_{eff}^2}{\mu} \tag{IV.2}$$

La pression effective dans les bulles résulte de la combinaison entre la pression interne de la bulle (P_{He}) qui tend à étendre l'inclusion et la tension de surface (P_γ) qui tend à la contraindre, telle que :

$$P_{eff} = P_{He} + P_\gamma \tag{IV.3}$$

Comme le montrent les micrographies MET, aucun champ de déformation n'est observé autour des bulles, donc ces dernières ne sont pas surpressurisées. Dans ce cas, la pression effective est nulle et la pression interne des bulles est égale à la tension de surface ($|P_{He}| = |P_\gamma|$). La pression interne des bulles peut être déterminée en utilisant la loi de Laplace $P = \frac{2\gamma}{r}$, avec γ l'énergie de surface et r le rayon des bulles. La pression interne des bulles est estimée entre 6 et 12 GPa, en prenant des énergies de surface entre 2 et 5 J.m^{-2} [144, 145]. D'après ces estimations l'hélium contenu dans les bulles n'est pas sous forme solide (P $<$ 12 GPa [146]). À partir de la micrographie MET figure IV.10, en comptant le nombre de bulles dans une région de $20 \times 20 \times 30$ nm^3 autour du maximum du profil d'implantation, nous avons estimé la concentration en hélium implanté à environ 9×10^{22} He.cm^{-3}. En multipliant l'estimation de la concentration en hélium implanté par l'épaisseur de l'échantillon ($\approx$ 30 nm), nous obtenons une valeur de $2,7 \times 10^{17}$ cm^{-2}, correspondant à la fluence utilisée.

Les spectres EELS de perte faible ont mis en évidence la présence d'hélium uniquement dans la région fortement endommagée (figure IV.10). Ces observations combinées à l'estimation de la densité d'hélium dans la région fortement endommagée permettent de conclure que la majorité de l'hélium implanté se trouve dans les bulles observées.

Y. Xu *et al.* [76] ont montré par calculs de DFT que l'hélium peut être capturé dans les lacunes d'aluminium ou de carbone dans Ti_3AlC_2. D'après leurs calculs les plans d'Al sont beaucoup plus désordonnés par l'implantation d'hélium que les plans de C. La formation de platelets est très favorable dans les plans d'Al d'un point de vue énergétique, alors que les lacunes de C conduisent à la formation de bulles sphériques dans Ti_3AlC_2. Lorsque les bulles croissent,

ces dernières se relient pour former des structures allongées (*string-like bubble*). Ces calculs sont en très bon accord avec les observations expérimentales réalisées où des bulles sphériques sont formées à moyenne fluence, puis des bulles allongées pour les plus fortes fluences dans Ti_3AlC_2 [75, 73]. D'après les observations réalisées par MET, ces conclusions peuvent être appliquées à Cr_2AlC. Dans le modèle de transition de phase proposé, la densité de lacunes de carbone est bien plus importante que celle d'aluminium. Ainsi la plupart des atomes d'hélium sont piégés dans les lacunes de carbone. En reprenant les conclusions précédentes de Y. Xu *et al.*, l'hélium piégé dans les lacunes de C est supposé former des bulles sphériques, en accord avec nos observations.

Lorsque la fluence augmente jusqu'à un endommagement de 30 dpa la densité en hélium implantée ($C_{He}^{max} \approx 40\%$) est telle que la distance moyenne séparant les bulles est suffisamment faible pour que ces dernières coalescent, prennent des formes allongées et créent des nano-fissures. Ces observations sont de nouveau en accord avec les mécanismes d'évolution des bulles d'hélium dans Ti_3AlC_2 [76]. La coalescence des bulles et les nano-fissures suggèrent que l'énergie élastique devient dominante par rapport à l'énergie de surface (critère de A. Ofan [143]). Lors de la coalescence, l'énergie élastique contenue dans les complexes est relaxée par la formation de cloques et de fissures en surface. Des observations similaires sont faites après implantation d'hélium dans Ti_3AlC_2 [73] ou encore dans YSZ [136]. Seules les fluences seuil de formation de cloques varient en fonction des matériaux, avec des fluences de 6×10^{17} cm^{-2} (30 dpa, 33% He) et 2×10^{17} cm^{-2} (6 dpa, 12% He) pour Ti_3AlC_2 et YSZ respectivement.

2.3.2.3 Amorphisation de Cr_2AlC

Amorphisation des céramiques

Comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux SiC et YSZ sont de bons exemples de céramiques à comportements opposés du point de vue de la déformation. De même que pour le régime des faibles fluences ces deux céramiques ont des comportements opposés sous implantation à forte fluence avec un seuil d'amorphisation à RT faible pour SiC (environ 1 dpa) alors que YSZ conserve sa structure cristallographique même à très fort endommagement [147, 148]. La résistance des céramiques à l'amorphisation a été étudiée de manière empirique par Naguib et Kelly [149] en observant le comportement de nombreux matériaux. Ces derniers ont mis

en évidence deux critères empiriques permettant de déterminer la résistance à l'amorphisation d'un matériau céramique.

Le premier critère consiste à calculer le ratio entre la température de cristallisation (T_c), correspondant à la transition de l'état amorphe à cristallin, et la température de fusion (T_f) du matériau.

D'après leurs observations, si ce ratio est supérieur à 0,3 le matériau aura tendance à s'amorphiser. La collision entre un ion incident lourd et les atomes du cristal crée une petite région chaude et désordonnée qui peut être assimilée à un liquide entouré de cristal. Si la température de cristallisation T_c est suffisamment faible, la région aura le temps de se réorganiser avant que la température ne diminue en dessous de T_C, conduisant à la recristallisation de la région. En revanche, si T_c est trop élevée, la région n'aura pas le temps de se réorganiser et deviendra amorphe. On obtient un ratio T_c/T_f de 0,27 pour ZrO_2 et 0,31 à 0,37 pour SiC, en prenant une température de cristallisation entre 850 et 1000°C [150].

Le second critère prend en compte la nature des liaisons interatomique. Les céramiques sont principalement composées de liaisons fortes et directionnelles (liaisons covalentes) mais possèdent aussi un pourcentage de liaisons ioniques dues à la différence d'électronégativité entre les éléments qui les composent. Le pourcentage de liaisons ioniques permet d'estimer si un matériau s'amorphise sous faisceau d'ions. L'amorphisation est liée au désordre de substitution or, les solides ioniques ne permettent pas ce genre de désordre en raison de la forte augmentation de l'énergie électrostatique induite par le rapprochement de deux éléments de même charge. Le taux de liaisons ioniques I d'un matériau peut être estimé à partir de la relation de Pauling :

$$I = 1 - \exp -0.25(X_A - X_B)^2 \tag{IV.4}$$

avec X_A et X_B l'électronégativité des éléments A et B. Si cette valeur est inférieure à 0,6 alors le matériau aura tendance à s'amorphiser. Le taux de liaisons ioniques est estimé à 0,63 pour ZrO_2 [151] alors qu'il est d'environ 0,1 pour SiC [149].

Ces deux critères empiriques permettent d'expliquer les différences de comportement entre SiC et YSZ à RT. Notamment, ces observations mettent bien en évidence l'importance des liaisons ioniques dans la résistance à l'irradiation des matériaux.

Amorphisation des phases MAX 211

Comme nous l'avons vu chapitre 1, les phases MAX sont composées de liaisons interatomiques variées (covalentes, ioniques et métalliques). Les liaisons ioniques liant les plans d'octaèdres M_6X aux plans d'élément A sont déterminantes pour la résistance à l'irradiation de ces matériaux [152]. Une étude similaire en fonction des deux critères empiriques présentés précédemment peut donc être réalisée pour comparer la résistance à l'irradiation de Cr_2AlC par rapport aux autres phases MAX.

Les phases MAX se décomposent à haute température (1500°C pour Cr_2AlC [153]) avant d'atteindre la fusion, donc leur température de fusion n'est pas connue. Pour le calcul, la température de fusion du carbure ou nitrure correspondant sera utilisée. Les ratios T_c/T_f ont été calculés pour plusieurs phases MAX et sont présentés tableau IV.3. Parmi les phases MAX étudiées, Cr_2AlC et Cr_2GeC sont les seules phases qui s'amorphisent à RT, en accord avec le premier critère de Naguib et Kelly.

Le second critère est plus complexe à analyser puisque l'équation de Pauling ne peut pas être utilisée sur des composés ternaires. Néanmoins, des calculs de DFT ont été réalisés sur une sélection de phases MAX afin d'étudier l'intensité de leurs liaisons ioniques [152]. D'après ces calculs les liaisons Ti - Al que l'on retrouve dans les phases Ti_2AlC, Ti_2AlN et Ti_3AlC_2 sont de plus faibles intensités que les liaisons Cr - Al, Cr - Ge et Ti - Si des phases Cr_2AlC, Cr_2GeC et Ti_3SiC_2. Cela signifie que la liaison Ti - Al a un caractère ionique plus important, ce qui permet à la structure endommagée de retrouver sa cristallinité plus facilement alors que la reconstruction de la structure pour les liaisons Ti - Si, Cr - Al/Ge nécessite plus d'énergie.

Phase MAX	**T_c (°C)**	**T_f (°C)**	**T_c/T_f**	**Transition γ**	**Amorphisation**	**Réfs.**
Cr_2AlC	600 [68]	1850	0,32	0,4 - 1 dpa	4 dpa	[12, 56]
Cr_2GeC	700 [154]	1850	0,38	N/A	0,8 dpa	[56]
Ti_2AlC	550 [155]	3160	0,17	0,8 dpa	$>$ 160 dpa	[63]
Ti_2AlN	600 [156]	2947	0,20	1 dpa	$>$ 20 dpa	[64]
V_2AlC	750 [157]	2810	0,27	0,8 dpa	$>$ 80 dpa	[57]

TABLE IV.3 – Température de cristallisation T_c, de fusion (T_f), ratio T_c/T_f, endommagement seuil de transition vers la phase γ-M_2AX et d'amorphisation pour différentes phases MAX 211.

La faible intensité des liaisons X - A contribue aussi à la conservation de la structure cristalline du matériau.

En plus de ces deux critères empiriques, il est important de s'intéresser à la stabilité du carbure ou nitrure correspondant à la phase MAX considérée. Le carbure de titane (TiC) et le nitrure de titane (TiN) sont naturellement très stables [158, 159] comparé au carbure de Chrome (CrC) [160].

Les phases Ti_2AlC et Ti_2AlN sont considérées comme les plus résistantes à l'irradiation parmi les phases MAX 211. Rappelons que la transition ordre-désordre observée pour Cr_2AlC se produit aussi pour les autres phases MAX 211, notamment V_2AlC [57] , Ti_2AlC [63] et Ti_2AlN [64] pour un endommagement similaire. Le changement de phase s'accompagne d'une transition polymorphique de la phase α vers la phase β pour Ti_2AlC et Ti_2AlN (la position de Wyckoff de l'aluminium passe de $2b$ à $2d$). De manière générale, on observe donc que la structure nanolaméllaire des phases MAX 211 n'est pas très stable sous irradiation.

Mécanisme d'amorphisation de Cr_2AlC

Comme le montrent les micrographies et la DRX, la phase γ-Cr_2AlC est conservée jusqu'à 30 dpa, et aucune décomposition vers la structure du carbure binaire n'est mise en évidence contrairement aux phases MAX V_2AlC [57], Ti_2AlC [63], Ti_2AlN [64] ou encore Ti_3AlC_2 [75]. En revanche l'apparition d'un anneau diffus en diffraction électronique suggère un début d'amorphisation.

Au premier abord, l'absence d'amorphisation après implantation des monocristaux de Cr_2AlC est en opposition avec les observations faites dans la littérature où la phase MAX polycristalline s'amorphise à partir de 4 dpa. Cependant, M. Bugnet *et al.* ont montré lors d'une étude *in situ* par MET sur des films minces de Cr_2AlC que l'amorphisation de la phase MAX débute aux joints de grains et interfaces puis se propage vers l'intérieur des grains [56]. Le film mince est totalement amorphisé à partir de 6 dpa.

Des résultats similaires ont été obtenus par C. Grygiel *et al.* [161] dans Al_2O_3 irradié aux ions lourds (Xe 92 MeV). Ces derniers démontrent l'importance de la taille de grain sur la cinétique d'amorphisation, et observent l'amorphisation pour un endommagement plus élevé lorsque la taille de grains augmente. L'amorphisation a lieu pour un endommagement moindre dans les polycristaux de Al_2O_3 lorsque la densité de joints de grains augmente.

Nos observations sont plutôt en accord avec ces résultats et l'absence de joints de grains et d'interfaces semble bien limiter la nucléation de zones amorphes, retardant l'amorphisation du matériau. En revanche ces observations s'opposent aux résultats obtenus par C. Wang *et al.* [57], puisque ces derniers observent la nucléation d'amorphe sous forme d'ilots nanométriques dans Cr_2AlC polycristallin, suivi d'une croissance et coalescence conduisant à l'amorphisation totale du grain. Notons également que nos résultats s'opposent aux observations souvent réalisées : les matériaux à grains nanométriques sont souvent plus résistants à l'amorphisation car les joints de grain servent de puits de défauts améliorant la résistance à l'amorphisation des matériaux [162, 163]. Les mécanismes d'amorphisation de Cr_2AlC ne sont donc pas totalement compris et méritent une étude plus approfondie.

3 Effet de la température de recuit

Cette partie présente des résultats préliminaires sur de l'effet de la température de recuit sur la relaxation de la déformation. Nous suggèrerons différents mécanismes de relaxation intervenants lors des recuits, en reprenant les interprétations de la thèse de C. Jiang [126] sur le recuits d'échantillons de SiC implantés avec des ions Xe^+. Des recuits isochrones de 30 minutes ont été réalisés entre 100 et 700°C sur deux échantillons implantés à RT à 0,6 dpa et 2 dpa. L'échantillon implanté à 0,6 dpa présente uniquement des défauts ponctuels et la structure de Cr_2AlC est conservée alors que celui implanté à 2 dpa est saturé en paires de Frenkel de C (phase γ-Cr_2AlC), avec des bulles d'hélium d'environ 1,5 nm de diamètre localisées dans la région fortement endommagée. La température maximale de recuit a été fixée à 700°C car une évaporation de l'aluminium sous vide intervient à partir de 800°C à 10^{-4} mbar [115]. Dans notre étude, nous avons simplement suivi la relaxation de la déformation par DRX. L'évolution de la déformation maximale est tracée avec une représentation d'Arrhenius pour déterminer les différents mécanismes de relaxation.

3.1 Faible fluence - 0,6 dpa

La figure IV.17 présente les scans $\theta - 2\theta$ réalisés au voisinage du pic de diffraction (0006) de Cr_2AlC pour des températures de recuit comprises entre 100 et 700°C. Entre RT et 200°C, les courbes présentent une trainée d'intensité diffractée caractéristique d'un gradient de dilatation suivant la direction normale à la surface, dont la déformation maximale diminue avec l'augmentation de la température. A 300°C, plusieurs pics de diffraction sont observés, mettant en évidence plusieurs régions de paramètre de maille c différents. Entre 400 et 700°C, la déformation maximale décroit de 0,69 à 0,29%. La déformation de surface n'est plus observée à partir de 500°C, indiquant une recombinaison complète des défauts ponctuels en surface.

Sur la figure IV.18, nous avons représenté $ln(1/\epsilon)$ (où ϵ est la déformation maximale) en fonction de $1000/T$ pour identifier d'éventuels mécanismes de relaxation suivant une loi d'Arrhenius lorsque des droites sont obtenues. Les énergies d'activation E_a sont calculées à partir des pentes des différentes droites. Notons que les énergies d'activation mesurées sont obtenues à partir de l'évolution de la déformation moyenne du matériau. Ces dernières sont donc des énergies d'activation macroscopiques et ne peuvent pas être directement comparées

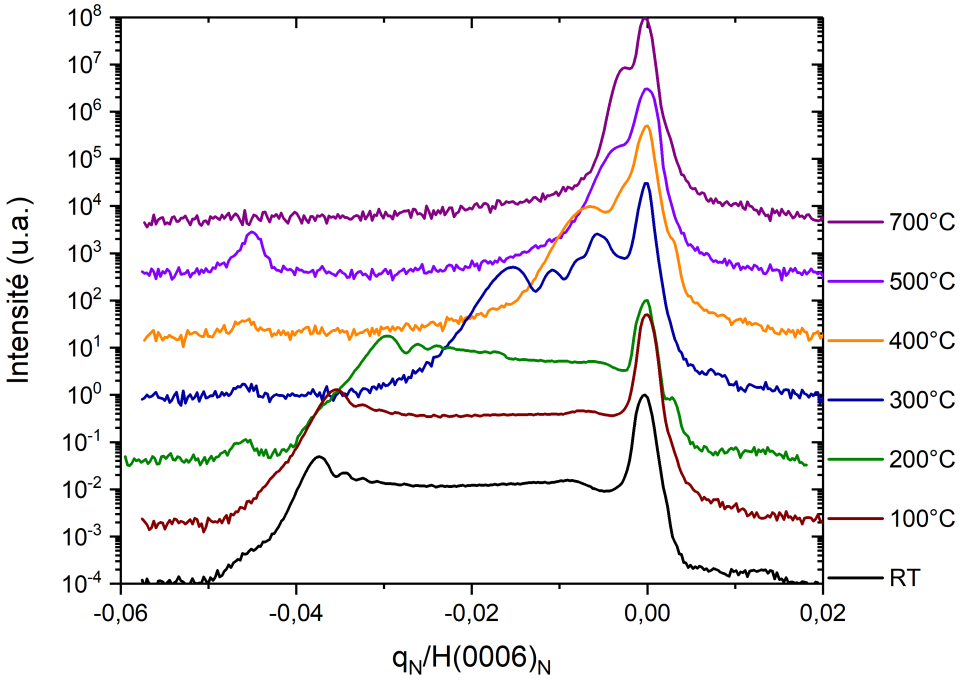


FIGURE IV.17 – Évolution en fonction de la température de recuit des scans $\theta - 2\theta$ d'un échantillon de Cr_2AlC implanté à RT à 0,6 dpa.

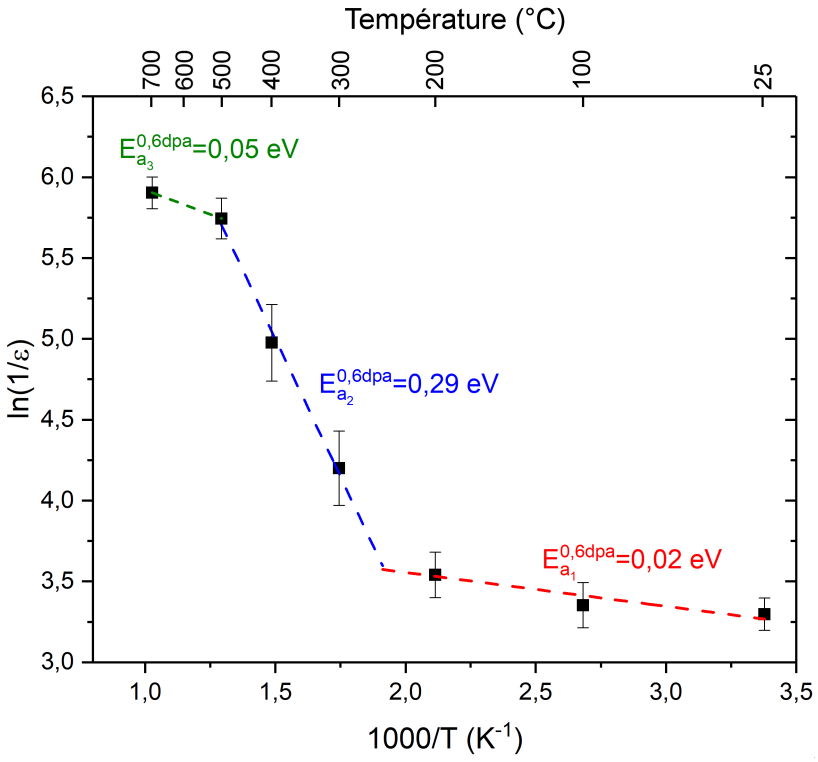


FIGURE IV.18 – Évolution de la relaxation de la déformation en fonction de l'augmentation de la température pour l'échantillon implanté à 0,6 dpa. Les courbes ont été ajustées avec une loi Arrhenius en considérant trois étapes de relaxation.

ou associées à des énergies d'activation de phénomènes microscopiques. Comme le montre cette figure, trois étapes de relaxation peuvent être identifiées. La première intervient entre RT et 250°C avec une énergie d'activation de $0,020 \pm 0,005$ eV. Elle peut être associée à la migration des interstitiels de C se recombinant avec les lacunes immobiles ou formant des amas d'interstitiels. La faible valeur de l'énergie d'activation indique un mécanisme de relaxation très lent. La seconde étape de relaxation a lieu entre 250 et 500°C avec une énergie d'activation de $0,29 \pm 0,01$ eV, indiquant une relaxation plus rapide qu'à l'étape précédente. Elle peut être associée à la mobilité des lacunes se recombinant avec les interstitiels de C ou formant des amas de lacunes, de la même manière que dans le SiC implanté aux ions Xe^+ [126]. La troisième étape de relaxation se déroule entre 500 et 700°C, avec une énergie d'activation difficile à déterminer par manque de points représentatifs. En considérant les deux derniers points, elle prendrait une valeur maximale de $0,05$ eV, indiquant un mécanisme plus lent que le précédent. D'après les travaux de C. Wang *et al.* [125], la concentration en hélium implanté diminue entre 600 et 750°C et le profil d'implantation est décalé vers la surface. Cette étape de relaxation pourrait provenir de la dissociation des complexes He_n - V_m lors de la migration de l'hélium vers la surface et/ou de l'annihilation des lacunes libres avec les interstitiels de C. Cette troisième étape est très cohérente avec la faible déformation mesurée par DRX entre 500 et 700°C. La concentration en hélium implanté étant faible, peu de complexes He_n-V_m sont formés, donc la concentration en interstitiels de C ne pouvant pas se recombiner est faible, conduisant à une légère relaxation. Rappelons que, même si les antisites se forment rapidement à RT et sont totalement recombinés entre 400 et 600°C [125], ces derniers ne contribuent pas à la déformation de la phase MAX. Des observations complémentaires en MET permettraient de développer ces résultats.

3.2 Moyenne fluence - 2 dpa

3.2.1 Diffraction des rayons X

La figure IV.19 présente les scans $\theta - 2\theta$ réalisés au voisinage du pic de diffraction (0006) de Cr_2AlC après implantation à 2 dpa, recuit entre RT et 700°C. Comme nous l'avons montré précédemment, le pic large observé après implantation à RT à la position $q_N/H(0006) \approx 0,05$ correspond au pic de diffraction (0002) de la phase γ-Cr_2AlC et l'épaulement est attribué à la région fortement endommagée. L'observation de la phase désordonnée indique la saturation en

paire de Frenkel de C, l'évolution de la position du pic de diffraction nous renseigne donc sur leur concentration. Entre RT et 300°C le pic caractéristique de la phase désordonnée est observé et se déplace vers le pic de diffraction du cristal, indiquant une diminution du paramètre de maille c en surface et dans la région fortement endommagée. À 400 et 500°C trois pics de diffraction sont observés (comme à 300°C à 0,6 dpa) indiquant la présence de trois régions de paramètre de maille différents et la déformation maximale diminue jusqu'à 4,3% à 500°C. La déformation maximale diminue rapidement à 600 et 700°C jusqu'à 1% et seul le pic de déformation maximal est observé, les défauts en surfaces sont totalement recombinés.

La phase γ-Cr_2AlC peut être associée à la phase Cr_2AlC saturée en antisites Cr/Al et paires de Frenkel de C déformant le matériau. Afin de comparer l'évolution des défauts en fonction de l'endommagement initial du matériau, la déformation de la région fortement endommagée est calculée à partir de la position de l'épaulement du pic de diffraction de la phase γ-Cr_2AlC, par rapport au pic de diffraction du cristal. L'évolution de la déformation en fonction de la température de recuit est présentée figure IV.20 avec une représentation d'Arrhenius. La figure montre deux étapes de relaxation : une première entre RT et 500°C avec une faible énergie d'activation de $0,010 \pm 0,003$ eV indiquant un mécanisme de relaxation lent. De la même manière que pour l'échantillon implanté à 0,6 dpa, ce mécanisme est associé à la recombinaison des interstitiels avec les lacunes immobiles ou à la formation d'amas d'interstitiels. Le second mécanisme a lieu entre 500 et 700°C avec une énergie d'activation plus élevée de $0,47 \pm 0,08$ eV, indiquant un mécanisme plus rapide que le précédent. Dans un premier temps, ce dernier sera associé à la mobilité des lacunes se recombinant avec les interstitiels ou formant des amas de lacunes.

3.2.2 Microscopie électronique en transmission

Afin de comprendre l'origine des différents pics de diffraction observés par DRX, des observations MET en coupe transverse ont été réalisées sur un échantillon implanté à 2 dpa puis recuit à 400°C. La figure IV.21 présente des micrographies MET (a) d'un échantillon implanté à 2 dpa à RT, (b) puis recuit à 400°C. Après recuit à 400°C, les régions de surface et fortement endommagée sont toujours présentes et localisées à la même profondeur qu'à RT. On note la présence d'une troisième région s'étalant de 320 à 600 nm de profondeur, dont le cliché de diffraction est caractéristique de Cr_2AlC. Cette dernière est séparée du cristal par un ensemble

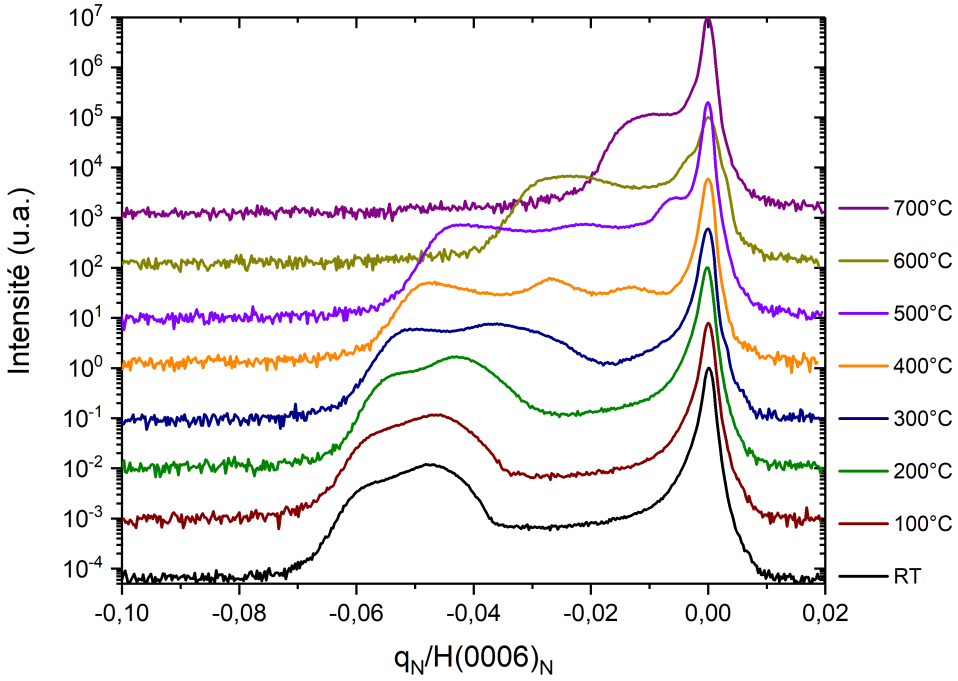


FIGURE IV.19 – Évolution en fonction de la température de recuit des scans $\theta - 2\theta$ d'un échantillon de Cr_2AlC implanté à RT à 2 dpa.

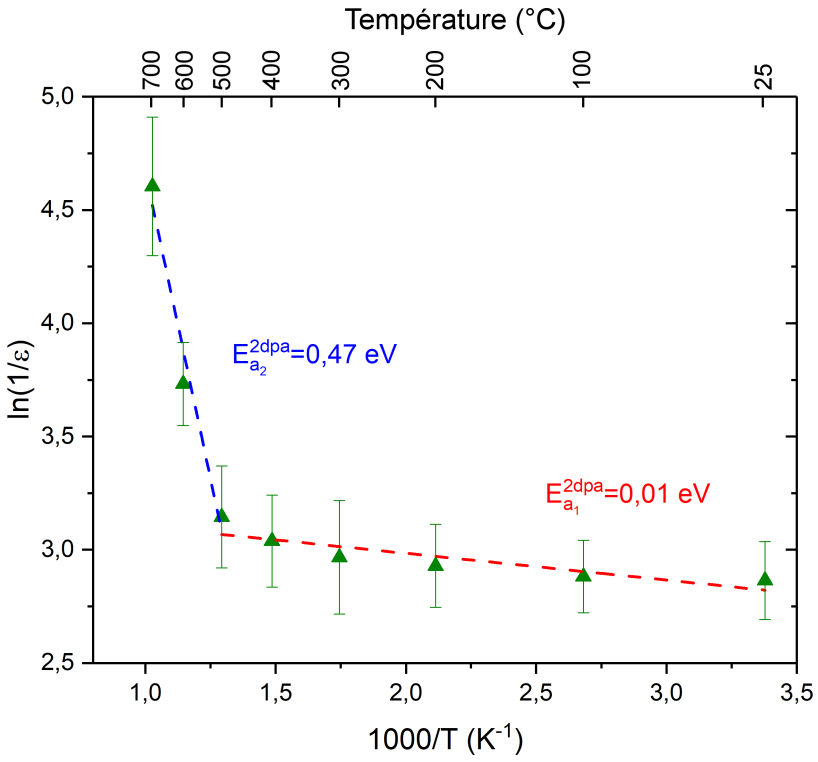


FIGURE IV.20 – Évolution de la relaxation de la déformation en fonction de l'augmentation de la température pour l'échantillon implanté à 2 dpa. Les courbes ont été ajustées avec une loi Arrhenius en considérant deux étapes de relaxation.

Région	c **(nm)**	**Déformation**
Surface	$1,31 \pm 0,01$	$0,023 \pm 0,004$
Fortement endommagée	$1,34 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,02$
Transition	$1,30 \pm 0,01$	$0,016 \pm 0,004$
Cristal	$1,28 \pm 0,01$	/

TABLE IV.4 – Paramètres de maille c mesurés sur les clichés de diffraction des différentes régions mises en évidence par MET, et déformation calculée par rapport au cristal.

de défauts étendus alignés parallèlement à la surface. A RT cette région est associée à une région de transition et s'étend sur 30 à 50 nm de profondeur (figure IV.21 (a)). L'absence de gradient de concentration de défauts en fonction de la profondeur ne permet pas d'associer la croissance de la région de transition à un phénomène de diffusion simple des défauts. Une étude plus poussée est nécessaire pour conclure sur la croissance de cette région.

Les clichés de diffraction des trois régions sont présentés en insert. Les paramètres de maille c des différentes régions et les déformations par rapport au cristal non perturbé sont présentés tableau IV.4. Les déformations mesurées dans les trois régions permettent d'attribuer un pic de diffraction à chaque région observée par MET. Le pic de plus grande déformation correspond à la région fortement endommagée, celui de moyenne déformation à la surface et le pic de plus faible déformation à la région de transition.

Comparativement à la micrographie avant recuit, la région de surface a recristallisé en phase Cr_2AlC, alors que la phase γ-Cr_2AlC est toujours présente dans la région fortement endommagée. La figure IV.21 (c) présente une micrographie agrandie de la région endommagée mettant en évidence des boucles de dislocation entre la région de surface et la région fortement endommagée. Ces dernières sont formées suite à la migration d'interstitiels conduisant à la formation d'amas. La micrographie sous-focalisée de la région fortement endommagée (figure IV.21 (d)) met en évidence des bulles d'hélium d'environ $1,5$ nm de diamètre. Les bulles sont localisées autour du maximum d'implantation, similaires à celles observées avant recuit et mettent en évidence la faible mobilité de l'hélium dans Cr_2AlC entre RT et 400°C. Les régions fortement endommagées à 2 dpa à RT et après recuit à 400°C sont très similaires.

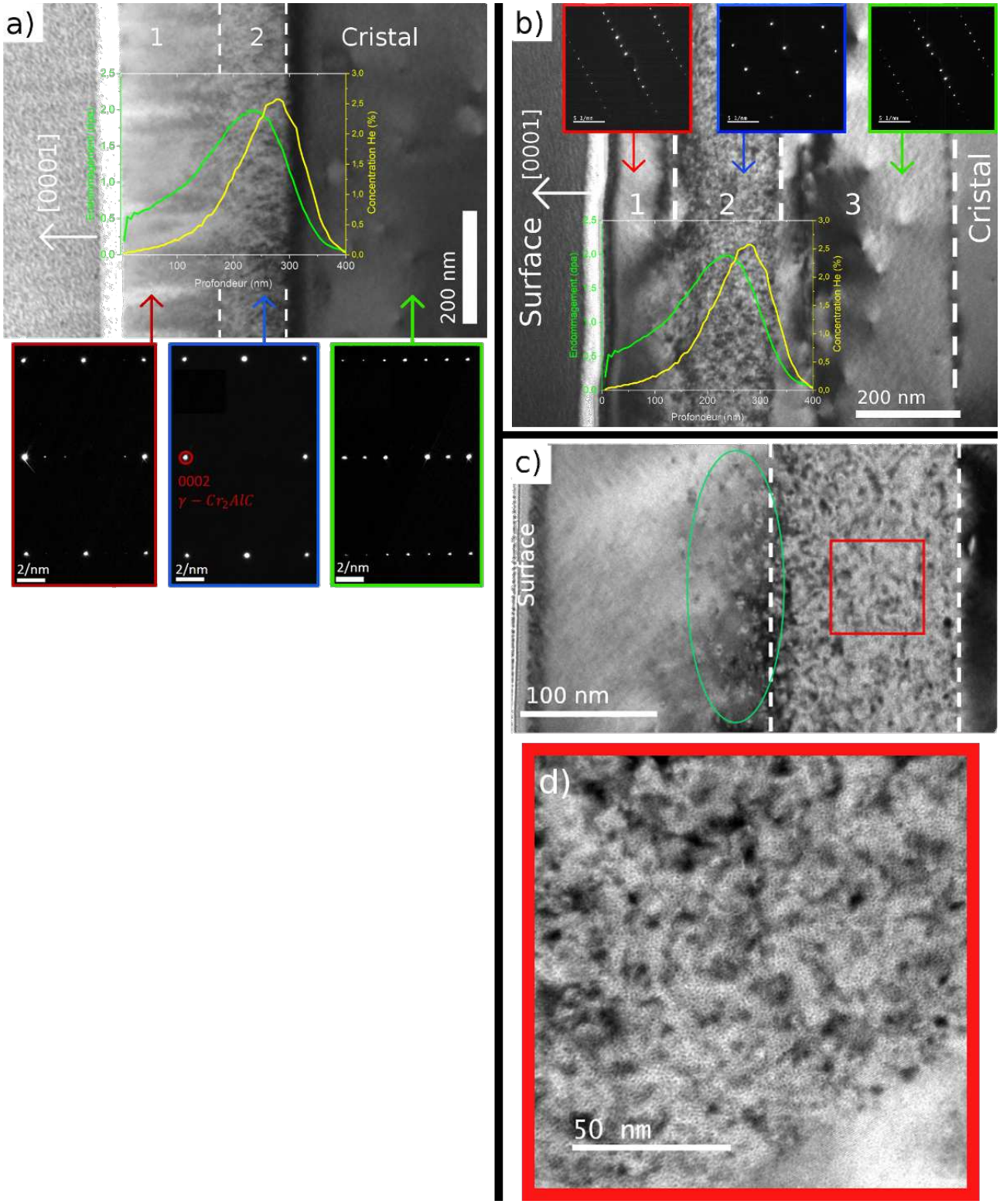


FIGURE IV.21 – Micrographies MET en champ clair d'un échantillon de Cr_2AlC implanté à RT (a) et recuit à 400°C. Les micrographies (c) et (d) sont des agrandissements de la micrographie (b) et de la région fortement endommagée respectivement.

3.3 Discussion : Relaxation de la déformation

La relaxation de la déformation en fonction de la température de recuit est présentée figure IV.22 pour les deux endommagements étudiés, en utilisant une représentation d'Arrhenius.

Comme nous l'avons vu précédemment, la première étape de relaxation a lieu pour les deux endommagements. Une légère diminution de l'énergie d'activation est mise en évidence lorsque l'endommagement initial augmente, indiquant une relaxation plus lente. Généralement, les défauts ponctuels sont plus mobiles que les amas de défauts. La diminution de l'énergie d'activation avec l'endommagement suggère donc la formation d'amas d'interstitiels. Cette observation est en bon accord avec la micrographie figure IV.21 (c) montrant des boucles d'interstitiels entre la région fortement endommagée et la surface. Des défauts similaires sont observés par agglomération d'interstitiels dans Ti_2AlC implanté à RT, 500 et 800°C avec des ions Kr^+ à 2 dpa [164].

La seconde étape de relaxation est associée à la recombinaison des lacunes mobiles avec les interstitiels ou formant des amas. Cependant, la température d'activation de ce mécanisme

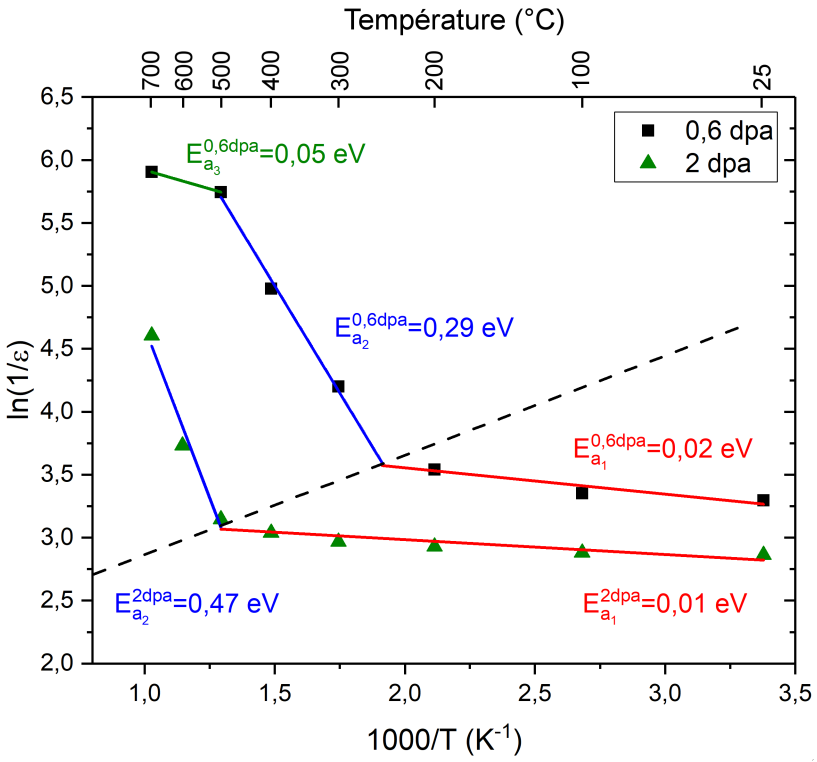


FIGURE IV.22 – Évolution de la déformation maximale en fonction de la température de recuit pour un endommagement de 0,6 et 2 dpa. Représentation en loi d'Arrhenius.

dépend fortement de l'endommagement initial, soit 250°C pour 0,6 dpa et 500°C pour 2 dpa. L'augmentation de l'énergie d'activation pourrait laisser supposer que l'annihilation des défauts ponctuels est préférable à la formation d'amas de lacunes. Néanmoins, remarquons que la température d'activation du second mécanisme à 2 dpa est égale à la température de dissociation des complexes He_n - V_m à 0,6 dpa, soit 500°C. La concentration élevée d'hélium implanté à 2 dpa conduit à une forte concentration en complexes He_n - V_m par rapport à 0,6 dpa. A 2 dpa, le second mécanisme ne peut pas être activé à 250°C car la concentration en lacunes libres est trop faible. Nous proposons donc que la seconde étape mise en évidence à 2 dpa au-dessus de 500°C est un mécanisme de relaxation plus complexe associé à la dissociation des complexes He_n - V_m et à la désorption de l'hélium en surface, puis à l'annihilation des lacunes mobiles avec les interstitiels de carbone.

4 Conclusion

L'étude du comportement de Cr_2AlC sous implantation d'hélium a été réalisée sur des monocristaux de manière systématique en fonction de la fluence. Deux comportements distincts ont été mis en évidence en fonction de la fluence. L'implantation d'hélium à faible fluence induit un gradient de dilatation suivant la direction normale à la surface induit par les paires de Frenkel de carbone. La formation des interstitiels contribue à la dilatation du matériau et les lacunes relaxent partiellement cette déformation. Les espèces implantées n'ont pas d'effet significatif sur la déformation du matériau à faible fluence. Contrairement aux antisites qui se forment rapidement et saturent vers 0,2 dpa, l'accumulation des paires de Frenkel se déroule dès les premières fluences et jusqu'à ce que la transition de phase vers la phase γ-Cr_2AlC soit atteinte.

A forte fluence, la formation de complexes He_n-V_m est mise en évidence. Ces derniers conduisent à la formation de bulles d'hélium d'environ 1,5 nm de diamètre pour une concentration seuil de 1,6 % dans la phase γ-Cr_2AlC. La formation des complexes He_n-V_m diminue la concentration de lacunes libres relaxant la déformation des interstitiels et conduit à une augmentation de la déformation mesurée. L'hélium est peu mobile dans Cr_2AlC à RT, et l'augmentation de la fluence conduit à des nano-fissurations dans la région fortement endommagée ainsi qu'à du cloquage en surface.

Aucune trace d'amorphisation n'est observée avant 30 dpa. Cet endommagement est bien plus élevé que les valeurs données par la littérature pour l'amorphisation de Cr_2AlC. Cependant, ces observations sont en très bon accord avec le mécanisme d'amorphisation proposé par M. Bugnet, supposant que l'amorphisation de Cr_2AlC débute aux joints de grains et interfaces puis se propage vers l'intérieur du grain.

L'effet de la température de recuit sur la relaxation de la déformation de la phase MAX a été étudié pour deux endommagements initiaux. Nous avons pu mettre en évidence trois mécanismes de relaxation en fonction de la gamme de température. La première étape est très lente, associée à la migration des interstitiels de C vers les lacunes immobiles. La seconde étape est plus rapide, correspondant à la migration des lacunes s'annihilant avec les interstitiels de C. Enfin la dernière étape est associée à la dissociation des complexes He_n - V_m et à la diffusion de l'hélium vers la surface, augmentant la concentration en lacunes libres. Ainsi, les lacunes vont de nouveau se recombiner avec les interstitiels et relaxer la déformation.

Chapitre V

Implantation en température des monocristaux de Cr_2AlC

1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du comportement de Cr_2AlC en fonction de la température d'implantation. Les monocristaux ont été implantés dans les mêmes conditions qu'à RT, *i.e.* avec des ions He^+ à 60 keV, pour des températures de 350°C, correspondant à la température de fonctionnement des réacteurs à eau pressurisée, et de 600°C, la température de transformation de la phase γ-Cr_2AlC vers la phase MAX Cr_2AlC.

Les implantations à 350°C ont été réalisées pour des fluences variant de 5×10^{15} cm^{-2} (0,3 dpa) à $2,7 \times 10^{17}$ cm^{-2} (16 dpa), tandis qu'elles varient entre 5×10^{15} cm^{-2} (0,3 dpa) à 2×10^{17} cm^{-2} (12 dpa) à 600°C. Les échantillons ont été caractérisés en combinant la mesure de déformation par DRX avec la MET.

2 Implantation à 350°C

2.1 Résultats

La figure V.1 présente des scans $\theta - 2\theta$ réalisés au voisinage du pic de diffraction (0006) de Cr_2AlC après implantation avec des ions He^+ à 60 keV pour des fluences comprises entre 5×10^{15} cm^{-2} (0,3 dpa) et $2,7 \times 10^{17}$ cm^{-2} (16 dpa). Entre 0,3 et 3,6 dpa une trainée d'intensité diffractée est observée vers les bas angles au voisinage du pic de diffraction du cristal, caractéristique d'un gradient de dilatation suivant la direction normale à la surface. Comme nous l'avons montré chapitre IV, la mosaïcité des monocristaux rend les franges d'interférence difficilement observables (à l'exception de l'échantillon implanté à 3,6 dpa). Le pic satellite correspondant à la déformation de surface augmente légèrement jusqu'à 1,4 % pour 1,5 dpa et n'évolue pas au-delà. Remarquons qu'à 0,3 dpa, la déformation de surface est trop faible pour être mesurée. Entre 1,5 et 3 dpa, un épaulement apparait au voisinage du pic satellite de surface. La déformation maximale augmente avec la fluence jusqu'à une valeur de 5 % à 3,6 dpa, avec une augmentation rapide de 0,4 % pour 0,3 dpa à 1,9 % pour 0,6 dpa. Le tableau V.1 présente les valeurs des déformations de surface et maximale obtenues à partir des scans $\theta - 2\theta$ en fonction de l'endommagement.

Afin de comprendre l'augmentation rapide de la déformation entre 0,3 et 0,6 dpa, des observations MET en coupe transverse ont été réalisées pour l'échantillon implanté à 0,6 dpa. La figure V.2 (a) présente une micrographie de la région implantée, non distinguable du cristal, montrant une région peu endommagée. Des micrographies sous-focalisées (b) et sur-focalisées (c) ont été réalisées autour du maximum d'implantation d'hélium. Contrairement à RT, des bulles d'hélium dont le diamètre est d'environ 1 nm sont clairement mises en évidence.

Au-delà de 3,6 dpa un comportement différent est observé. Le pic satellite de déformation de surface est présent et sa position n'évolue pas, par contre les franges d'interférences ont disparu. On note la présence d'un nouveau pic de diffraction à la position $q_N/H(0006) \approx -0,058$, suggérant la présence de la phase γ-Cr_2AlC. De la même manière qu'à RT, un scan $\theta - 2\theta$ au voisinage du pic de diffraction (0004) de Cr_2AlC a été réalisé pour identifier γ-Cr_2AlC. On observe un pic satellite à proximité du pic de diffraction du cristal, caractéristique de la phase Cr_2AlC déformée, associé au pic de déformation de surface. L'absence d'intensité diffractée à la position $q_N/H(0004) \approx -0,058$ montre que Cr_2AlC n'est plus présent dans la région fortement

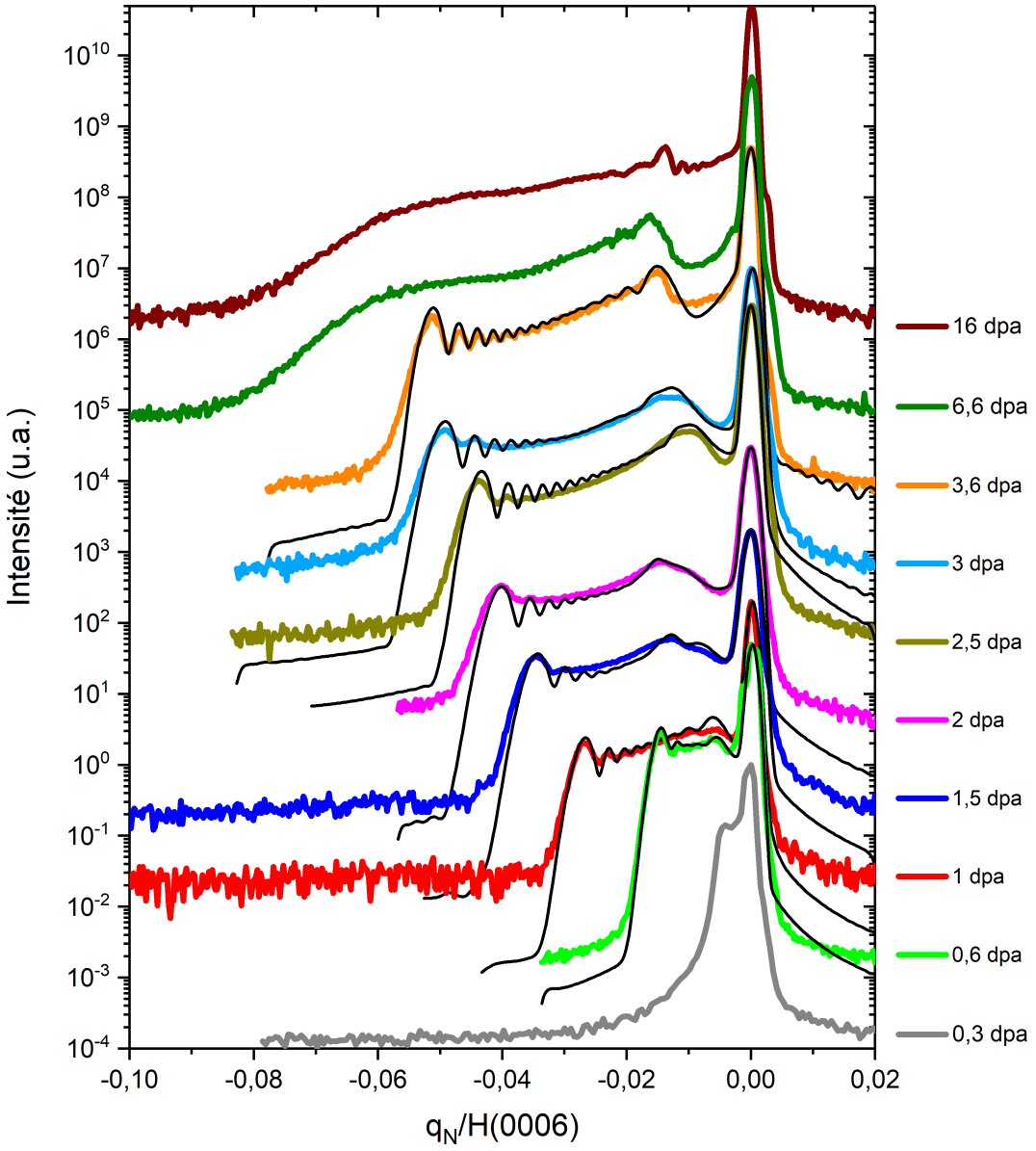


FIGURE V.1 – Scans $\theta - 2\theta$ réalisés suivant la direction normale à la surface au voisinage du pic de diffraction (0006) de Cr_2AlC après implantation à 350°C entre 0,3 et 16 dpa. Les courbes noires correspondent aux ajustements réalisés avec le logiciel RadMaX.

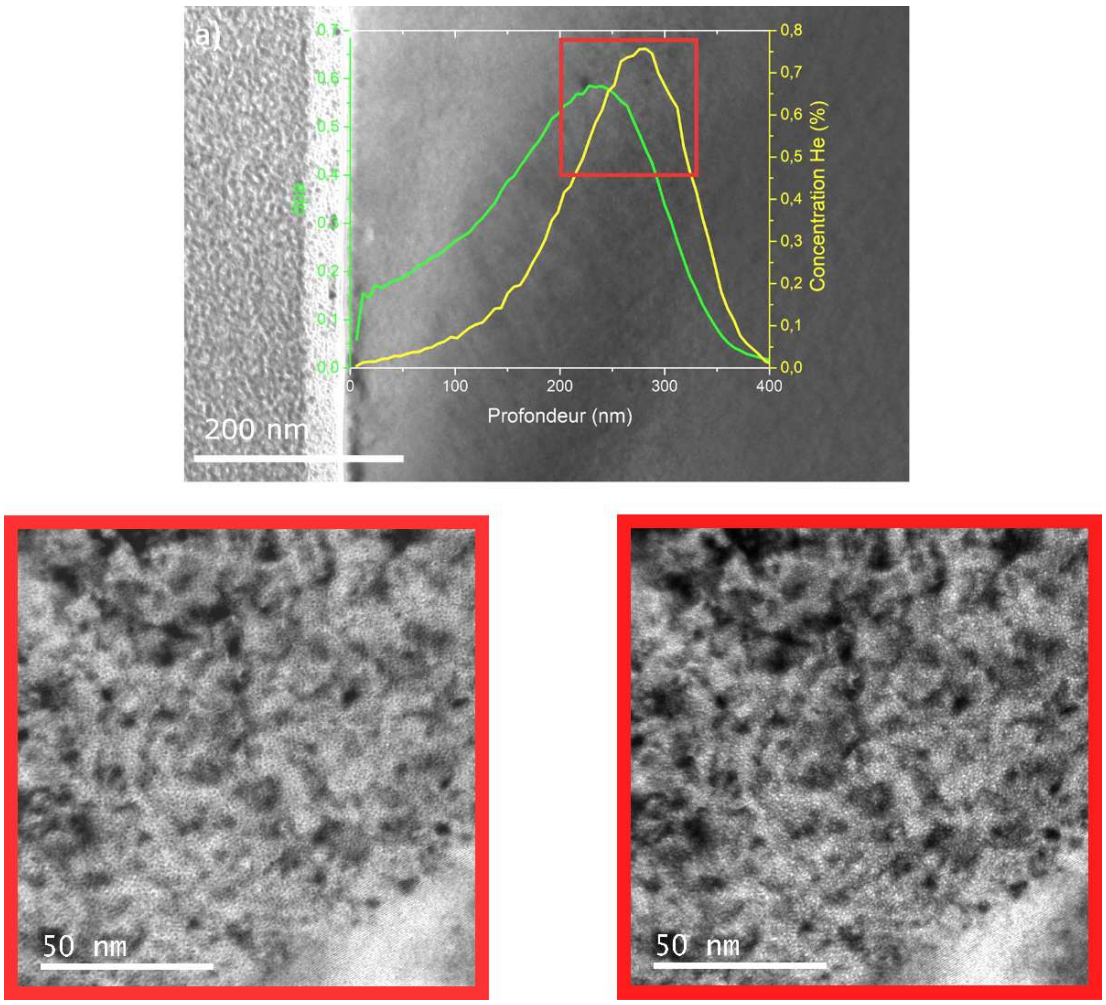


FIGURE V.2 – (a) Micrographie en coupe transverse d'un échantillon de Cr_2AlC implanté à 1×10^{16} cm^{-2} (0,6 dpa). Micrographies sur (b) et sous (c) focalisées réalisées dans la région fortement endommagée.

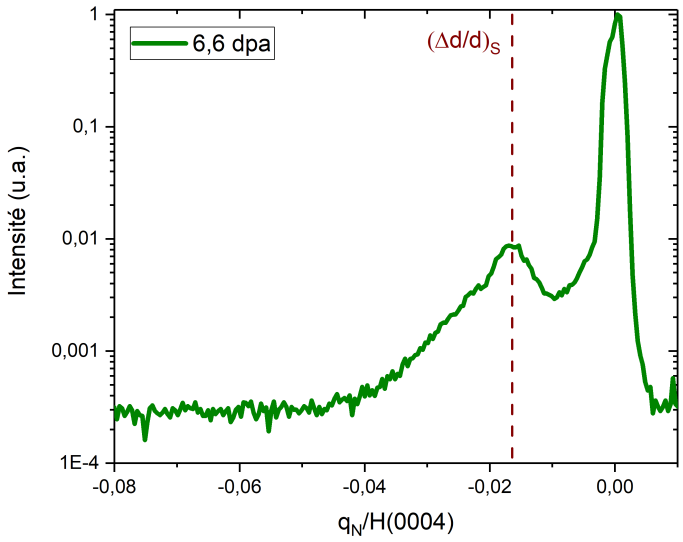


FIGURE V.3 – Scan $\theta - 2\theta$ suivant la direction normale à la surface réalisé au voisinage du pic de diffraction (0004) de Cr_2AlC après implantation à 350°C à 6,6 dpa.

Fluence (cm^{-2})	**dpa**	$(\frac{\Delta d}{d})_M$	$(\frac{\Delta d}{d})_S$	I_M/I_S
5×10^{15}	0,3	0,004	N.A.	N.A.
1×10^{16}	0,6	0,019	0,004	0,67
$1,7 \times 10^{16}$	1	0,027	0,005	0,62
$2,5 \times 10^{16}$	1,5	0,035	0,013	0,58
$3,4 \times 10^{16}$	2	0,040	0,013	0,48
$4,3 \times 10^{16}$	2,5	0,044	0,010	0,21
$5,2 \times 10^{16}$	3	0,049	0,012	0,33
$6,2 \times 10^{16}$	3,6	0,051	0,015	0,25
$1,1 \times 10^{17}$	6,6	0,058	0,015	0,09
$2,7 \times 10^{17}$	16	0,058	0,014	0,15

TABLE V.1 – Évolution de la déformation de surface et maximale et du rapport des intensités entre le pic de déformation maximale et de surface (I_M/I_S) en fonction de la dose à 350°C.

endommagée. A RT, toute la région implantée est transformée en phase γ-Cr_2AlC à partir de 2 dpa, alors qu'à 350°C seule la région fortement endommagée se transforme en phase γ-Cr_2AlC, la phase MAX est toujours présente, en particulier près de la surface.

Afin d'évaluer le désordre dans la région fortement endommagée, nous avons calculé le rapport des intensités entre le pic de déformation maximale et de surface (I_M/I_S) (tableau V.1). Nous utilisons le pic de déformation de surface comme référence en supposant que seul des défauts ponctuels se forment en surface, signifiant que le facteur de Debye-Waller vaut 1 et n'évolue pas. L'intensité diffractée de la région fortement endommagée diminue par rapport à la région de surface lorsque la fluence augmente, indiquant la formation de défauts complexes en accord avec l'observation de bulles d'hélium dès 0,6 dpa. Le ratio d'intensité entre le pic de la phase γ-Cr_2AlC et le pic de surface n'évoluant pas significativement entre 6,6 et 16 dpa, on peut proposer que le désordre n'évolue pas ou peu.

2.2 Discussion

2.2.1 Comportement de l'hélium

A RT nous avons mis en évidence la présence de bulles dans Cr_2AlC pour une fluence de $3,4 \times 10^{16}$ cm^{-2} (2 dpa, $C_{He} \approx 1,6\%$), alors qu'à 350°C elles sont observées pour une fluence de 1×10^{16} cm^{-2} (0,6 dpa, $C_{He} \leq 0,7\%$), indiquant une diminution de la concentration seuil d'hélium nécessaire à la formation de bulles observables lorsque la température d'implantation augmente. D'après la littérature, la formation de bulles d'hélium nécessite une fluence plus élevée lorsque la température d'implantation augmente car la recombinaison thermiquement activée des défauts ponctuels induit une diminution de la concentration en lacunes [165]. Dans Cr_2AlC, la concentration en lacunes libres à RT n'est pas un paramètre limitant la formation des bulles d'hélium puisque la saturation des paires de Frenkel, *i.e.* concentration en lacune maximale, se produit avant la formation des bulles. Une concentration élevée de lacunes et d'hélium est nécessaire afin d'augmenter la densité de complexes He_n - V_m, ce qui permet de diminuer leur distance moyenne et d'activer la formation des bulles par coalescence. Les observations ERD de C. Wang *et al.* [125] sur Cr_2AlC implanté avec des ions He^+ montrent un décalage vers la surface du profil d'hélium à 430°C par rapport à RT. La mobilité des complexes He_n - V_m à 350°C leur permet de s'agglomérer plus facilement malgré la distance moyenne plus élevée qu'à RT. Dans la gamme de température étudiée, la concentration en défauts ponctuels n'est pas un facteur limitant la formation de bulles dans Cr_2AlC. Leur formation est limitée par la mobilité des complexes He_n - V_m dans le matériau.

2.2.2 Profils de déformation

Les profils de déformation et de Debye-Waller ont été déterminés en simulant les courbes de DRX au voisinage du pic (0006) de Cr_2AlC entre 0,6 et 3,6 dpa avec le logiciel RadMaX [93]. Les courbes simulées sont comparées aux courbes de diffraction expérimentales figure V.1 (courbes noires). Les profils de déformation et de Debye-Waller correspondant sont présentés figures V.4 (a) et (b) respectivement. L'absence de franges d'interférences rendant la modélisation des courbes de diffraction délicate, les profils de déformation obtenus sont à considérer avec prudence. Les franges d'interférences observées pour la courbe à 3,6 dpa permettent de déterminer précisément la forme du profil de déformation.

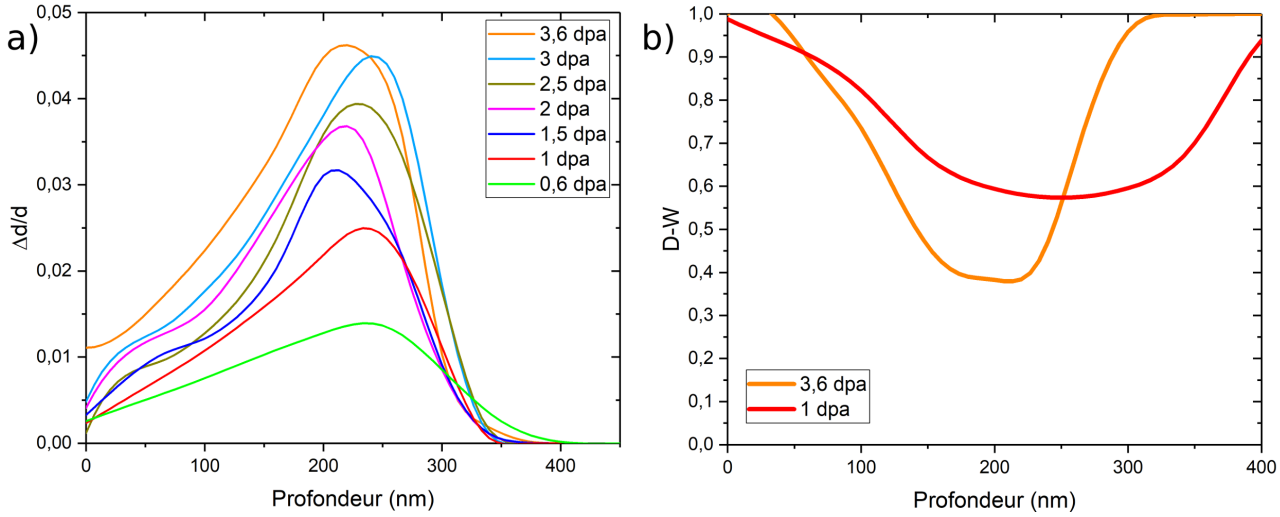


FIGURE V.4 – Profils (a) de déformation et (b) de Debby-Waller calculés à partir des courbes de diffraction expérimentales.

Jusqu'à 1dpa, le profil de déformation évolue linéairement entre la surface de l'échantillon et le maximum de déformation. Le profil de Debye-Waller devient inférieur à 1 après implantation à 1 dpa, indiquant la formation de défauts complexes. À partir de 1,5 dpa, les courbes de diffraction et les profils de déformation mettent en évidence un changement de comportement en surface. Le profil de déformation présente deux régions distinctes en fonction de la profondeur. La première, localisée entre la surface et 100 nm de profondeur, correspond à la région de surface. La déformation dans cette région est quasi-constante et évolue peu lorsque la dose augmente, suggérant une saturation en défauts ponctuels. Cette modélisation permet d'expliquer l'épaulement observé sur le pic de déformation de surface entre 1,5 et 3 dpa. Dans la seconde région, localisée entre 100 et 350 nm de profondeur, correspondant à la région fortement endommagée, la déformation augmente jusqu'à son maximum puis diminue rapidement. On note que pour 3,6 dpa les deux régions ne sont plus discernables. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour comprendre le comportement de la surface à 350°C en fonction de la fluence.

Le profil de déformation calculé à 3,6 dpa est comparé aux profils d'endommagement et d'implantation figure V.5. Ces derniers sont normalisés et la position du maximum de déformation est superposée au parcours projeté R_P des ions. Entre la surface et le maximum d'endommagement, le profil de déformation suit l'évolution du profil dpa puis diminue rapidement en suivant le profil d'implantation d'hélium. Le profil de Debye-Waller diminue dans la région fortement endommagée, indiquant la formation de défauts complexes. La comparaison

de ces profils nous indique que la déformation en surface est induite par l'accumulation de défauts ponctuels. Dans la région fortement endommagée les complexes He_n - V_m ont un rôle significatif sur l'augmentation de la déformation, en plus des défauts ponctuels. Des observations similaires sont réalisées dans d'autres matériaux tels que le SiC-4H implanté avec des ions He^+ à RT, où des défauts complexes sont responsables de la déformation dans la région fortement endommagée [133].

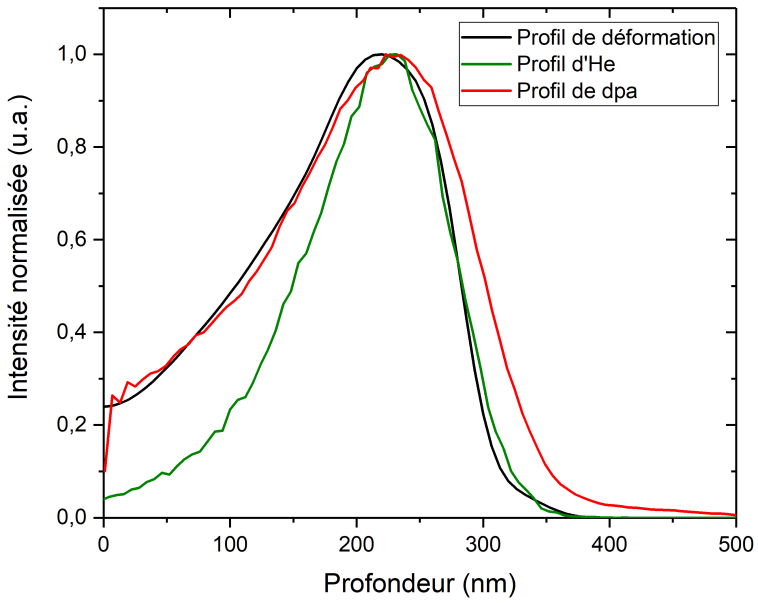


FIGURE V.5 – Comparaison entre les profils d'endommagement et d'implantation calculés avec SRIM et le profil de déformation calculé à partir de la courbe de diffraction à 3,6 dpa.

2.2.3 Évolution de la déformation maximale

Afin de corréler l'évolution de la déformation avec l'accumulation des défauts, la déformation maximale a été tracée en fonction de la dose figure V.6. L'évolution de la déformation a été ajustée avec un modèle de Gibbons pour $n = 1$ (*Direct Impact*) et $n = 2$ (recouvrement de cascade) afin d'identifier le mécanisme d'accumulation de défauts responsable de la déformation. Comme le montre la figure V.6, le modèle de Gibbons pour $n = 2$ ne décrit pas convenablement l'évolution de la déformation. L'augmentation rapide de la déformation entre 0,3 et 0,6 dpa suggère la présence de deux mécanismes de déformation différents ayant lieu entre 0 - 0,3 dpa et 0,3 - 3,6 dpa, c'est pourquoi la modélisation avec le modèle *Direct Impact* a été réalisée à partir de 0,3 dpa. Des données supplémentaires sont nécessaires pour modéliser la déformation entre 0 et 0,3 dpa. La modélisation avec le modèle *Direct Impact* ($n = 1$) reproduit très bien

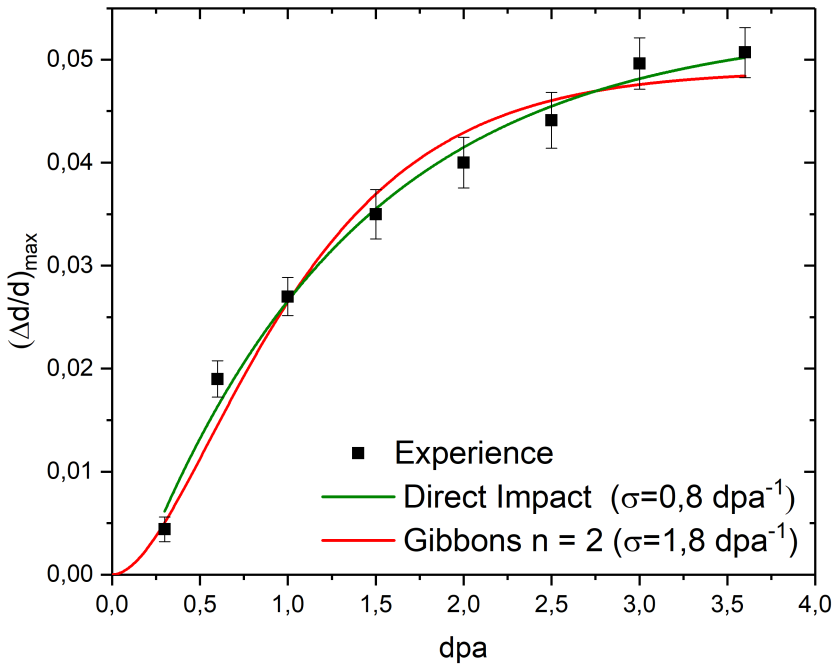


FIGURE V.6 – Évolution de la déformation maximale en fonction de la dose et ajustement avec un modèle *Direct Impact* ($n = 1$) et recouvrement de cascade ($n = 2$) (modèle de Gibbons).

l'évolution de la déformation. D'après l'ajustement, la section efficace de création de défauts σ vaut 0,8 dpa^{-1} et la déformation à saturation ϵ_{sat} vaut 0,053. La valeur de la déformation à saturation correspond à la position du pic de diffraction de la phase γ-Cr_2AlC (figure V.1), confirmant que les paires de Frenkel de C contribuent à la déformation. D'après notre étude sur le comportement de Cr_2AlC implanté avec des ions He^+ à RT, nous pouvons suggérer qu'après implantation à 350°C entre 0 et 0,3 dpa la déformation du matériau est principalement due à l'accumulation des paires de Frenkel de C.

Les observations MET ont montré la présence des bulles d'hélium formées dans la région fortement endommagée à 0,6 dpa à 350°C. Nous avons montré chapitre IV que la formation de complexes He_n - V_m conduit à une augmentation de la déformation suivant la direction normale à la surface car la concentration en lacunes libres diminue, limitant la relaxation de la déformation par les lacunes. A 350°C, la position du pic de diffraction de la phase γ-Cr_2AlC est similaire à celle mesurée à RT pour un endommagement de 2 dpa dans la région fortement endommagée, *i.e.* lorsque les complexes He_n - V_m ont un effet sur la déformation. Cela nous indique que les mêmes défauts sont responsables de la déformation. La section efficace déterminée à 350°C par la modélisation ($\sigma = 0,8$ dpa^{-1}) est associée à l'accumulation de paires de Frenkel de C et à la formation de complexes He_n - V_m. La diminution de la section efficace de

création de défauts entre RT et 350°C met en évidence la recombinaison des défauts ponctuels activée par la température, ralentissant l'accumulation des défauts ponctuels et l'augmentation de la déformation.

3 Implantation à 600°C

La figure V.7 présente des scans $\theta - 2\theta$ réalisés au voisinage du pic de diffraction (0006) de Cr_2AlC après implantation à 5×10^{15} cm^{-2} (0,3 dpa), 1×10^{16} cm^{-2} (0,6 dpa), $2,5 \times 10^{16}$ cm^{-2} (1,5 dpa) et 2×10^{17} cm^{-2} (12 dpa) à 600°C. Entre 0,3 et 1,5 dpa, les courbes présentent une trainée d'intensité diffractée caractéristique d'un gradient de dilatation suivant la direction normale à la surface. La déformation de surface augmente jusqu'à $0,4$ % pour 1,5 dpa et ne peut pas être mesurée pour 0,3 et 0,6 dpa car elle est trop faible. La déformation maximale augmente avec la fluence jusqu'à 2 % pour 1,5 dpa. Les valeurs de déformation de surface et de déformation maximale sont présentées tableau V.2 en fonction de la fluence.

Des observations MET réalisées sur un échantillon implanté à 0,6 dpa, sont présentées figure V.8 (a) et (b) et mettent en évidence des bulles d'hélium d'environ 1-2 nm de diamètre, localisées dans la région fortement endommagée.

À 12 dpa, un changement de comportement similaire à celui observé à 350°C a lieu, avec l'apparition d'un pic de diffraction peu intense à la position $q_N/H(0006) \approx 0,042$ alors que le pic de surface n'évolue pas et présente une déformation égale à celle mesurée pour 1,5 dpa.

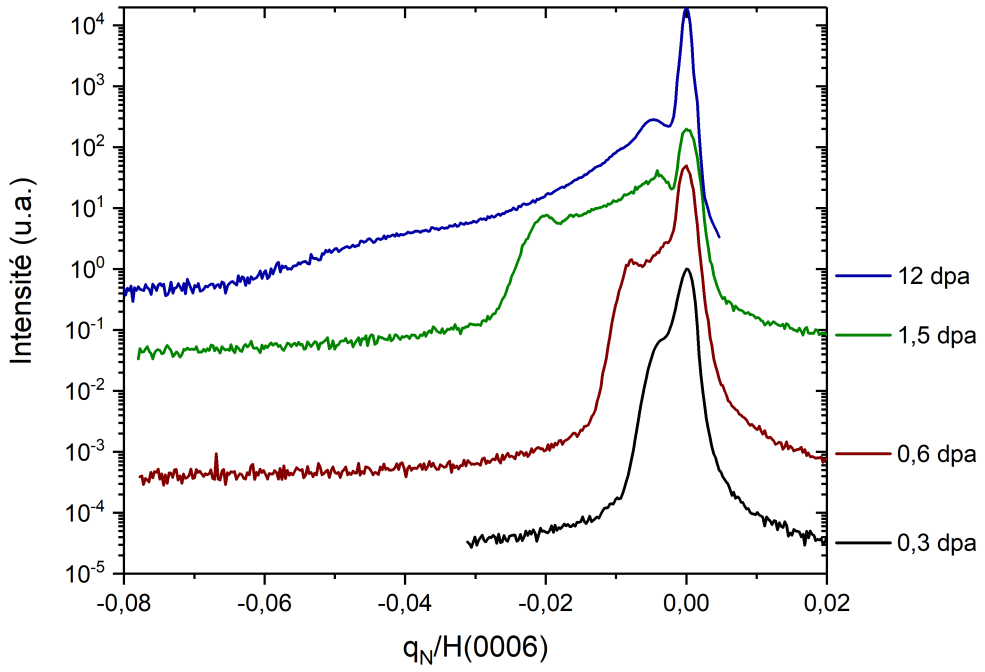


FIGURE V.7 – Scans $\theta - 2\theta$ réalisés au voisinage du pic de diffraction (0006) de Cr_2AlC après implantation à 600°C avec des ions He^+ à 60 keV à 5×10^{15} (0,3 dpa), 1×10^{16} (0,6 dpa), $2,5 \times 10^{16}$ (1,5 dpa) et 2×10^{17} (12 dpa).

Fluence (cm^{-2})	**dpa**	$(\frac{\Delta d}{d})_M$	$(\frac{\Delta d}{d})_S$	I_M/I_S
5×10^{15}	0,3	0,003	N.A.	N.A.
1×10^{16}	0,6	0,008	N.A.	N.A.
$2,5 \times 10^{16}$	1,5	0,020	0,004	0,2
2×10^{17}	12	0,042	0,004	0,01

TABLE V.2 – Évolution de la déformation de surface, de la déformation maximale et du rapport des intensités entre le pic de déformation maximale et de surface (I_M/I_S) en fonction de la dose à 600°C.

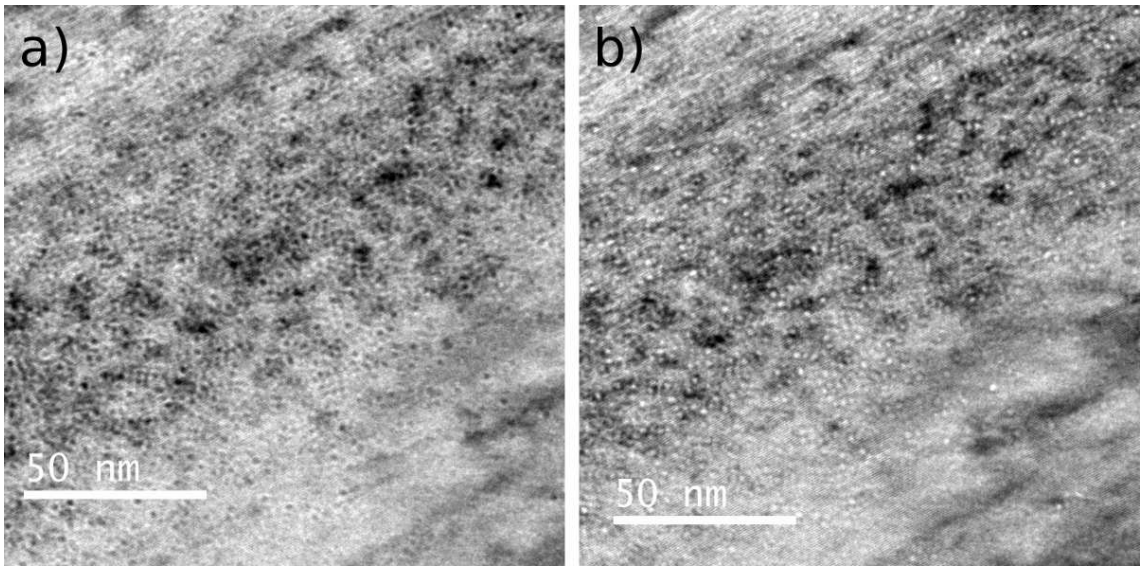


FIGURE V.8 – Micrographies MET (a) sous et (b) sur focalisées d'un échantillon implanté à 1×10^{16} cm^{-2} à 600°C.

La transition vers la phase γ-Cr_2AlC dans la région fortement endommagée est confirmée par le scan $\theta - 2\theta$ réalisé au voisinage du pic de diffraction (0004) de Cr_2AlC implanté à 12 dpa (figure V.9), alors que Cr_2AlC est toujours présent en surface. La position du pic de diffraction de la phase γ-Cr_2AlC varie de $q_N/H(0006) \approx 0,058$ à 350°C à $q_N/H(0006) \approx 0,042$ à 600°C, suggérant des paramètres de maille c de γ-Cr_2AlC différents en fonction de la température d'implantation.

De la même manière qu'à 350°C, nous nous sommes intéressés à l'évolution du rapport des intensités entre le pic de déformation maximale et de déformation de surface afin de suivre l'évolution du facteur de Debye-Waller dans la région fortement endommagée. Une diminution importante de l'intensité diffractée est observée dans la région fortement endommagée à 1,5 dpa lorsque la température d'implantation augmente de 350°C ($I_M/I_S = 0,58$) à 600°C ($I_M/I_S = 0,2$). De la même manière, le ratio entre l'intensité du pic de diffraction de la phase γ-Cr_2AlC et du pic de surface diminue entre l'implantation de 16 dpa à 350°C ($I_M/I_S = 0,15$) et l'implantation de 12 dpa à 600°C ($I_M/I_S = 0,01$), indiquant une diminution progressive du facteur de Debye-Waller dans la région fortement endommagée lorsque la fluence augmente et l'introduction de désordre par la formation de défauts complexes, en accord avec l'observation de bulles d'hélium par MET.

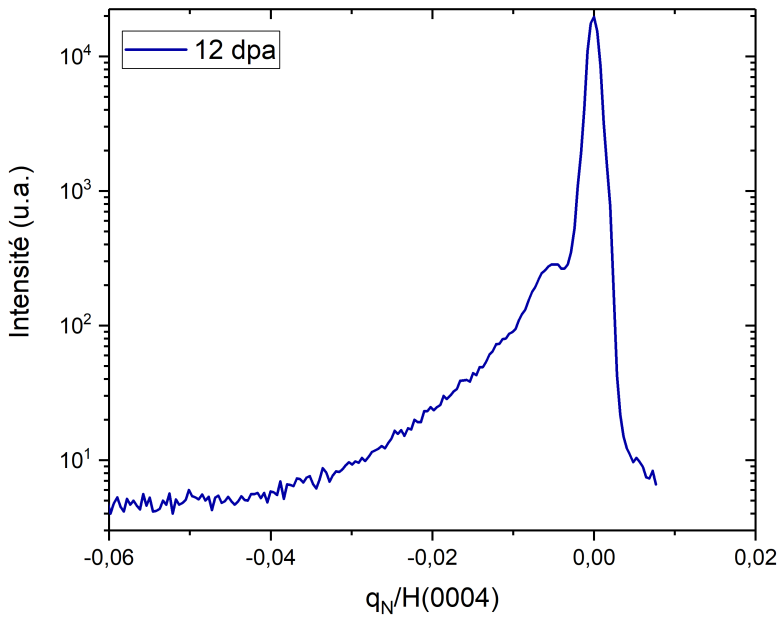


FIGURE V.9 – Scan $\theta - 2\theta$ réalisé au voisinage du pic de diffraction (0004) de Cr_2AlC après implantation à 600°C avec des ions He^+ à 60 keV à 2×10^{17} cm^{-2} (12 dpa).

4 Discussion : Effet de la température d'implantation

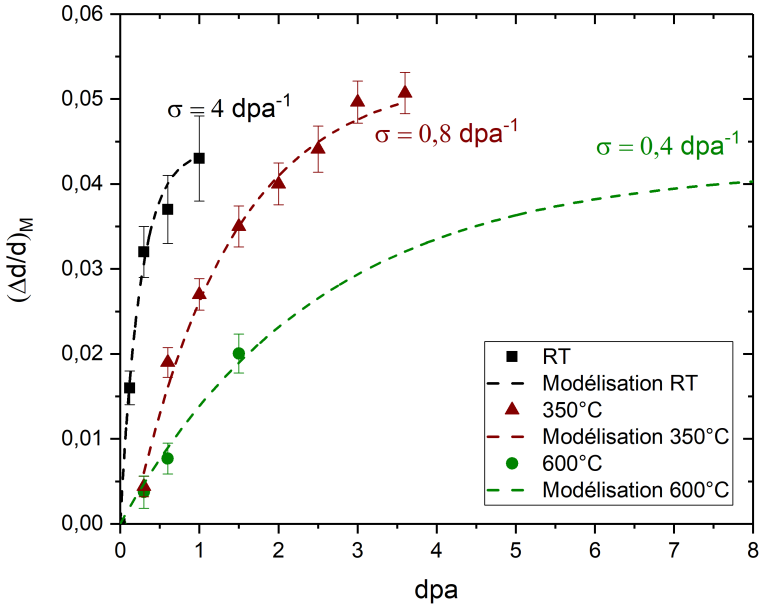
4.1 Évolution de la déformation de surface

La saturation de la déformation en surface est observée pour 350 et 600°C et Cr_2AlC est toujours présent dans cette région, même pour les plus grandes fluences. D'après l'étude que nous avons réalisée à RT, la saturation en paires de Frenkel de C conduit à une déformation d'environ $4,3$ % du paramètre de maille c de la phase MAX. La faible déformation mesurée en surface indique une faible concentration en paires de Frenkel, signifiant que l'accumulation des défauts ponctuels en surface évolue différemment par rapport à la région fortement endommagée. Comme le montre les tableaux V.1 et V.2, la déformation de surface à saturation diminue avec la température, de 1,5 % à 350°C à 0,4 % à 600°C, mettant en évidence l'annihilation des défauts ponctuels thermiquement activée. Des observations similaires ont été réalisées par S. Leclerc *et al.* dans SiC-4H implanté avec des ions He^+ en température [10, 166].

La saturation de la déformation en surface peut aussi provenir des effets de surface. K. Ma *et al.* [167] ont déterminé les effets de surface sur l'absorption des défauts ponctuels sur une lame de microscopie en fonction de l'épaisseur et de la température et montrent qu'il existe une épaisseur critique pour laquelle les effets de surface deviennent négligeables. Dans le Nickel, à 510°C les effets de surface dominent par rapport à la recombinaison des défauts ponctuels sur une centaine de nanomètres. La mobilité des défauts ponctuels est bien plus faible dans les céramiques que dans les métaux, on peut donc considérer que les effets de la surface sont dominants sur une profondeur bien inférieure à 100 nm. Des travaux complémentaires sont nécessaires pour comprendre l'évolution de la surface en température.

4.2 Évolution de la déformation maximale

La figure V.10 présente l'évolution de la déformation maximale, modélisée avec un modèle *Direct Impact*, en fonction de la dose à RT, 350 et 600°C ainsi que les paramètres des modélisations réalisées. A 600°C, la transition de phase est atteinte pour 12 dpa, indiquant la saturation en paires de Frenkel de C. Ainsi la déformation à saturation à 600°C peut être estimée à partir de la position du pic de diffraction de la phase γ-Cr_2AlC. La valeur de la déformation à saturation est la même à RT et 600°C, alors qu'elle est plus élevée à 350°C à



Température	σ	ϵ_{sat}
RT	4	0,042
350°C	0,8	0,054
600°C	0,4	0,042

FIGURE V.10 – Comparaison de l'évolution de la déformation maximale en fonction de la température et prédiction de la déformation à 600°C. Les paramètres d'ajustement du modèle *Direct Impact* pour les différentes températures sont reportés dans le tableau.

cause de la formation des complexes He_n - V_m. Rappelons que la contribution des complexes He_n - V_m a été mise en évidence à RT une fois la transition de phase achevée, *i.e.* à 2 dpa, ils ne sont donc pas pris en compte dans la modélisation. En revanche, la section efficace de création de défauts estimée à 350°C prend en compte les paires de Frenkel et les complexes He_n -V_m, ce qui permet d'expliquer la différence de déformation à saturation par rapport à RT. D'après nos observations à RT et 350°C, nous suggérons que la déformation à 600°C est induite par l'accumulation des paires de Frenkel de C et que les complexes He_n - V_m n'ont pas d'effet significatif sur la déformation jusqu'à 12 dpa. Ces observations sont en bon accord avec le mécanisme de dissociation des complexes He_n - V_m à partir de 500°C mis en évidence chapitre 3.3.

Les modélisations mettent en évidence une diminution de la section efficace de création de défauts avec l'augmentation de la température, attribuée à la recombinaison des défauts ponctuels thermiquement activée. Ces observations mettent en évidence deux régimes en fonction de la température, un premier entre RT et 350°C où les complexes He_n - V_m ont un effet sur la déformation, observables pour des fluences plus faibles lorsque la température augmente, et un second à 600°C pour lequel aucun effet des complexes sur la déformation n'est mis en évidence.

L'évolution du ratio des intensités entre le pic de diffraction de la phase γ-Cr_2AlC et le pic de déformation de surface en fonction de la température montre une diminution importante de l'intensité diffractée dans la région fortement endommagée lorsque la température augmente de 350 à 600°C. Bien que les complexes He_n - V_m n'aient pas d'effet sur la déformation à 600°C, nous suggérons que ces derniers induisent une diminution importante du facteur de Debye-Waller, due à la concentration élevée d'hélium implanté, par la formation de fissures relaxant la contrainte. Des observations complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre l'évolution de l'hélium en fonction de la dose et de la température d'implantation.

4.3 Transition de phase

A 350 et 600°C, nous avons observé la transition de Cr_2AlC vers γ-Cr_2AlC uniquement dans la région fortement endommagée. Ces résultats diffèrent de nos observations sur l'irradiation à 350°C des films minces qui montrent que la phase MAX est présente à 5 dpa (chapitre III). Nos observations diffèrent aussi des travaux de M. Imtyazuddin *et al.* [65] qui n'observent aucun changement de phase à 350°C par irradiation *in situ* d'un film mince dans un MET à 90 dpa (Xe^+ 320 keV). Leurs résultats sont à considérer avec précautions car les clichés de diffraction avant irradiation ne présentent pas la tâche (0002) caractéristique de Cr_2AlC. Nos observations à 350°C sont en accord avec les travaux de C. Wang *et al.* [125] qui observent une recristallisation partielle de la phase MAX depuis la phase γ-Cr_2AlC par DRX (8% Cr_2AlC - 92% γ-Cr_2AlC) après irradiation à 5 dpa puis recuit à 430°C. En revanche, pour 600°C la recristallisation totale de la phase MAX est observée. 600°C étant la température de cristallisation de Cr_2AlC, la transition de phase ne devrait pas se produire à cette température. Les différences observées entre les résultats proposés par la littérature et nos implantations avec des ions He^+ conduit à nous questionner sur l'effet de l'hélium sur la transition ordre - désordre.

Des études récentes ont démontré l'effet de la concentration d'hélium implanté sur la transition ordre - désordre dans les alliages Ni_3Al implantés en température. Lorsque la concentration en hélium implanté est faible, *i.e* quelques $0,01$ %, la transition ordre - désordre est retardée par la stabilisation des lacunes en formant des complexes V_2He [168]. Ces complexes sont responsables de la réorganisation de la structure ordonnée. Leur stabilisation conduit à une diminution de la température de recristallisation de la structure ordonnée. Lorsque la concentration en hélium implanté est de l'ordre de $0,1$ %, la transition ordre - désordre

est accélérée [169]. La concentration plus élevée d'hélium conduit à la formation de bulles et de boucles de dislocations ce qui modifie le comportement thermodynamique et la cinétique des défauts ponctuels. Les bulles et les boucles de dislocations sont associées à des puits de défauts, absorbant respectivement les lacunes et les interstitiels, ralentissant le processus de recombinaison des défauts ponctuels et accélérant la transition vers la phase désordonnée.

Un comportement similaire est mis en évidence dans Cr_2AlC où nous observons la transition vers la phase γ-Cr_2AlC à 350 et 600°C seulement dans la région fortement endommagée alors que la phase MAX est conservée en surface. Nous attribuons la formation de la phase γ-Cr_2AlC en température à l'accumulation de complexes He_n - V_m formant des bulles d'hélium et limitant la recombinaison des paires de Frenkel de C en diminuant la concentration en lacunes libres. L'observation de Cr_2AlC en surface est en bon accord avec les résultats de M. Imtyazuddin *et al.* [65] et confirment l'effet de l'hélium sur la transition de phase. Des observations complémentaires sont nécessaires pour comprendre précisément le comportement du matériau et de l'hélium à ces températures.

On définit généralement une température critique d'irradiation pour laquelle les changements structuraux ne se produisent plus. Par exemple, dans le SiC, la température critique pour laquelle l'amorphisation du matériau n'est plus observée est d'environ 300°C [170]. Même si ces deux matériaux ont des évolutions différentes en fonction de la température, on peut imaginer qu'il existe une température critique pour laquelle la phase MAX ne se transforme plus en phase désordonnée sous irradiation. La saturation de la déformation de Cr_2AlC en surface suggère que cette température est de l'ordre de 350°C, en bon accord avec les travaux récents de M. Imtyazuddin *et al.* [65], soit une température inférieure à la température de cristallisation du matériau. Des travaux complémentaires permettraient de déterminer cette température, notamment en utilisant des ions lourds afin de limiter la quantité d'espèces implantées. La connaissance de cette température critique serait une donnée importante permettant d'envisager des applications en conditions extrêmes.

5 Conclusion

Le comportement de la phase MAX Cr_2AlC sous implantation d'hélium a été étudié en fonction de la température d'implantation. Nous avons mis en évidence une saturation de défauts ponctuels en surface due à la recombinaison des défauts ponctuels et empêchant la transition de phase ordre - désordre. D'après nos observations, l'implantation d'hélium conduit à la formation de bulles que l'on associe à des puits de lacunes, empêchant la recombinaison des paires de Frenkel et favorisant la transition de phase en température.

Deux régimes de déformation ont été mis en évidence en fonction de la température. Le premier entre RT et 350°C, pour lequel les interstitiels de C et les complexes He_n - V_m contribuent à la déformation de la maille. Nous avons pu montrer que l'effet des complexes He_n - V_m était significatif pour une dose plus faible lorsque la température augmente. Le second régime a lieu à 600°C. La déformation observée est attribuée uniquement aux interstitiels de C et aucun effet des complexes He_n - V_m n'est mis en évidence. En revanche la formation de défauts complexes induit une diminution importante du facteur de Debye-Waller dans la région fortement endommagée, synonyme de désordre.

Conclusion Générale

Durant cette thèse nous nous sommes focalisés sur le comportement de la phase MAX Cr_2AlC implantée avec des ions He^+. L'évolution de la microstructure des échantillons a été étudiée en fonction de la fluence et de la température en combinant la DRX associée à la modélisation, la MET et la résistivité électrique. Ce travail a été effectué sur deux types d'échantillons : des films minces polycristallins élaborés à l'institut Pprime et des monocristaux fournis par le LMGP [92].

Les films minces ont été synthétisés en réalisant des dépôts à RT sur des substrats d'Al_2O_3 par pulvérisation magnétron de cibles Cr, Al, et C, suivis de recuits *ex-situ*. Nous avons déterminé un couple composition-température (2Cr :1,1Al :1C - 900°C) permettant la formation de films minces monophasés polycristallins. Des films minces de 200 nm d'épaisseur ont ensuite été implantés à deux températures (RT et 350°C) avec des ions He^+ à 180 keV. Cette énergie a été choisie afin de négliger la concentration en ions implantés et d'obtenir un profil d'endommagement relativement homogène sur toute l'épaisseur du film. Après implantation à RT, les mesures de DRX et de résistivité électrique ont mis en évidence la saturation des antisites Cr/Al dès 0,2 dpa et une transformation complète de la phase MAX vers la phase γ-Cr_2AlC pour 1 dpa. L'augmentation de la température d'implantation entraine un retard à la saturation en antisites et l'absence de transition de phase à 5 dpa, observations liées à la recombinaison thermiquement activée des défauts ponctuels.

Les monocristaux ont été implantés avec des ions He^+ à 60 keV. Nous avons étudié le comportement du matériau de manière systématique en fonction de la fluence en combinant la

DRX (mesures de déformation) avec la MET (microstructure) pour différentes températures d'implantation, ainsi qu'en fonction de la température de recuit. À RT, pour les faibles fluences (0 - 1 dpa), nous observons une intensité diffractée vers les bas angles, indiquant la présence d'un gradient de dilatation suivant la direction normale à la surface. La simulation d'une courbe de diffraction nous a permis d'obtenir un profil de déformation, similaire au profil d'endommagement calculé par SRIM. En modélisant l'évolution de la déformation maximale avec un modèle *Direct Impact* nous avons montré que la déformation de Cr_2AlC est liée aux interstitiels de C, partiellement relaxée par les lacunes de C. À partir de 1,5 dpa un changement de comportement a lieu. Un nouveau pic de diffraction apparait sur les diagrammes de DRX, correspondant à la phase γ-Cr_2AlC. Un épaulement est observé sur ce pic de diffraction, indiquant la présence de deux phases γ-Cr_2AlC de paramètre de maille c différent. Les observations MET ont confirmé la transition de phase pour un endommagement estimé à 1,4 dpa, ainsi que la formation de petites bulles de 1 - 2 nm de diamètre. Nous avons montré que la différence de paramètre de maille entre les régions de surface et fortement endommagée provient de la formation des complexes He_n - V_m et des bulles d'hélium. Pour des fluences élevées (30 dpa), les bulles coalescent, formant des structures allongées orientées parallèlement à la surface. Les observations en surface montrent la formation de cloques et de fissures, relaxant l'énergie élastique accumulée dans ces structures. Contrairement aux observations faites sur les échantillons polycristallins de Cr_2AlC, où l'amorphisation débute vers 4 dpa, nous n'observons pas d'amorphisation du matériau jusqu'à 30 dpa. Le retardement de l'amorphisation est attribué à l'absence de joints de grains dans les monocristaux, limitant la nucléation d'amorphe.

Des recuits ont été réalisés entre 100 et 700°C sur des monocristaux implantés à 0,6 et 2 dpa à RT. En suivant l'évolution de la déformation maximale par DRX en fonction de la température de recuit, nous avons suggéré plusieurs mécanismes de relaxation, allant de la recombinaison des défauts ponctuels à faible température, à la dissociation des complexes He_n - V_m et à la diffusion de l'hélium en surface au-delà de 500°C. L'augmentation de la concentration en hélium implanté modifie ces différents mécanismes, notamment en empêchant la migration des lacunes en augmentant la concentration de complexes He_n - V_m.

Les implantations à 350 et 600°C ont mis en évidence la faible saturation des défauts ponctuels en surface de l'échantillon (où la concentration d'hélium est faible), rendant la transformation de Cr_2AlC en phase γ-Cr_2AlC impossible, alors que la phase désordonnée est

observée dans la région fortement endommagée (concentration d'hélium élevée). Nous suggérons que l'hélium favorise la transition ordre - désordre par la formation de bulles associées à des puits de lacunes, empêchant la recombinaison des défauts ponctuels. Deux régimes de déformation ont été mis en évidence en fonction de la température. Un premier entre RT et 350°C où la formation de complexes He_n - V_m puis de bulles conduit une augmentation de la déformation en diminuant la concentration en lacunes libres, diminuant la relaxation des interstitiels de C. Le second régime à lieu à 600°C et la déformation est induite uniquement par l'accumulation des paires de Frenkel de C. Dans les deux cas, l'implantation d'hélium conduit à une diminution du facteur de Debye-Waller par la formation de défauts complexes.

Ces travaux ouvrent la voie à plusieurs perspectives. Parmi celles-ci, un suivi de la transition de phase par EELS a été envisagé. Une étude préliminaire du seuil K du carbone de Cr_2AlC a été réalisée durant cette thèse, mais n'a pas été développée par manque de données expérimentales. La figure V.11 présente l'évolution du seuil C-K de Cr_2AlC en fonction du taux de paires de Frenkel de C introduites dans la maille élémentaire, calculés avec FEFF9 [171]. FEFF9 est un programme développé à l'Université de Washington, basé sur la théorie des fonctions de Green, permettant de calculer des spectres EELS et XAS. La courbe à 0 % correspond au seuil C-K de Cr_2AlC sans défauts, la courbe à 33% correspond à la phase γ-Cr_2AlC, *i.e.* lorsque la concentration en paires de Frenkel sature. Nous observons des évolutions au niveau des structures fines B et C, avec la transformation de ces dernières en un seul pic ainsi que la perte d'intensité sur les structures fines D et E. De plus, une nouvelle structure C' apparait à partir de 20% de paires de Frenkel de C. Les mêmes calculs ont été réalisés en fonction du taux d'antisites Cr/Al et ne montrent pas de variations significatives détectables expérimentalement. L'acquisition de spectres de perte de cœur en EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy)* sur des lames MET d'échantillons de Cr_2AlC irradiés à diverses fluences permettraient de comparer les simulations avec des données expérimentales et clairement démontrer la sensibilité du seuil C-K de Cr_2AlC en fonction de la concentration en paires de Frenkel de C.

Comme nous l'avons vu durant ce manuscrit, plusieurs questions restent en suspens. Les mécanismes d'amorphisation de Cr_2AlC ne sont pas clairement identifiés, même si nos observations sur les monocristaux sont en bon accord avec les résultats de M. Bugnet *et al.* (amorphisation au niveau des joints de grain puis croissance vers l'intérieur des grains) [56]. Il serait intéressant d'irradier un film mince polycristallin de Cr_2AlC avec des ions He^+ à environ 3 dpa, puis de

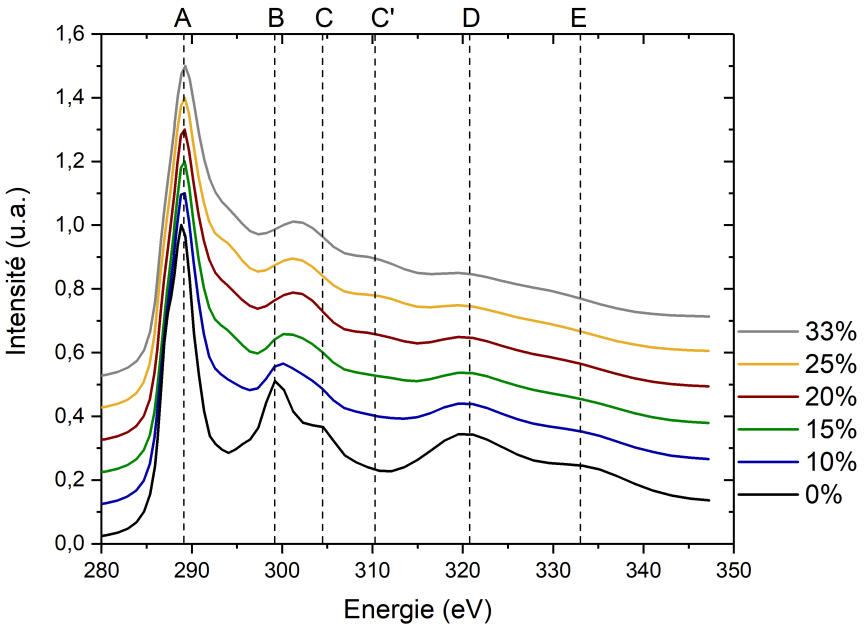


FIGURE V.11 – Évolution du seuil K du carbone en fonction du taux d'interstitiels de carbone, calculé avec le logiciel FEFF9 [171].

l'observer en coupe transverse par MET, afin d'observer les premiers stades de l'amorphisation, tout en s'affranchissant des effets de surface intrinsèques aux expériences MET *in situ*.

Nous avons mené une étude complète sur le comportement de Cr_2AlC implanté avec des ions He^+ à RT. En revanche, des interrogations sont toujours présentes sur le comportement de l'hélium implanté en température. Une étude plus approfondie, consistant à réaliser des observations de coupes transverses par MET, permettrait de caractériser l'évolution de l'hélium dans la phase MAX, telle que la distribution de l'hélium dans le matériau ou encore l'évolution des bulles formées en fonction de la dose et de la température. Comparer nos résultats avec des monocristaux implantés aux ions lourds permettrait certainement d'apporter des éléments de compréhension sur l'effet de l'hélium sur la phase MAX, et notamment de conclure à propos de la contribution de l'hélium sur la transition ordre - désordre.

Annexe A

Implantation ionique - Dispositif expérimental

Les implantations ont été réalisées avec l'implanteur ionique EATON moyen courant permettant de travailler à une température comprise entre 77 et 1073 K, avec une tension d'accélération pouvant aller de 5 à 200 kV. Le système est maintenu sous un vide secondaire d'environ 1×10^{-6} mbar. Un schéma de l'implanteur est présenté figure A.1. L'implanteur est constitué de plusieurs parties :

1. Une source solide ou gazeuse de l'élément à implanter utilisée pour générer un plasma.
2. Une partie extraction permettant de former le faisceau d'ions par application d'une tension de 20 kV.
3. Un secteur magnétique (électroaimant) utilisé pour sélectionner la nature de l'ion à implanter en fonction de sa masse.
4. Un tube linéaire d'accélération (180 kV) fournissant l'énergie cinétique aux ions incidents.
5. Un système de plaques électrostatiques utilisé pour focaliser le faisceau et balayer la surface de l'échantillon.
6. Une chambre accueillant les échantillons à implanter. Les échantillons sont reliés à un ampèremètre afin de mesurer le courant durant l'implantation.

La durée d'implantation pour des ions chargés une fois est donnée par l'équation suivante :

$$t_{impl} = \frac{S \times \phi \times q}{I} \tag{A.1}$$

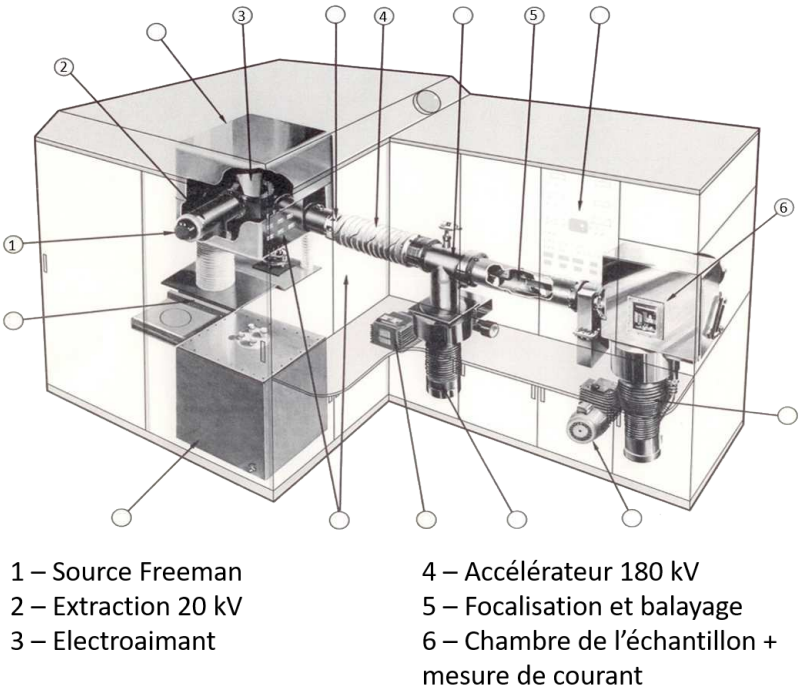


FIGURE A.1 – Schéma de principe de l'implanteur EATON moyen courant utilisé durant cette thèse.

avec S la surface implantée, ϕ la fluence, q la charge des électrons et I le courant. La mesure du courant parcourant l'échantillon permet de contrôler la fluence. Pour les fluences élevées (i.e. 10^{17} cm^{-2}) les temps d'implantation peuvent être très longs en fonction du courant utilisé. Cependant, les courants sont limités à 4 μA.cm^{-2} afin d'éviter tout échauffement de l'échantillon. Toutes les implantations présentées ont été réalisées par Marc Marteau.

Annexe B

Diffraction des rayons X

1 Rappels théoriques

1.1 Loi de Bragg

Lorsqu'un faisceau de rayons X arrive sur un cristal, chaque atome devient un centre diffuseur et l'onde incidente est réémise par diffusion de Rayleigh. Un cristal étant composé d'un grand nombre d'atomes, l'onde incidente est réémise de nombreuses fois. Ainsi un phénomène d'interférences a lieu et les ondes diffusées par les atomes produisent des interférences constructives (la différence de phase entre chaque onde est multiple entier de la longueur d'onde du faisceau incident) ou destructives (dans le cas contraire). Considérons une famille de plans (h,k,l) de distance interatomique d_{hkl}. Les atomes appartenant à un même plan diffusent en phase, c'est-à-dire que la distance parcourue par deux rayons passant par deux atomes du même plan est identique (figure B.1). Pour avoir des interférences constructives, il faut que les ondes diffusées par deux plans consécutifs aient la même phase. Ainsi, un rayon incident de longueur d'onde λ et d'angle d'incidence θ par rapport à une famille de plans (h,k,l) diffractera dans la direction du rayon réfléchi si la condition suivante est respectée :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta_B) \tag{B.1}$$

avec n un entier représentant l'ordre de diffraction. Cette équation est appelée Loi de Bragg. D'après cette loi, pour une famille de plan (h,k,l) donnée, il y a autant d'angles de réflexion possible qu'il y a de nombres entiers n tel que $n\lambda < 2d_{hkl}$. Ainsi, une réflexion d'ordre n de plans (h,k,l) est équivalente à une réflexion de premier ordre des plans (nh,nk,nl) de distance interréticulaire d_{hkl}/n. La longueur d'onde λ du faisceau de rayons X étant précisément connue il devient alors possible de déterminer précisément les distances interréticulaires d_{hkl} en mesurant l'angle de Bragg θ_B.

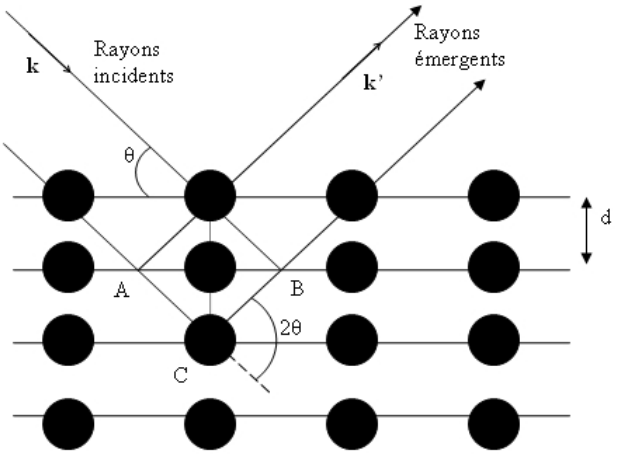


FIGURE B.1 – Représentation de la loi de Bragg avec $\vec{k}$ et $\vec{k'}$ les vecteurs d'onde de l'onde incidente et diffusée respectivement.

1.2 Conditions de Laue

Un cristal est défini par des familles de plans caractérisées par leurs directions et leurs distances interréticulaires. Ces caractéristiques introduisent la notion d'espace réciproque qui est à la base d'une théorie plus générale de la diffraction édifiée par Laue et Ewald. L'espace réciproque représente l'ensemble des plans réticulaires d'un cristal en figurant leurs directions et distances interréticulaires. Si l'espace réel est défini à partir des vecteurs ($\vec{a_1}$, $\vec{a_2}$, $\vec{a_3}$) définissant sa maille élémentaire, alors l'espace réciproque est défini par les vecteurs ($\vec{a_1^*}$, $\vec{a_2^*}$, $\vec{a_3^*}$) tels que :

$$\vec{a}_i.\vec{a}_j^* = \delta_{ij} \tag{B.2}$$

Un vecteur $\vec{r}_{hkl}^*$ de l'espace réciproque associé à une famille de plan (hkl) est alors normal à ces plans et sa norme est l'inverse de la distance interréticulaire d_{hkl}. Soit $\vec{r}_n$ un vecteur de l'espace

réel définissant une rangée quelconque < h, k, l> tel que :

$$\vec{r_n} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3 \tag{B.3}$$

et $\vec{H}$ le vecteur de diffraction tel que $\vec{H} = \vec{k} - \vec{k}_0$, avec $\vec{k}_0$ et $\vec{k}$ respectivement les vecteurs d'onde de l'onde incidente et diffusée. Pour avoir des interférences constructives (et donc diffraction) la condition de Laue s'écrit :

$$\vec{r_n}.\vec{H} = m \tag{B.4}$$

avec m un entier. La condition de Laue nous dit qu'il y aura diffraction à condition que $\vec{H}$ soit un vecteur du réseau réciproque. La longueur de $\vec{H}$ est alors égale à un nombre entier de fois la distance n^*_{hkl} entre deux nœuds d'une rangée du réseau réciproque, soit :

$$H = n.n^*_{hkl} = \frac{n}{d_{hkl}} \tag{B.5}$$

1.3 Construction d'Ewald

La relation de Laue, qui généralise la loi de Bragg, peut être représentée de manière graphique à partir de la construction d'Ewald. Cette construction permet de déterminer la direction de diffraction d'un cristal de structure et d'orientation donnée irradié par un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ.

La sphère d'Ewald (figure B.2) est définie par son centre C et son rayon R tel que $R = \frac{2\pi}{\lambda} = \|\vec{k}_0\|$. En supposant que la diffusion soit élastique, les normes des vecteurs d'onde de l'onde incidente $\vec{k}_0$ et de l'onde diffractée $\vec{k}$ sont égales. Ainsi les extrémités de ces vecteurs d'origine C se situent sur une sphère appelée sphère d'Ewald. De manière générale l'extrémité du vecteur $\vec{k}_0$ est prise à l'origine de l'espace réciproque. Considérons un point S à la surface de la sphère d'Ewald. Pour avoir diffraction dans la direction $\vec{k} = \overrightarrow{CS}$, le point S doit coïncider avec un nœud du réseau réciproque. Plus précisément, pour avoir une réflexion sélective d'ordre n sur une famille de plans (h, k, l), il faut que le n^{ime} nœud de la rangée [h,k,l]* coïncide avec la surface de la sphère d'Ewald, le faisceau diffracté passant alors par ce point.

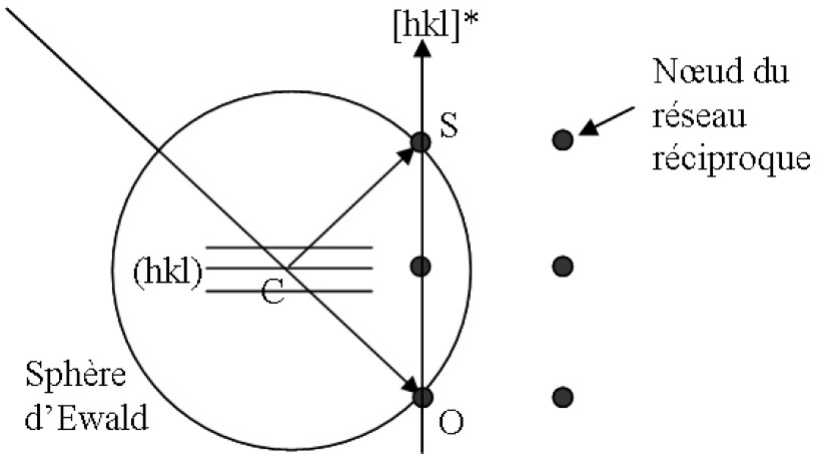


FIGURE B.2 – Conditions de diffraction pour une famille de plans.

1.4 Facteur de structure

La loi de Bragg, et plus généralement les conditions de Laue, permet de déterminer les conditions de diffraction d'un cristal. Cependant aucune information sur l'intensité diffractée n'est obtenue. Un cristal est construit à partir d'une maille élémentaire translatée dans les trois directions de l'espace. Or cette translation n'a aucun effet sur les conditions de diffractions. Cependant cela a un effet sur l'intensité diffractée. Ainsi, même si la loi de Bragg est respectée pour une famille de plans (hkl) le faisceau incident ne donnera pas lieu à un faisceau diffracté si le facteur de structure est égal à zéro. Le facteur de structure est un nombre lié à chaque famille de plans, proportionnel à l'amplitude du faisceau diffracté. Le facteur de structure est calculé à partir des facteurs de forme (ou facteur de diffusion atomique) f_i de chaque atome i composant la maille élémentaire et s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum f_i e^{-2i\pi \vec{H}.\vec{r}_n} \tag{B.6}$$

Le facteur de structure est affecté par chaque nœud du réseau réciproque. Lorsque ce dernier est nul, l'intensité du faisceau diffracté devient égale à zéro et le nœud considéré n'est plus pris en compte dans la construction d'Ewald. De plus, le facteur de forme des différents atomes diminue avec l'angle de diffusion (figure B.3) donc le facteur de structure diminue aussi.

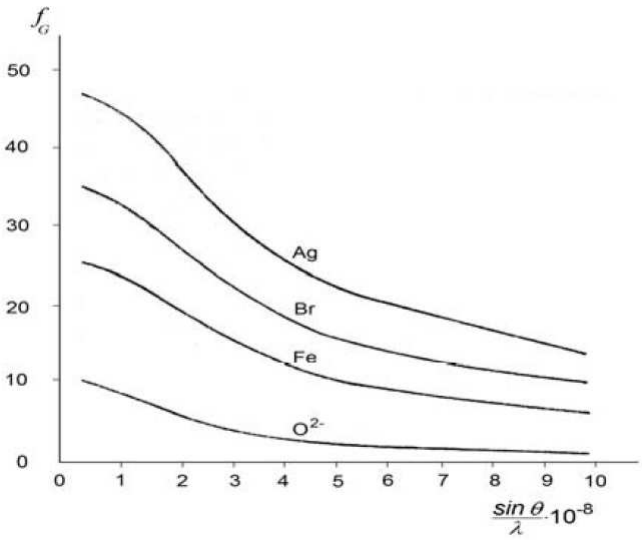


FIGURE B.3 – Facteur de diffusion atomique en fonction de l'angle d'incidence des rayons X [172].

1.5 Facteur de Debye-Waller

L'implantation ionique induit des variations structurales dans les matériaux, conduisant à des variations de distances entre les plans atomiques, c'est-à-dire de la déformation, et des déplacements d'atomes de leur site d'occupation, c'est-à-dire du désordre. En DRX la déformation induit des déplacements angulaires des pics de diffraction par rapport au pic de diffraction du cristal non déformé et peut être quantifiée à partir des courbes de diffraction. Le désordre quant à lui diminue le facteur de structure de la région endommagée. Ce phénomène est décrit par le facteur de Debye-Waller statique qui atténue l'intensité diffractée par le réseau déformé en présence de défauts. Le facteur de Debye-Waller dû aux déplacements statiques $u_i(z)$ des atomes du réseau déformé en fonction de la profondeur est défini de manière analogue au facteur de Debye-Waller thermique dû aux vibrations thermiques et s'exprime :

$$DW(z) =< e^{iH.u_i(z)} > \tag{B.7}$$

2 Dispositif expérimental

Plusieurs diffractomètres ont été utilisés : un D8 Brucker AXS pour l'analyse de phase et un Seifert XRD 3000 et un diffractomètre développé à l'Institut P prime pour les mesures de déformation. Ces diffractomètres sont basés sur les mêmes principes et fonctionnent de manière similaire, ainsi seul le fonctionnement du diffractomètre réalisé à l'institut P prime sera détaillé.

Ce dernier fonctionne avec un générateur Rigaku RU200 à anode tournante en cuivre de puissance 5 kW. Le faisceau de rayons X obtenu contient les raies caractéristiques du cuivre $\lambda_{K\alpha_1} = 1.5405$ Å, $\lambda_{K\alpha_2} = 1.5443$ Ået $\lambda_{K\beta} = 1.3922$ Å. La raie $\lambda_{K\alpha 1}$ étant la plus intense un monochromateur est utilisé pour la sélectionner et filtrer les autres. Pour cela des monocristaux de quartz dont les plans (10-11) sont orientés en condition de diffraction ($d_{10-11} = 3.34$ Å, $\theta_B = 13,20°$ pour $\lambda_{CuK\alpha_1}$) couplés à deux fentes d'entrée et de sortie sont utilisés afin de sélectionner la longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha_1}$. La taille du faisceau incident est alors de 0.1 à 0.15 mm dans le plan horizontal, sa hauteur de 10 mm et son intensité d'environ 8 000 000 c/s.

L'échantillon est placé sur un goniomètre deux axes qui assure la rotation de l'échantillon (ω) et du détecteur (2θ) grâce à des moteurs pas-à-pas (pas de 0.005°). Le mouvement des moteurs est contrôlé par ordinateur et permet une exploration précise du réseau réciproque. Le support de l'échantillon peut être translaté dans les trois directions de l'espace et possède deux mouvements de rotations ϕ et χ afin de pouvoir aligner précisément l'échantillon par rapport aux axes du goniomètre.

Les intensités du faisceau incident et du faisceau diffracté sont mesurées avec un compteur à gaz (Xe). Le premier compteur est placé après le monochromateur et permet de contrôler l'intensité du faisceau incident. Le faisceau diffracté par l'échantillon passe à travers une fente verticale F1 (0.2 mm) puis une fente F2 (anti-diffusion) de même dimension. Les fentes définissent l'angle solide de la mesure. De manière à limiter l'intensité du faisceau diffracté, un système de filtres automatiques de Nickel est mis en place. Cette limitation d'intensité vise à préserver l'état du détecteur.

3 Analyse de phase - Affinement Rietveld

L'analyse par affinement Rietveld est une méthode d'analyse de diffractogrammes de RX et de neutrons sur poudres [173, 174]. La méthode utilise l'approche des moindres carrés pour affiner un diffractogramme théorique par rapport au diffractogramme expérimental. L'affinement Rietveld est basé sur la théorie de la diffraction sur un cristal. En connaissance la structure du cristal étudié, la nature et la position des atomes au sein de la maille, les facteurs de diffusion atomique et les coefficients d'absorption des différents éléments il devient possible de déterminer la position et l'aire des pics de diffraction à un facteur près lié à la puissance de la source de rayons X. Il est aussi nécessaire de déterminer l'orientation préférentielle des phases constituant l'échantillon étudié et les micro-contraintes de ces dernières. Pour cela plusieurs modèles sont proposés pour modéliser la texture et les micro-contraintes de l'échantillon.

L'algorithme utilisé pour ajuster les paramètres du modèle vise à minimiser l'écart quadratique entre la courbe calculée et la courbe expérimentale. La qualité d'un ajustement est estimée à partir du facteur de fiabilité pondéré, aussi appelé *weighted reliability factor* défini par l'équation suivante :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\Sigma_i \omega_i (I_i^{exp} - I_i^{cal})^2}{\Sigma_i \omega_i I_i^{exp2}}} \tag{B.8}$$

avec ω_i le poids attribué au point i valant $1/I_i^{exp}$ et I_i^{exp} et I_i^{cal} les intensités expérimentales et calculées au point i, l'objectif de l'ajustement étant de minimiser R_{wp}.

L'affinement Rietveld a permis de suivre l'évolution des phases Cr_2AlC et γ-Cr_2AlC sous irradiation aux ions He^+. Les ajustements ont été réalisés avec le logiciel MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) [175] par Thierry Cabioc'h, c'est pourquoi cette méthode est décrite brièvement.

Annexe C

Microscopie électronique

1 Microscopie électronique à balayage

1.1 Imagerie et analyse chimique

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface aussi bien de composition chimique que topographique. Cette technique consiste à focaliser un faisceau d'électrons énergétique (pouvant aller jusqu'à 30 keV) à la surface d'un échantillon afin d'acquérir divers signaux suite à l'interaction des électrons avec le matériau étudié. Le critère de Rayleigh limitant la résolution maximale atteignable avec la lumière (λ = 400 - 800 nm), une onde de longueur d'onde plus petite est utilisée en augmentant l'énergie des électrons afin de dépasser cette limite de résolution.

En MEB classique, trois types de signaux sont utilisés :

— Les électrons rétrodiffusés (BSE pour *Back-Scattered Electrons*), sont des électrons du faisceau incident ayant interagi de manière élastique avec les atomes de l'échantillon. Ces derniers sont réémis par rétrodiffusion suivant une direction proche de celle du faisceau incident. Lors de l'acquisition, plus le numéro atomique des atomes sondés sera élevé et plus l'émission d'électrons rétrodiffusés sera importante. Les images obtenues présentent donc un contraste de composition.

— Les électrons secondaires (SE pour *Secondary Electrons*), sont des électrons obtenus par

ionisation des atomes en surface par les électrons du faisceau incident. Ces derniers ont une énergie faible, de l'ordre de la dizaine d'électronvolts, ce qui limite leur libre parcours moyen dans la matière. Comme le montre la figure C.1 (a), les électrons secondaires collectés proviennent de la proche surface et sont très localisés latéralement ce qui permet d'obtenir une résolution proche de la taille du faisceau d'électrons. La présence de rugosité à la surface d'un échantillon augmente l'émission d'électrons secondaire (figure C.1 (b)). Les images obtenues présentent un contraste topographique de la surface de l'échantillon.

— Les rayons X caractéristiques (EDS pour *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) sont produits lors de l'excitation des électrons d'un atome par le faisceau d'électrons. Un électron localisé sur une couche électronique proche du noyau (K ou L par exemple) est éjecté et un électron d'un niveau supérieur change de niveau électronique par émission d'un rayon X caractéristique de la différence d'énergie entre la couche électronique initiale et finale. La dispersion en énergie des rayons X émis par l'échantillon permet de mettre en évidence des pics caractéristiques à chaque élément. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir une information quantitative sur la composition chimique de l'échantillon.

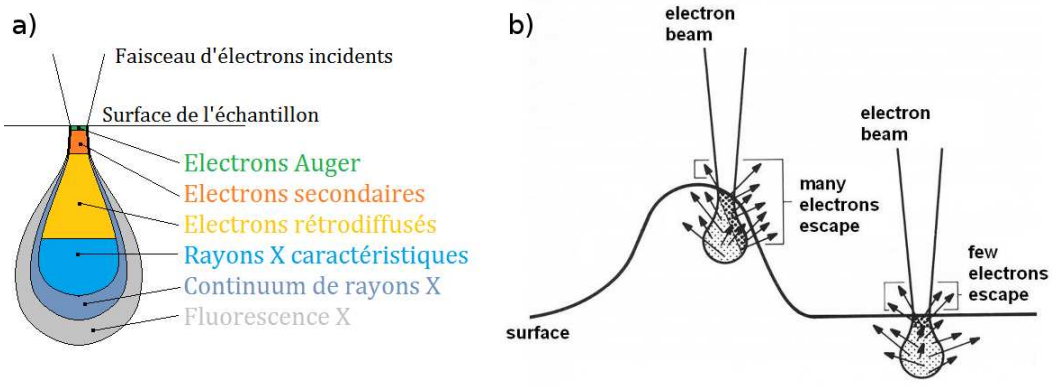


FIGURE C.1 – (a) Schéma de la poire d'interaction électronique et localisation des différents signaux. (b) Schéma de l'effet de la rugosité sur l'émission d'électrons secondaires.

1.2 Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)

La diffraction d'électrons rétrodiffusés (ou EBSD pour *Electron BackScatter Diffraction*) est une technique de caractérisation permettant de déterminer l'orientation cristallographique des grains d'un matériau. Cette méthode est couplée à la MEB. Les diagrammes de Kikuchi

sont obtenus sur un détecteur EBSD suite à l'interaction d'un faisceau d'électrons focalisé avec la surface d'un échantillon. Certains électrons rétrodiffusés peuvent être diffractés par une famille de plans cristallins selon la condition de Bragg. Le phénomène de diffraction d'électrons rétrodiffusés s'effectue selon deux cônes fortement ouverts. L'intersection de ces deux cônes avec le détecteur EBSD donne lieu à deux lignes droites délimitant une bande appelée bande de Kikuchi (figure C.2 (a)). En général plusieurs familles de plan diffractent en même temps et constituent un diagramme de Kikuchi avec plusieurs bandes comme montrées en exemple figure C.2 (b). Le diagramme obtenu est caractéristique de l'orientation de la région sondée. En analysant précisément ces diagrammes, il devient possible de déterminer l'orientation d'un grain, et d'obtenir une cartographie d'orientation cristalline pour une région souhaitée.

Expérimentalement, deux conditions sont nécessaires pour obtenir des résultats exploitables. D'une part, l'état de surface des échantillons nécessite une préparation préalable. En effet, pour obtenir des diagrammes de Kikuchi de qualité la surface de l'échantillon ne doit pas être rugueuse ni présenter d'écrouissage lié à la méthode de polissage. D'autre part, lors de l'acquisition des diagrammes de Kikuchi l'échantillon est incliné de telle sorte à ce que la normale à sa surface et le faisceau d'électrons forment un angle de 70°. Dans ces conditions le rendement des électrons diffractés est optimal, en revanche, la résolution spatiale est limitée ($\approx$ 20 nm) par la projection du faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon et par la poire d'interaction des électrons rétrodiffusés.

Les acquisitions de cartographies d'orientation par EBSD ont été réalisées par Hadi Bahsoun, c'est pourquoi cette partie est brièvement décrite.

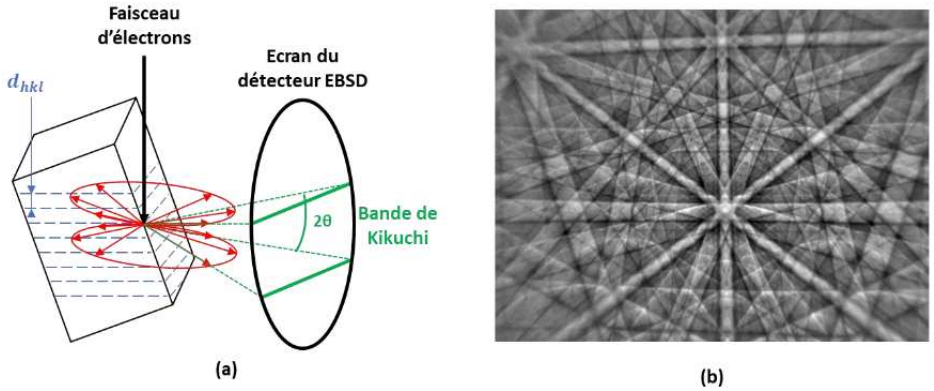


FIGURE C.2 – Schéma de principe de l'EBSD, (a) formation des diagrammes de diffraction des diagrammes de Kikuchi et (b) exemple de diagramme de Kikuchi.

2 Microscopie électronique en transmission (MET)

2.1 Principe de fonctionnement d'un MET

La MET est une technique de caractérisation permettant de réaliser des images d'un échantillon mince en utilisant un faisceau d'électrons énergétique. De manière générale, l'épaisseur de l'échantillon n'excède pas la centaine de nanomètres et l'énergie du faisceau d'électrons est de l'ordre de la centaine de keV. L'image finale obtenue est une projection de l'échantillon sur son épaisseur. Cette technique est mise en place dans une colonne sous vide secondaire (environ 10^{-5} Pa).

La colonne se décompose en plusieurs parties comme le montre la figure C.3. Tout d'abord un faisceau d'électrons est formé avec un canon. Dans notre cas, un canon à émission de champ (FEG pour *Field Emission Gun*) a été utilisé. Ce type de canon consiste à appliquer un champ électrique à la surface d'une pointe en tungstène pour en extraire les électrons. Une fois les électrons extraits, ces derniers sont accélérés en appliquant une différence de potentiel élevée (dans notre cas 200 keV). Le faisceau énergétique arrive ensuite au niveau du système condenseur constitué de plusieurs lentilles électromagnétiques permettant de former un faisceau parallèle à la surface de l'échantillon. Par la suite le faisceau d'électrons arrive à la surface de l'échantillon, situé dans le plan objet de la lentille objectif. Comme le montre la figure C.4, cette lentille forme un cliché de diffraction dans son plan focal et une image dans son plan image. En faisant varier la position du plan objet des lentilles intermédiaires, il est possible d'obtenir soit l'image de l'échantillon soit son cliché de diffraction. L'image finale se forme sur un écran fluorescent pour une observation directe. Les images numériques sont acquises par une caméra CCD placée en dessous de l'écran fluorescent.

2.2 Origine du contraste des images

Les micrographies MET présentent des contrastes d'amplitude. Lorsque le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon, une partie des électrons est diffusée. Les contrastes de l'image sont dus à la variation de l'intensité du faisceau transmis (qui n'a pas interagi élastiquement avec l'échantillon) et des faisceaux diffractés par l'échantillon (caractérisés par leur vecteur $\vec{g}$). Ces interactions forment des images dont le contraste est lié aux variations d'épaisseur et de

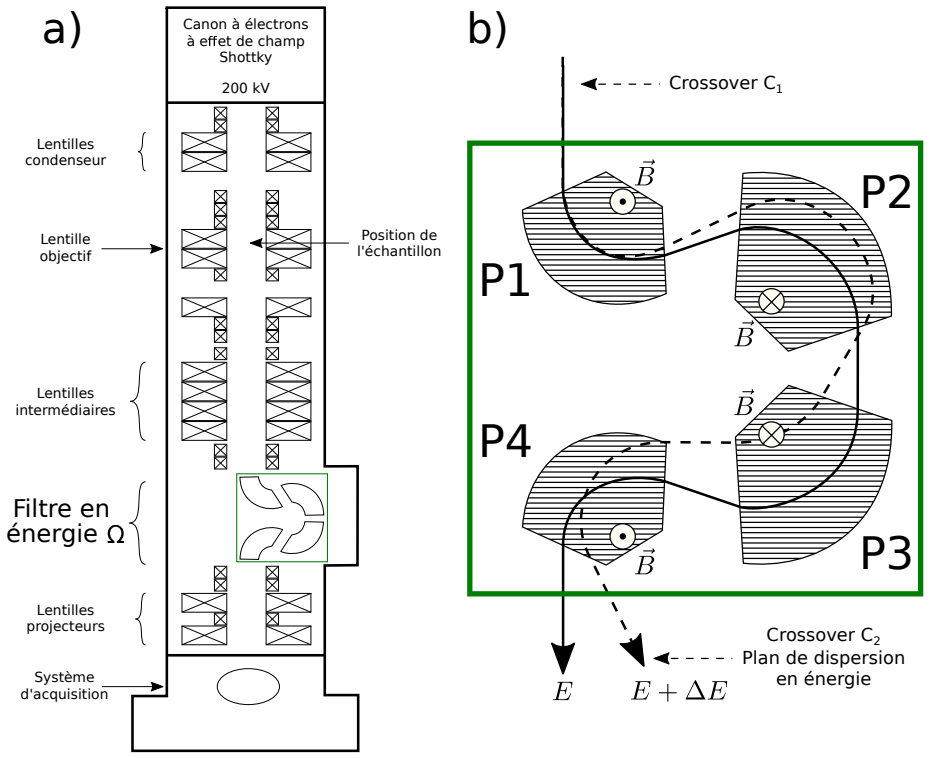


FIGURE C.3 – (a) Schéma du microscope JEOL 2200FS et (b) du filtre oméga utilisé pour disperser les électrons en énergie.

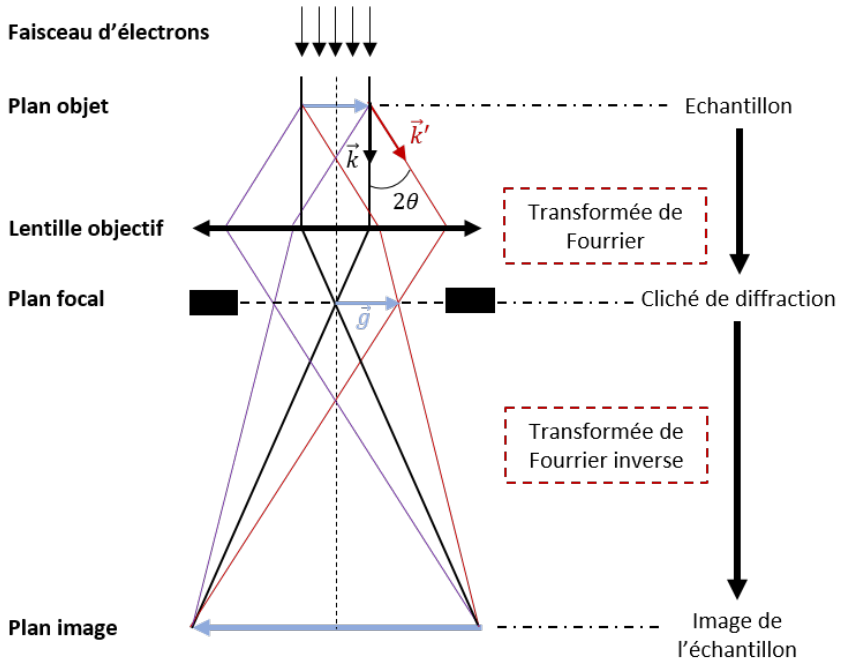


FIGURE C.4 – Schéma du fonctionnement d'un microscope électronique en transmission

composition chimique, aussi appelées contraste masse-épaisseur.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires un diaphragme est placé dans le plan focal de la lentille objectif. Ce diaphragme est appelé diaphragme de contraste ou diaphragme objectif. Ce dernier est utilisé pour sélectionner uniquement le faisceau transmis ou un faisceau diffracté spécifique dans le cliché de diffraction et permet de mettre en évidence les défauts dans les matériaux cristallins. Si le faisceau transmis est sélectionné alors les régions apparaissant en clair sur les micrographies correspondront à des régions qui n'ont pas diffracté. Dans ce cas la micrographie obtenue est appelée champ clair. En revanche, si un faisceau diffracté est sélectionné alors l'intensité observée proviendra des régions de l'échantillon ayant diffracté pour le vecteur $\vec{g}$ sélectionné et dans ce cas la micrographie obtenue est appelée champ sombre. Pour la visualisation de défauts tels que les dislocations, l'échantillon est orienté de telle sorte à avoir une seule rangée de famille de plans $\vec{g}$ allumée.

Les contrastes de diffraction sont obtenus suite à la diffraction des électrons par les plans cristallins de l'échantillon satisfaisant la loi de Bragg. L'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau incident permet de l'orienter de telle sorte à ce qu'une famille de plan spécifique soit en condition de diffraction. Si l'échantillon est orienté de telle sorte à obtenir un seul faisceau diffracté en plus du faisceau transmis alors l'échantillon est en condition deux ondes. Dans ce cas, les contrastes observés sur les micrographies correspondantes sont directement liés à la famille de plan correspondant au faisceau diffracté.

La présence de cavités peut être mise en évidence par imagerie. Pour cela l'échantillon est orienté de telle sorte à s'écarter de l'axe de zone. Le faisceau transmis est sélectionné avec le diaphragme de contraste et le faisceau incident est défocalisé afin d'observer des contrastes de Fresnel. La présence de deux phases de densité différente ainsi que la défocalisation du faisceau par rapport à l'échantillon forment des franges de Fresnel. En condition de sous-focalisation les cavités apparaissent blanches entourées d'une frange noire, alors qu'en condition de sur-focalisation ces dernières apparaissent en noire entourées d'une frange blanche.

2.3 Microscopie électronique haute résolution

Pour obtenir une micrographie haute résolution l'échantillon doit être positionné en axe de zone afin d'avoir interférences entre le faisceau transmis et les faisceaux diffractés. La micrographie finale obtenue présente des contrastes de phase.

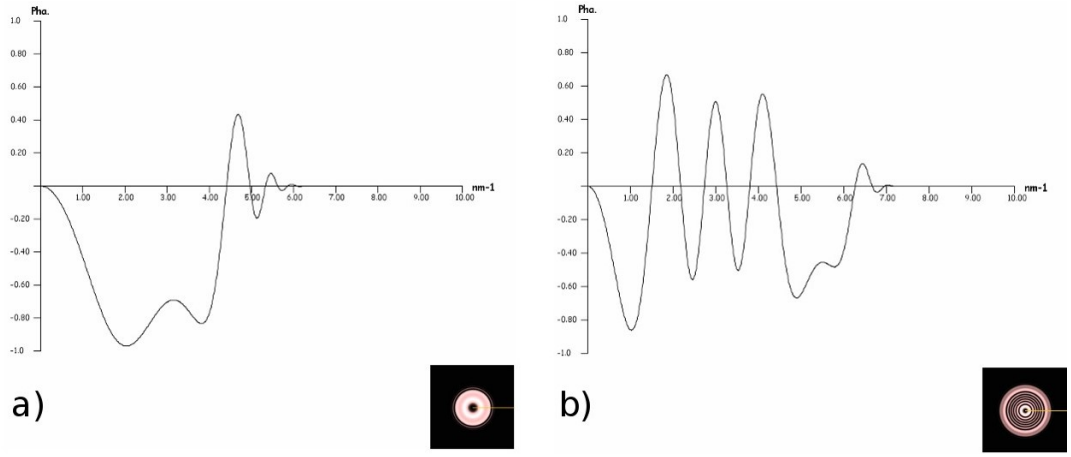


FIGURE C.5 – Fonction de transfert du microscope électronique en transmission JEOL 2200 FS utilisé durant ce projet pour deux défocalisations différentes : (a) Défocalisation de Scherzer, (b) défocalisation différente.

L'utilisation de diaphragmes, de lentilles électromagnétiques et la défocalisation du faisceau d'électrons par rapport à l'échantillon introduisent des aberrations modifiant l'image finale. Il convient d'introduire la notion de fonction de transfert du microscope afin de comprendre la distribution en intensité des micrographies. Comme le montre la figure C.5, la fonction de transfert du microscope présente des changements d'intensité en fonction des plans observés. Ces oscillations introduisent un changement de contraste en fonction de la fréquence spatiale.

La fréquence spatiale pour laquelle la fonction de transfert passe par zéro définit la bande passante. Il convient de travailler dans des conditions telles que la bande passante de la fonction de transfert soit la plus grande. Pour cela O. Scherzer (1936) a défini mathématiquement la défocalisation idéale (equation C.1). En compensant l'aberration sphérique du microscope par une défocalisation négative la fonction de transfert devient optimale. La figure C.5 compare la fonction de transfert du microscope utilisé durant ce projet (a) à la défocalisation de Scherzer et (b) pour une défocalisation différente. En pratique l'échantillon n'est jamais parfaitement positionné dans le plan objet de la lentille objectif donc la défocalisation de Scherzer ne peut pas être utilisée. Pour y remédier il faut réaliser une série focale puis simuler les micrographies avec des logiciels dédiés tels que JEMS. Une série focale consiste à réaliser plusieurs images d'une même région pour une plage de défocalisation, par exemple en faisant varier la défocalisation de -120 à +120 nm avec un pas de 12 nm.

$$\Delta f_{Sch} = -1,2(C_S\lambda)^{1/2} \tag{C.1}$$

Bibliographie

[1] M. Baude, A. Colin, J. Dubernoy, and A. Foussard, "Chiffres clés du climat France, Europe et Monde," 2021.

[2] R. P. et L.A. Meye, "Changement climatique 2014 - Rapport de synthèse. Contribution des Groupes de travail I, II et III au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat," GIEC 2014.

[3] C. Nullis, "Réchauffement planétaire de 1,5 °C," GIEC 2019.

[4] Masson-Delmotte, P. Z. V., A. Pirani, S. L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, L. G. Y. Chen, M. I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J. Matthews, T. K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou, "Climate Change 2021 : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change," GIEC 2021.

[5] IAEA, "Accident Tolerant Fuel Concepts for Light Water Reactors," Oak Ridge, 2014.

[6] K. Lambrinou, M. Verwerft, J. Vleugels, A. Weisenburger, C. Lorrette, Y. de Carlan, F. D. Fonzo, M. Barzoum, A. Kohyama, and J. Marrow, "Innovative accident tolerant fuel cladding materials the H2020 Il Trovatore perspective.," 2017.

[7] W.-b. Tian, P.-l. Wang, G.-j. Zhang, Y.-m. Kan, and Y.-x. Li, "Mechanical Properties of Cr_2AlC Ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 5, pp. 1663–1666, 2007.

[8] G. Ying, X. He, M. Li, W. Han, F. He, and S. Du, "Synthesis and mechanical properties of high-purity Cr_2AlC ceramic," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 528, pp. 2635–2640, Mar. 2011.

[9] D. B. Lee and S. W. Park, "Oxidation of Cr_2AlC Between 900 and 1200°C in Air," *Oxidation of Metals*, vol. 68, pp. 211–222, Oct. 2007.

[10] S. Leclerc, A. Declémy, M. F. Beaufort, C. Tromas, and J. F. Barbot, "Swelling of SiC under helium implantation," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 11, p. 113506, 2005.

[11] J. F. Barbot, S. Leclerc, M.-L. David, E. Oliviero, R. Montsouka, F. Pailloux, D. Eyidi, M.-F. Denanot, M.-F. Beaufort, A. Declémy, V. Audurier, and C. Tromas, "Helium implantation into 4H-SiC," *physica status solidi (a)*, vol. 206, pp. 1916–1923, Aug. 2009.

[12] Q. Huang, H. Han, R. Liu, G. Lei, L. Yan, J. Zhou, and Q. Huang, "Saturation of ion irradiation effects in MAX phase Cr_2AlC," *Acta Materialia*, vol. 110, pp. 1–7, May 2016.

[13] CEA, *Les réacteurs nucléaires.* CEA Livret pédagogique n°6, 2016.

[14] C. L. Whitmarsh, "Review of Zircaloy-2 and Zircaloy-4 properties relevant to N.S. Savannah reactor design," *U.S. Atomic Energy Commission*, vol. ORNL-3281, 7 1962.

[15] K. A. Terrani, "Accident tolerant fuel cladding development : Promise, status, and challenges," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 501, pp. 13–30, Apr. 2018.

[16] C. A and R. F, "Thermodynamic studies of the α -> β phase transformation in zirconium using a subsecond pulse heating technique," *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem*, vol. 19A, pp. 81–84, 1975.

[17] J.-L. Guillet, Y. Guerin, and B. Bonin, *Les combustibles nucléaires.* CEA Saclay et Groupe Moniteur (Éditions du Moniteur), 2008.

[18] J. Brachet, C. Lorrette, A. Michaux, C. Sauder, I. Idarraga-Trujillo, M. L. Saux, M. L. Flem, F. Schuster, A. Billard, E. Monsifrot, E. Torres, F. Rebillat, J. Bischoff, and A. Ambard, "CEA studies on advanced nuclear fuel claddings for enhanced Accident Tolerant LWRS Fuel (LOCA and beyond LOCA conditions)," 2014.

[19] A. Wu, *Etude du comportement hors et sous irradiation aux ions d'un gainage combustible REP innovant base zirconium revêtu de chrome.* PhD thesis, Université de Pierre et Marie Curie, 2017.

[20] J. Brachet, M. L. Saux, M. L. Flem, S. Urvoy, E. Rouesne, T. Guilbert, C. Cobac, F. Lahogue, J. Rousselot, M. Tupin, P. Billaud, C. Hossepied, F. Schuster, F. Lomello, A. Billard, G.Velisa, E. Monsifrot, J. Bischoff, and A. Ambard, "On-going studies at CEA on Chromium coated zirconium based nuclear fuel claddings for enhanced accident tolerant LWR's fuel," 2015.

[21] Z. Duan, H. Yang, Y. Satoh, K. Murakami, S. Kano, Z. Zhao, J. Shen, and H. Abe, "Current status of materials development of nuclear fuel cladding tubes for light water reactors," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 316, pp. 131–150, 2017.

[22] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky, "Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase)," *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 94, pp. 672–676, July 1963.

[23] V. H. Nowotny, "Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 5, pp. 27–70, Jan. 1971.

[24] M. Barsoum and E. Tamer, "Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic : Ti_3SiC_2," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, pp. 1953–1956, Apr. 1996.

[25] M. Sokol, V. Natu, S. Kota, and M. W. Barsoum, "On the Chemical Diversity of the MAX Phases," *Trends in Chemistry*, vol. 1, no. 2, pp. 210–223, 2019. Special Issue Part Two : Big Questions in Chemistry.

[26] J. Nappé, P. Grosseau, F. Audubert, B. Guilhot, M. Beauvy, M. Benabdesselam, and I. Monnet, "Damages induced by heavy ions in titanium silicon carbide : Effects of nuclear and electronic interactions at room temperature," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 385, pp. 304–307, Mar. 2009.

[27] M. Le Flem, X. Liu, S. Doriot, T. Cozzika, and I. Monnet, "Irradiation damage in $Ti_3(Si,Al)C_2$: a TEM investigation," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 7, pp. 766–775, Nov. 2010.

[28] X. Liu, M. Le Flem, J.-L. Béchade, F. Onimus, T. Cozzika, and I. Monnet, "XRD investigation of ion irradiated $Ti_3(Si_{0.9}Al_{0.1})C_2$," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, pp. 506–512, Mar. 2010.

[29] J. Nappé, I. Monnet, P. Grosseau, F. Audubert, B. Guilhot, M. Beauvy, M. Benabdesselam, and L. Thomé, "Structural changes induced by heavy ion irradiation in titanium silicon carbide," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 409, pp. 53–61, Feb. 2011.

[30] J. Nappé, C. Maurice, P. Grosseau, F. Audubert, L. Thomé, B. Guilhot, M. Beauvy, and M. Benabdesselam, "Microstructural changes induced by low energy heavy ion irradiation in titanium silicon carbide," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, pp. 1503–1511, July 2011.

[31] M. W. Barsoum, "The $M_{n+1}AX_n$ phases : A new class of solids : Thermodynamically stable nanolaminates," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 28, no. 1, pp. 201–281, 2000.

[32] M. W. Barsoum and M. Radovic, "Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases," *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, no. 1, pp. 195–227, 2011.

[33] Z. M. Sun, "Progress in research and development on MAX phases : a family of layered ternary compounds," *International Materials Reviews*, vol. 56, pp. 143–166, May 2011.

[34] Z. Sun, R. Ahuja, S. Li, and J. M. Schneider, "Structure and bulk modulus of M_2AlC (M=Ti, V, and Cr)," *Applied Physics Letters*, vol. 83, no. 5, pp. 899–901, 2003.

[35] J. Emmerlich, D. Music, A. Houben, R. Dronskowski, and J. M. Schneider, "Systematic study on the pressure dependence of M_2AlC phases (M = Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W)," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 224111, Dec 2007.

[36] T. Ouisse, L. Shi, B. A. Piot, B. Hackens, V. Mauchamp, and D. Chaussende, "Magnetotransport properties of nearly-free electrons in two-dimensional hexagonal metals and application to the $M_{n+1}AX_n$ phases," *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 045133, Jul 2015.

[37] D. Lee, T. D. Nguyen, J. Han, and S. Park, "Oxidation of Cr_2AlC at 1300°C in air," *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 3926–3934, Oct. 2007.

[38] J. Gonzalez-Julian, S. Onrubia, M. Bram, C. Broeckmann, R. Vassen, and O. Guillon, "High-temperature oxidation and compressive strength of Cr_2AlC MAX phase foams with controlled porosity," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, no. 2, pp. 542–552, 2018.

[39] Z. Lin, M. Li, J. Wang, and Y. Zhou, "High-temperature oxidation and hot corrosion of Cr_2AlC," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 18, pp. 6182–6191, 2007.

[40] J. Ward, D. Bowden, E. Prestat, S. Holdsworth, D. Stewart, M. W. Barsoum, M. Preuss, and P. Frankel, "Corrosion performance of Ti_3SiC_2, Ti_3AlC_2, Ti_2AlC and Cr_2AlC MAX phases in simulated primary water conditions," *Corrosion Science*, vol. 139, pp. 444–453, July 2018.

[41] J. Frodelius, J. Lu, J. Jensen, D. Paul, L. Hultman, and P. Eklund, "Phase stability and initial low-temperature oxidation mechanism of Ti_2AlC thin films," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 2, pp. 375–382, 2013.

[42] D. Lee, T. D. Nguyen, J. Han, and S. Park, "Oxidation of Cr_2AlC at 1300°C in air," *Corrosion Science*, vol. 49, no. 10, pp. 3926–3934, 2007.

[43] S. Li, L. Xiao, G. Song, X. Wu, W. G. Sloof, and S. van der Zwaag, "Oxidation and Crack Healing Behavior of a Fine-Grained Cr_2AlC Ceramic," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 96, pp. 892–899, Mar. 2013.

[44] D. Lee and T. D. Nguyen, "Cyclic oxidation of Cr_2AlC between 1000 and 1300°C in air," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, no. 1, pp. 434–439, 2008.

[45] W. Tian, P. Wang, G. Zhang, Y. Kan, Y. Li, and D. Yan, "Synthesis and thermal and electrical properties of bulk Cr_2AlC," *Scripta Materialia*, vol. 54, pp. 841–846, Mar. 2006.

[46] Wiley-VCH, ed., *Structure and properties of ceramics*. No. Vol. 11 in Materials science and technology, 1993. OCLC : 29685790.

[47] A. Steuwer, J. Santisteban, M. Preuss, M. Peel, T. Buslaps, and M. Harada, "Evidence of stress-induced hydrogen ordering in zirconium hydrides," *Acta Materialia*, vol. 57, no. 1, pp. 145–152, 2009.

[48] A. H. Committee, *Properties and Selection : Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM International, 01 1990.

[49] Allegheny Technologies Incorporated, *Zirconium Alloys*, 2015.

[50] M. Barsoum, "Physical Properties of the MAX Phases," in *Encyclopedia of Materials : Science and Technology* (K. J. Buschow, R. W. Cahn, M. C. Flemings, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veyssière, eds.), pp. 1–11, Oxford : Elsevier, 2006.

[51] O. Berger, R. Boucher, and M. Ruhnow, "Part I. Mechanism of oxidation of Cr_2AlC films in temperature range 700–1200°C," *Surface Engineering*, vol. 31, no. 5, pp. 373–385, 2015.

[52] M. Bruel and B. Auberton-Hervé, "Smart-cut : A new silicon on insulator material technology based on hydrogen implantation and wafer bonding," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 3S, pp. 1636–1641, 1997.

[53] P.-E. Mota-Santiago, A. Crespo-Sosa, J.-L. Jiménez-Hernández, H.-G. Silva-Pereyra, J.-A. Reyes-Esqueda, and A. Oliver, "Size characterisation of noble-metal nano-crystals formed in sapphire by ion irradiation and subsequent thermal annealing," *Applied Surface Science*, vol. 259, pp. 574–581, 2012.

[54] G. H. Kinchin and R. S. Pease, "The displacement of atoms in solids by radiation," *Reports on Progress in Physics*, vol. 18, pp. 1–51, jan 1955.

[55] J. F. Ziegler, M. Ziegler, and J. Biersack, "Srim – the stopping and range of ions in matter (2010)," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, no. 11, pp. 1818 – 1823, 2010. 19th International Conference on Ion Beam Analysis.

[56] M. Bugnet, V. Mauchamp, E. Oliviero, M. Jaouen, and T. Cabioc'h, "Chemically sensitive amorphization process in the nanolaminated Cr_2AC (A=Al or Ge) system from TEM in situ irradiation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 441, pp. 133–137, Oct. 2013.

[57] C. Wang, T. Yang, J. Xiao, S. Liu, J. Xue, Q. Huang, J. Zhang, J. Wang, and Y. Wang, "Structural Transitions Induced by Ion Irradiation in V_2AlC and Cr_2AlC," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, pp. 1769–1777, May 2016.

[58] H. Han, D. Wickramaratne, Q. Huang, J. Dai, T. Li, H. Wang, W. Zhang, and P. Huai, "A first-principles study on the defective properties of MAX phase Cr_2AlC : the magnetic ordering and strong correlation effect," *RSC Advances*, vol. 6, no. 87, pp. 84262–84268, 2016.

[59] S. H. Shah and P. D. Bristowe, "Point defect formation in M_2AlC (M = Zr,Cr) MAX phases and their tendency to disorder and amorphize," *Scientific Reports*, vol. 7, Dec. 2017.

[60] W. D. Ling, P. Wei, D. Q. Zhao, Y. P. Shao, J. Z. Duan, J. F. Han, and W. S. Duan, "First principles investigation of mono-vacancy defective properties of Cr_2AlC," *Physica B : Condensed Matter*, vol. 552, pp. 178–183, 2019.

[61] C. Wang, Z. Han, R. Su, J. Gao, and L. Shi, "Effects of irradiation damage on the structure in Cr_2AlC thin film," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, Apr. 2018.

[62] X. Liu, M. Le Flem, J. Béchade, and I. Monnet, "Nanoindentation investigation of heavy ion irradiated $Ti_3(Si,Al)C_2$," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 401, no. 1, pp. 149–153, 2010.

[63] C. Wang, T. Yang, J. Xiao, S. Liu, J. Xue, J. Wang, Q. Huang, and Y. Wang, "Irradiation-induced structural transitions in Ti_2AlC," *Acta Materialia*, vol. 98, pp. 197–205, Oct. 2015.

[64] T. Yang, C. Wang, W. Liu, S. Liu, J. Xiao, Q. Huang, Y. Wang, and S. J. Zinkle, "Comparison of irradiation tolerance of two MAX phases Ti_4AlN_3 and Ti_2AlN," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 513, pp. 120–128, Jan. 2019.

[65] M. Imtyazuddin, A. H. Mir, M. A. Tunes, and V. M. Vishnyakov, "Radiation resistance and mechanical properties of magnetron-sputtered Cr_2AlC thin films," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 526, p. 151742, Dec. 2019.

[66] M. Imtyazuddin, A. H. Mir, E. Aradi, and V. Vishnyakov, "Effect of aluminium concentration on phase formation and radiation stability of Cr_2Al_xC thin film," *Nanotechnology*, vol. 31, p. 385602, jul 2020.

[67] C. Wang, H. Tu, R. Su, J. Gao, B. V. King, D. J. O'Connor, and L. Shi, "Annealing effects on the structure and hardness of helium-irradiated Cr_2AlC thin films," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 104, no. 1, pp. 593–603, 2021.

[68] B. Stelzer, X. Chen, P. Bliem, M. Hans, B. Völker, R. Sahu, C. Scheu, D. Primetzhofer, and J. M. Schneider, "Remote Tracking of Phase Changes in Cr_2AlC Thin Films by In-situ Resistivity Measurements," *Scientific Reports*, vol. 9, p. 8266, Dec. 2019.

[69] F. Zhang, X. Wang, J. B. Wierschke, and L. Wang, "Helium bubble evolution in ion irradiated Al/B4C metal metrix composite," *Scripta Materialia*, vol. 109, pp. 28–33, 2015.

[70] H. Iwakiri, K. Yasunaga, K. Morishita, and N. Yoshida, "Microstructure evolution in tungsten during low-energy helium ion irradiation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 283-287, pp. 1134–1138, 2000. 9th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials.

[71] S. Agarwal, A. Bhattacharya, P. Trocellier, and S. J. Zinkle, "Helium induced microstructure damage, nano-scale grain formation and helium retention behaviour of ZrC," *Acta Materialia*, vol. 163, pp. 14–27, 2019.

[72] R. Su, H. Zhang, L. Shi, and H. Wen, "Formation of nanostructures in Ti_2AlC induced by high-temperature helium irradiation," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 39, no. 6, pp. 1993–2002, 2019.

[73] C. Wang, T. Yang, S. Kong, J. Xiao, J. Xue, Q. Wang, C. Hu, Q. Huang, and Y. Wang, "Effects of He irradiation on Ti_3AlC_2 : Damage evolution and behavior of He bubbles," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 440, pp. 606–611, Sept. 2013.

[74] H.-H. Shen, X. Xiang, H.-B. Zhang, X.-S. Zhou, H.-X. Deng, and X.-T. Zu, "Effects of helium irradiation dose and temperature on the damage evolution of Ti_3SiC_2 ceramic," *Chinese Physics B*, vol. 28, p. 076104, jul 2019.

[75] P. Song, J. Sun, Z. Wang, M. Cui, T. Shen, Y. Li, L. Pang, Y. Zhu, Q. Huang, and J. Lü, "Irradiation resistance properties studies on helium ions irradiated MAX phase Ti_3AlC_2," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 326, pp. 332–336, May 2014.

[76] Y. Xu, X. Bai, X. Zha, Q. Huang, J. He, K. Luo, Y. Zhou, T. C. Germann, J. S. Francisco, and S. Du, "New insight into the helium-induced damage in MAX phase Ti_3AlC_2 by first-principles studies," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 143, no. 11, p. 114707, 2015.

[77] H. Zhang, R. Su, L. Shi, D. O'Connor, B. King, and E. Kisi, "The damage evolution of He irradiation on Ti_3SiC_2 as a function of annealing temperature," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 38, no. 4, pp. 1253–1264, 2018.

[78] H. Zhang, B. Yao, L. Shi, D. O'Connor, J. Huang, J. Zhang, W. Ding, and Y. Wang, "Roles of silicon-layer in Ti_3SiC_2 materials response to helium irradiation : New insights from first-principles calculation," *Acta Materialia*, vol. 97, pp. 50–57, 2015.

[79] Q. Song, P. Zhang, J. Zhuang, and X.-J. Ning, "Migrating and clustering of He atoms in Ti_3SiC_2 : First-principles calculations," *Computational Materials Science*, vol. 137, pp. 327–331, 2017.

[80] H. Zhang, R. Su, I. Szlufarska, L. Shi, and H. Wen, "Helium effects and bubbles formation in irradiated Ti_3SiC_2," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 41, no. 1, pp. 252–258, 2021.

[81] C. Wang, W. Zhang, Z. Han, and L. Shi, "Behaviors of helium in Cr_2AlC from first principles," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, pp. 5771–5780, Dec. 2018.

[82] W. Weber, "Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 166-167, pp. 98 – 106, 2000.

[83] J. F. Gibbons, "Ion implantation in semiconductors—Part II : Damage production and annealing," *Proceedings of the IEEE*, vol. 60, no. 9, pp. 1062–1096, 1972.

[84] K. Sickafus, H. Matzke, T. Hartmann, K. Yasuda, J. Valdez, P. Chodak III, M. Nastasi, and R. Verrall, "Radiation damage effects in zirconia," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 274, no. 1, pp. 66 – 77, 1999.

[85] E. Wendler, A. Kamarou, E. Alves, K. Gärtner, and W. Wesch, "Three-step amorphisation process in ion-implanted GaN at 15 K," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 206, pp. 1028 – 1032, 2003. 13th International Conference on Ion Beam Modification of Materials.

[86] J. Jagielski and L. Thomé, "Multi-step damage accumulation in irradiated crystals," *Applied Physics A*, vol. 97, pp. 147–155, 01 2011.

[87] A. Debelle, L. Thomé, D. Dompoint, A. Boulle, F. Garrido, J. Jagielski, and D. Chaussende, "Characterization and modelling of the ion-irradiation induced disorder in 6H-SiC and 3C-SiC single crystals," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43, p. 455408, oct 2010.

[88] J.-F. Barbot, M.-F. Beaufort, and A. Declémy, "Strain build-up in SiC implanted at different temperatures," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 327, pp. 59–62, May 2014.

[89] E. Oliviero, M. David, A. Fedorov, A. van Veen, M. Beaufort, and J. Barbot, "Helium implantation in silicon : the effects of implantation temperature," *Materials Science and Engineering : B*, vol. 102, no. 1, pp. 222–227, 2003. E-MRS 2002 Symposium E : Advanced Characterisation of Semiconductors.

[90] J.-F. Barbot, F. Pailloux, M.-L. David, L. Pizzagalli, E. Oliviero, and G. Lucas, "Helium implanted gallium nitride evidence of gas-filled rod-shaped cavity formation along the c-axis," *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 4, p. 043526, 2008.

[91] M.-F. Beaufort, M. Vallet, J. Nicolaï, E. Oliviero, and J.-F. Barbot, "In-situ evolution of helium bubbles in SiC under irradiation," *Journal of Applied Physics*, vol. 118, no. 20, p. 205904, 2015.

[92] T. Ouisse, E. Sarigiannidou, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, B. Doisneau, and D. Chaussende, "High temperature solution growth and characterization of Cr_2AlC single crystals," *Journal of Crystal Growth*, vol. 384, pp. 88–95, Dec. 2013.

[93] M. Souilah, A. Boulle, and A. Debelle, "*RaDMaX* : a graphical program for the determination of strain and damage profiles in irradiated crystals," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 49, pp. 311–316, Feb 2016.

[94] W. J. Bartels, J. Hornstra, and D. J. W. Lobeek, "X-ray diffraction of multilayers and superlattices," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 42, pp. 539–545, Nov 1986.

[95] A. Boulle, O. Masson, R. Guinebretière, and A. Dauger, "A new method for the determination of strain profiles in epitaxic thin films using X-ray diffraction," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 36, pp. 1424–1431, Dec 2003.

[96] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy : a textbook for materials science*. New York : Springer, 2nd ed ed., 2008.

[97] H. T. Nguyen-Truong, "Analytical formula for high-energy electron inelastic mean free path," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 41, pp. 23627–23631, 2015.

[98] L. Giannuzzi and F. Stevie, "A review of focused ion beam milling techniques for tem specimen preparation," *Micron*, vol. 30, no. 3, pp. 197–204, 1999.

[99] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino, and J. Michael, "TEM Sample Preparation and FIB-Induced Damage," *MRS Bulletin*, vol. 32, no. 5, p. 400–407, 2007.

[100] M. Schaffer, B. Schaffer, and Q. Ramasse, "Sample preparation for atomic-resolution STEM at low voltages by FIB," *Ultramicroscopy*, vol. 114, pp. 62–71, 2012.

[101] L. J. vand der PAUW, "A method of measuring the resistivity and hall coefficient of lamellae of arbitrary shape," *Philips Technical Reviez*, vol. 20, pp. 220–224, 1958.

[102] J. M. Schneider, Z. Sun, R. Mertens, F. Uestel, and R. Ahuja, "Ab initio calculations and experimental determination of the structure of Cr_2AlC," *Solid State Communications*, vol. 130, pp. 445–449, May 2004.

[103] R. Mertens, Z. Sun, D. Music, and J. Schneider, "Effect of the Composition on the Structure of Cr-Al-C Investigated by Combinatorial Thin Film Synthesis and ab Initio Calculations," *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, pp. 903–907, Nov. 2004.

[104] M. Bugnet, *Synthèse, structure électronique et comportement sous irradiation aux ions de films minces de phases MAX*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2011.

[105] C. Walter, D. Sigumonrong, T. El-Raghy, and J. Schneider, "Towards large area deposition of Cr_2AlC on steel," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 389–393, Oct. 2006.

[106] J. Li, L. Hu, F. Li, M. Li, and Y. Zhou, "Variation of microstructure and composition of the Cr_2AlC coating prepared by sputtering at 370 and 500°C," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 3838–3845, Aug. 2010.

[107] Q. Wang, A. Flores Renteria, O. Schroeter, R. Mykhaylonka, C. Leyens, W. Garkas, and M. to Baben, "Fabrication and oxidation behavior of Cr_2AlC coating on Ti6242 alloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 2343–2352, Apr. 2010.

[108] Q. Wang, R. Mykhaylonka, A. Flores Renteria, J. Zhang, C. Leyens, and K. Kim, "Improving the high-temperature oxidation resistance of a β–γ TiAl alloy by a Cr 2AlC coating," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 3793–3802, 2010.

[109] A. Abdulkadhim, M. t. Baben, T. Takahashi, V. Schnabel, M. Hans, C. Polzer, P. Polcik, and J. M. Schneider, "Crystallization kinetics of amorphous Cr_2AlC thin films," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, pp. 599–603, Nov. 2011.

[110] A. Drevin-Bazin, J. F. Barbot, M. Alkazaz, T. Cabioch, and M. F. Beaufort, "Epitaxial growth of Ti_3SiC_2 thin films with basal planes parallel or orthogonal to the surface on α-SiC," *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 2, p. 021606, 2012.

[111] J. Nicolaï, C. Furgeaud, B. Fonrose, C. Bail, and M. Beaufort, "Formation mechanisms of Ti_2AlC MAX phase on SiC-4H using magnetron sputtering and post-annealing," *Materials and Design*, vol. 144, pp. 209–213, 2018.

[112] Y. Li, G. Zhao, Y. Qian, J. Xu, and M. Li, "Deposition of Phase-pure Cr_2AlC Coating by DC Magnetron Sputtering and Post Annealing Using Cr-Al-C Targets with Controlled

Elemental Composition but Different Phase Compositions," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 34, no. 3, pp. 466–471, 2018.

[113] C. Tang, M. Steinbrück, M. Klimenkov, U. Jäntsch, H. J. Seifert, S. Ulrich, and M. Stüber, "Textured growth of polycrystalline MAX phase carbide coatings via thermal annealing of M/C/Al multilayers," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 38, no. 1, p. 013401, 2020.

[114] Y. Gan and G. V. Franks, "High Resolution AFM Images of the Single-Crystal α-Al $_2$ O $_3$ (0001) Surface in Water," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 12474–12479, June 2005.

[115] V. Osterman and H. A. Jr, "Critical Melting Points and Reference Data for Vacuum Heat Treating," *Vacuum Furnace Reference Series*, p. 42, 2010.

[116] R. Su, H. Zhang, X. Meng, L. Shi, and C. Liu, "Synthesis of Cr_2AlC thin films by reactive magnetron sputtering," *Fusion Engineering and Design*, vol. 125, pp. 562 – 566, 2017.

[117] H. Niedrig, "Physical background of electron backscattering," *Scanning*, vol. 1, no. 1, pp. 17–34, 1978.

[118] J.-C. Nappé, *Évaluation du comportement sous irradiation de Ti_3SiC_2 : Étude de l'endommagement structural et microstructural.* PhD thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2009.

[119] G. Ying, X. He, M. Li, S. Du, W. Han, and F. He, "Effect of Cr_7C_3 on the mechanical, thermal, and electrical properties of Cr_2AlC," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 8022–8027, Aug. 2011.

[120] M. Bugnet, M. Jaouen, V. Mauchamp, T. Cabioc'h, and G. Hug, "Experimental and first-principles investigation of the electronic structure anisotropy of Cr_2AlC," *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 195116, Nov 2014.

[121] C. Jaouen, J. Rivière, A. Bellara, and J. Delafond, "Ion mixing in Fe-Al, Ni-Al and Co-Al multilayered thin films," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 7-8, pp. 591–596, 1985.

[122] J. A. T. Borges da Costa, M. A. Z. Vasconcellos, S. R. Teixeira, C. Scherer, and M. N. Baibich, "In situ electrical resistivity of thin-film β-NiAl under Ar irradiation at 77 K," *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 9626–9628, May 1992.

[123] M. Magnuson and M. Mattesini, "Chemical bonding and electronic-structure in MAX phases as viewed by X-ray spectroscopy and density functional theory," *Thin Solid Films*, vol. 621, pp. 108 – 130, 2017.

[124] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, and L. Hultman, "The $M_{n+1}AX_n$ phases : Materials science and thin-film processing," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 8, pp. 1851 – 1878, 2010.

[125] C. Wang, H. Tu, R. Su, J. Gao, B. V. King, D. J. O'Connor, and L. Shi, "Annealing effects on the structure and hardness of helium-irradiated Cr_2AlC thin films," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 104, no. 1, pp. 593–603, 2021.

[126] C. Jiang, *Damage accumulation and recovery in Xe-implanted 4H-SiC*. PhD thesis, Université de Poitiers, 2018.

[127] Y. Zhang, J. Lian, C. M. Wang, W. Jiang, R. C. Ewing, and W. J. Weber, "Ion-induced damage accumulation and electron-beam-enhanced recrystallization in $SrTiO_3$," *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 094112, Sep 2005.

[128] C. Jaouen, J. Rivière, and J. Delafond, "Temperature dependence for ion-induced amorphization of NiAl," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 59-60, pp. 406–409, 1991.

[129] F. Mercier, T. Ouisse, and D. Chaussende, "Morphological instabilities induced by foreign particles and Ehrlich-Schwoebel effect during the two-dimensional growth of crystalline Ti_3SiC_2," *Physical Review B*, vol. 83, p. 075411, Feb. 2011.

[130] L. Shi, T. Ouisse, E. Sarigiannidou, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, D. Chaussende, and B. Hackens, "Synthesis of single crystals of V2AlC phase by high-temperature solution growth and slow cooling technique," *Acta Materialia*, vol. 83, pp. 304 – 309, 2015.

[131] P. Stadelmann, "Java-ems." `https://www.jems-swiss.ch/`.

[132] P. Zaumseil, U. Winter, F. Cembali, M. Servidori, and Z. Sourer, "Determination of dislocation loop size and density in ion implanted and annealed silicon by simulation of triple crystal x-ray rocking curves," *physica status solidi (a)*, vol. 100, no. 1, pp. 95–104, 1987.

[133] S. Leclerc, M. F. Beaufort, J. F. Barbot, and A. Declémy, "Strain and amorphization under light-ion implantation in SiC," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 98, p. 46001, May 2012.

[134] M. G. Grimaldi, L. Calcagno, P. Musumeci, N. Frangis, and J. Van Landuyt, "Amorphization and defect recombination in ion implanted silicon carbide," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 11, pp. 7181–7185, 1997.

[135] S. Reboh, F. Schaurich, A. Declemy, J. F. Barbot, M. F. Beaufort, N. Cherkashin, and P. F. P. Fichtner, "On the microstructure of Si coimplanted with H^+ and He^+ ions at moderate energies," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, p. 023502, July 2010.

[136] T. Yang, X. Huang, Y. Gao, C. Wang, Y. Zhang, J. Xue, S. Yan, and Y. Wang, "Damage evolution of yttria-stabilized zirconia induced by He irradiation," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 420, pp. 430–436, Jan. 2012.

[137] J. Li, L. Porter, and S. Yip, "Atomistic modeling of finite-temperature properties of crystalline β-SiC : II. Thermal conductivity and effects of point defects," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 255, no. 2, pp. 139–152, 1998.

[138] G. Velisa, A. Debelle, L. Vincent, L. Thomé, A. Declémy, and D. Pantelica, "He implantation in cubic zirconia : Deleterious effect of thermal annealing," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 402, no. 1, pp. 87–92, 2010.

[139] N. Sousbie, L. Capello, J. Eymery, F. Rieutord, and C. Lagahe, "X-ray scattering study of hydrogen implantation in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 99, no. 10, p. 103509, 2006.

[140] L. Kun, Q. Yuan, and D. Ji-Zheng, "First-principles investigation of the vacancy effect on the electronic properties in M_2AlC(M = V and Nb)," *AIP Advances*, vol. 4, no. 10, p. 107137, 2014.

[141] J. Z. Duan, J. R. Zhang, C. L. Wang, Y. Qiu, W. S. Duan, and L. Yang, "First principles investigation of point defect-related properties in Ti_2AlN," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 42014–42021, 2014.

[142] S. Leclerc, *Damage induced by helium implantation in silicon carbide.* PhD thesis, Université de Poitiers, 2007.

[143] A. Ofan, L. Zhang, O. Gaathon, S. Bakhru, H. Bakhru, Y. Zhu, D. Welch, and R. M. Osgood, "Spherical solid He nanometer bubbles in an anisotropic complex oxide," *Physical Review B*, vol. 82, Sept. 2010.

[144] D. Music, Z. Sun, R. Ahuja, and J. M. Schneider, "Electronic structure of $M_2AlC(0001)$ surfaces (M = Ti,V,Cr)," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 18, pp. 8877–8881, sep 2006.

[145] J. Wang, J. Wang, and Y. Zhou, "Stable $M_2AlC(0001)$ surfaces (M = Ti, V and Cr) by first-principles investigation," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 20, p. 225006, June 2008.

[146] H. K. Mao, R. J. Hemley, Y. Wu, A. P. Jephcoat, L. W. Finger, C. S. Zha, and W. A. Bassett, "High-pressure phase diagram and equation of state of solid helium from single-crystal x-ray diffraction to 23.3 gpa," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 60, pp. 2649–2652, Jun 1988.

[147] N. Yu, K. E. Sickafus, P. Kodali, and M. Nastasi, "In situ observation of defect growth beyond the irradiated region in yttria-stabilized zirconia induced by 400 kev xenon ion-beam at -90 and 30°c," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 244, no. 3, pp. 266–272, 1997. Radiation Materials Science in Technology Applications.

[148] K. E. Sickafus, H. Matzke, K. Yasuda, P. Chodak, III, R. A. Verrall, P. G. Lucuta, H. Andrews, A. Turos, R. Fromknecht, and N. P. Baker, "Radiation damage effects in cubic-stabilized zirconia irradiated with 72 MeV I^+ ions," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 141, no. 1, pp. 358–365, 1998.

[149] H. M. Naguib and R. Kelly, "Criteria for bombardment-induced structural changes in non-metallic solids," *Radiation Effects*, vol. 25, no. 1, pp. 1–12, 1975.

[150] L. Calcagno, P. Musumeci, F. Roccaforte, C. Bongiorno, and G. Foti, "Crystallisation mechanism of amorphous silicon carbide," *Applied Surface Science*, vol. 184, no. 1, pp. 123–127, 2001. Proceeding of the European Materials Research Soceity 2001-Symposium F "Amorphous and crystalline Silicon Carbide : material and applications".

[151] E. L. Fleischer, M. G. Norton, M. A. Zaleski, W. Hertl, C. B. Carter, and J. W. Mayer, "Microstructure of hardened and softened zirconia after xenon implantation," *Journal of Materials Research*, vol. 6, no. 9, p. 1905–1912, 1991.

[152] J. Xiao, T. Yang, C. Wang, J. Xue, and Y. Wang, "Investigations on Radiation Tolerance of $M_{n+1}AX_n$ Phases : Study of Ti_3SiC_2, Ti_3AlC_2, Cr_2AlC, Cr_2GeC, Ti_2AlC, and Ti_2AlN," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, pp. 1323–1331, Apr. 2015.

[153] L.-O. Xiao, S.-B. Li, G. Song, and W. G. Sloof, "Synthesis and thermal stability of Cr_2AlC," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 8, pp. 1497–1502, 2011.

[154] P. Eklund, M. Bugnet, V. Mauchamp, S. Dubois, C. Tromas, J. Jensen, L. Piraux, L. Gence, M. Jaouen, and T. Cabioc'h, "Epitaxial growth and electrical transport properties of Cr_2GeC thin films," *Phys. Rev. B*, vol. 84, p. 075424, Aug 2011.

[155] Z. Wang, W. Li, C. Wang, H. Wu, P. Ke, and A. Wang, "Transforming the amorphous Ti-Al-C coatings to high-purity Ti_2AlC MAX phase coatings by prolonged annealing at 550 °C," *Materials Letters*, vol. 261, p. 127160, 2020.

[156] T. Cabioch, M. Alkazaz, M.-F. Beaufort, J. Nicolai, D. Eyidi, and P. Eklund, "Ti_2AlN thin films synthesized by annealing of (Ti+Al)/AlN multilayers," *Materials Research Bulletin*, vol. 80, pp. 58–63, 2016.

[157] D. P. Sigumonrong, J. Zhang, Y. Zhou, D. Music, and J. M. Schneider, "Synthesis and elastic properties of V_2AlC thin films by magnetron sputtering from elemental targets," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 42, p. 185408, sep 2009.

[158] K. Hojou, H. Otsu, S. Furuno, N. Sasajima, and K. Izui, "In situ observation of damage evolution in TiC during hydrogen and deuterium ion irradiation at low temperatures," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 239, pp. 279–283, 1996. Proceedings of the JIM '95 Fall Annual Meeting (117th) on Lattice Defects and Radiation Induced Phenomena.

[159] L. David, S. Gomès, G. Carlot, J.-P. Roger, D. Fournier, C. Valot, and M. Raynaud, "Characterization of thermal conductivity degradation induced by heavy ion irradiation in ceramic materials," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 41, p. 035502, jan 2008.

[160] B. X. Liu and X. Y. Cheng, "A metastable cr carbide of NaCl structure formed by carbon-ion implantation into chromium films," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 4, pp. L265–L268, apr 1992.

[161] C. Grygiel, F. Moisy, M. Sall, H. Lebius, E. Balanzat, T. Madi, T. Been, D. Marie, and I. Monnet, "In-situ kinetics of modifications induced by swift heavy ions in Al_2O_3 : Colour

centre formation, structural modification and amorphization," *Acta Materialia*, vol. 140, pp. 157 – 167, 2017.

[162] J. Zhang, J. Lian, A. F. Fuentes, F. Zhang, M. Lang, F. Lu, and R. C. Ewing, "Enhanced radiation resistance of nanocrystalline pyrochlore $Gd_2(T_{0.65}Zr_{0.35})_2O_7$," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 24, p. 243110, 2009.

[163] G. Cheng, W. Xu, Y. Wang, A. Misra, and Y. Zhu, "Grain size effect on radiation tolerance of nanocrystalline Mo," *Scripta Materialia*, vol. 123, pp. 90–94, 2016.

[164] F. Wang, Q. Su, M. Nastasi, M. A. Kirk, M. Li, and B. Cui, "Evolution of irradiation defects in ti2alc ceramics during heavy ion irradiation," *Ceramics International*, vol. 44, no. 12, pp. 14686–14692, 2018.

[165] C. H. Zhang, S. E. Donnelly, V. M. Vishnyakov, and J. H. Evans, "Dose dependence of formation of nanoscale cavities in helium-implanted 4H–SiC," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 9, pp. 6017–6022, 2003.

[166] S. Leclerc, M. Beaufort, A. Declémy, and J. Barbot, "Strain-induced drift of interstitial atoms in SiC implanted with helium ions at elevated temperature," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 397, pp. 132–134, Feb. 2010.

[167] K. Ma, B. Décamps, A. Fraczkiewicz, T. Jourdan, F. Prima, and M. Loyer-Prost, "Free surface impact on radiation damage in pure nickel by in-situ self-ion irradiation : can it be avoided ?," *Acta Materialia*, vol. 212, p. 116874, 2021.

[168] P. Saidi, P. Changizian, E. Nicholson, H. K. Zhang, Y. Luo, Z. Yao, C. V. Singh, M. R. Daymond, and L. K. Béland, "Effect of He on the Order-Disorder Transition in Ni_3Al under Irradiation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 124, p. 075901, Feb 2020.

[169] C. Sun, M. N. Bachhav, Y. Wang, M. Li, and S. A. Maloy, "Helium-bubble-enhanced disordering of intermetallic phase under irradiation," *Materials Characterization*, vol. 176, p. 111094, 2021.

[170] C. Jiang, A. Declémy, M.-F. Beaufort, A. Boulle, and J.-F. Barbot, "Effect of temperature on Xe implantation-induced damage in 4H-SiC," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 1190, p. 012015, May 2019.

[171] J. J. Rehr, J. J. Kas, F. D. Vila, M. P. Prange, and K. Jorissen, "Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 5503–5513, 2010.

[172] E. Preoteasa, *Eugen A. Preoteasa, Elena Preoteasa and Ioana Suciu.. ATOMIC AND NUCLEAR SURFACE ANALYSIS METHODS : A NOVEL PERSPECTIVE FOR THE CHARACTERIZATION OF DENTAL COMPOSITES, Nova Science Publishers, Inc., NY, 2012 – ISBN 978-1-61470-208-5. www.novapublishers.com 220 p. (xiv + 206).* 06 2012.

[173] H. M. Rietveld, "The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type M_3UO_6," *Acta Crystallographica*, vol. 20, pp. 508–513, Apr 1966.

[174] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, pp. 65–71, Jun 1969.

[175] L. Lutterotti, "Material analysis using diffraction." `http://maud.radiographema.eu/`.