

N° D'ORDRE 24/2011- M/PH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

«HOUARI BOUMEDIENE»

Faculté de Physique



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : Physique

Spécialité : Sciences Nucléaires

Par : *Hazem Rafik*

Sujet

ETUDE DE L'EFFET D'IRRADIATION DES NEUTRONS ET GAMMA SUR LES PROPRIETES OPTIQUES, ELECTRIQUES ET STRUCTURALES DU TiO_2

Soutenu publiquement, le 03/03/2011, devant le jury composé de :

Mr. CHAMI Ahmed Chafik: professeur à l'USTHB	President
Mr. BELGAID Mohamed : professeur à l'USTHB	Examineur
Mr. BRADAI Djamel : professeur à l'USTHB	Examineur
Mr. IZERROUKEN Mahmoud : Maitre de Recherche au CRND	Dteur de mémoire
Mr. GUITOUM Abderrahim : Maitre de Recherche au CRNA	Invité

SOMMAIRE

Introduction.....	6
Chapitre I : Interaction neutron – matière.....	9
I.1. Le neutron.....	10
I.2. Sources de neutrons.....	11
I.2.1. Sources radioactives naturelles.....	11
I.2.1.1. Réaction (α ,n).....	11
I.2.1.2. Réaction (γ ,n).....	12
I.2.1.3. Réaction de fission.....	13
(i) Fission spontanée.....	13
(i) Fission induite.....	13
I.2.2. Accélérateurs de particules.....	14
I.2.3. Réactions nucléaires.....	15
I.2.3.1. Les réactions (p, n).....	15
I.2.3.2. Les réactions (d, n).....	16
I.2.4. Les réacteurs nucléaires.....	17
I.2.5. Sources de spallation.....	18
I.3. Classement des neutrons.....	21
I.3.1. Spectre de neutrons thermiques: $E_n < 0.55$ eV.....	22
I.3.2. Spectre de neutrons épithermiques 0.55 eV < $E_n < 100$ keV.....	22
I.3.3. Spectre de neutrons rapides $E_n > 0.5$ MeV.....	23
I.4. Interaction neutron – matière.....	23

I.4.1. Interaction des neutrons thermiques	23
I.4.1.1. Capture radiative — (n, γ)	24
I.4.1.2. Réactions nucléaires.....	24
(i) Transmutation — (n, p) , (n, α)	24
(ii) Fission.....	25
I.4.2. Interaction des neutrons rapides.....	25
I.4.2.1. Collisions élastiques.....	25
I.4.2.2. Collisions inélastiques.....	27
 Chapitre II : Propriétés générales de dioxyde de titane (TiO_2).....	31
II.1. Introduction.....	32
II.2. Structure cristalline de TiO_2	32
II.3. Structure électronique du TiO_2	34
II.4. Techniques d'élaboration.....	34
II.4.1. Description de la méthode sol-gel.....	35
II.5- Non stœchiométrie du TiO_2	36
II.6- Défauts dans les solides.....	36
II.6.1. Défauts ponctuels.....	37
II.6.1.1. Défauts ponctuels intrinsèques.....	37
(i) Lacunes.....	37
(ii) Self-interstitiel (auto-interstice).....	37
(iii) Les défauts anti sites	37
II.6.1.2. Défauts ponctuels extrinsèques.....	38
II.6.2. Les défauts natifs ponctuels dans le TiO_2	39
II.6.2.1. Nature de défauts.....	39
II.6.4. Caractérisation des défauts natifs dans le TiO_2	42

II.6.4.1.	Ti_i Titane	interstitiel
.....		42
II.6.4.2.	V_{Ti} Lacunes de Titane	42
II.6.4.3.	O_i Oxygène interstitiel	42
II.6.4.4.	V_O Lacune d'oxygène	43
II.7.	Défauts induits par irradiation aux neutrons	43
II.7.1.	Collisions élastiques	45
II.7.2.	Collisions inélastiques	45
Chapitre III : Techniques de caractérisation des films de TiO_2		47
III.1.	Diffraction des rayons X (DRX)	48
III.1.1.	Obtention des rayons X	48
III.1.2.	Interférence	49
III.1.3.	Caractérisation	50
III.1.4.	Mesure de la taille des grains	50
III.1.4.1.	Méthode de Debye Scherrer	50
III.1.4.2.	Méthode des largeurs intégrales	51
III.2.	Spectrophotométrie UV/Vis/NIR	51
III.2.1.	Reflectance diffuse	52
III.3.	Mesure de résistivité électrique, méthode des quatre pointes	54
Chapitre IV : Résultats expérimentaux et discussion		56
IV.1.	Elaboration des films de TiO_2	57
IV.2.	Irradiation	60

VI.2.1. Irradiation aux neutrons.....	60
IV.2.2. Irradiation aux rayons gamma.....	60
IV.3. Caractérisation.....	61
IV.3.1. Propriétés optiques	61
IV.3.1.1. Films irradiés aux neutrons	61
IV.3.1.2. Films irradiés aux rayons gamma	65
IV.3.2. Propriétés électriques.....	71
IV.3.2.1. Films irradiés aux neutrons	71
IV.3.2.2. films irradiés aux rayons gamma	72
IV.3.3. Propriétés structurales.....	75
IV.3.3.1. Films irradiés aux neutrons.....	75
IV.3.3.1a. Mesure de la taille des grains.....	75
IV.3.3.2. Films irradiés aux rayons gamma.....	77
Conclusion.....	80
Références.....	83

Introduction

L'oxyde de titane est un matériau qui porte un grand intérêt technologique, il est très étudié ces dernières décennies où ces applications ont connu un développement accéléré et notamment en : microélectronique, cellules solaires, réacteurs photocatalytiques, la réalisation des matrices inertes pour le stockage des déchets nucléaires.

Dans ces applications et d'autres, le TiO_2 est soumis à plusieurs types d'irradiation (neutron, proton, ion, gamma ...), donc il sera très intéressant de savoir quelle est l'effet de ces types d'irradiation sur les propriétés de ce matériau.

Plusieurs travaux ont été consacrés pour l'étude de l'endommagement causé par l'irradiation aux neutrons et aux ions lourds de TiO_2 massif.

Dans ce travail nous sommes intéressés à l'étude de l'influence d'irradiation aux neutrons et rayons gamma sur les propriétés optiques, électriques et structurales des films minces de TiO_2 élaborés par la méthode sol-gel. L'élaboration a été réalisée en collaboration avec l'Unité de Développement de la Technologie de Silicium (UDTS). La solution est d'abord préparée par la méthode sol-gel, et ensuite déposée par la technique Dip-Coating sur deux types de substrat silicium et verre. Après élaboration les échantillons ont été irradiés aux neutrons et rayons gamma à différentes fluences et doses gamma.

Les irradiations aux neutrons ont été effectuées auprès du réacteur NUR de Draria à la température ne dépassant pas les 40 °C. Les irradiations aux rayons gamma ont été réalisées en utilisant l'irradiateur gamma du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger à température ambiante. Le cobalt-60 (^{60}Co) est la source de rayonnements utilisée ayant une énergie moyenne de 1.25 MeV.

Après irradiations les échantillons ont été caractérisés par la spectrophotométrie UV-Visible, méthode des quatre pointes et la diffraction X rasante. Le premier chapitre de ce travail contient des généralités sur les neutrons et ces interactions avec la matière. Le second chapitre est consacré à l'étude des défauts ponctuels dans le TiO_2 , les défauts natifs et des défauts créés par irradiation. Le troisième chapitre est réservé à la description des différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail. Les résultats obtenus et les interprétations sont donnés dans le chapitre quatre.

Chapitre I

Interaction neutron - matière

I.1. Le neutron

Plusieurs expériences ont été réalisées entre 1930 et 1932 par plusieurs équipes de physiciens, Bothe et Frantz, Bothe et Becker en Allemagne, Webster en Angleterre, Frédéric et Irène Joliot-Curie en France, pour interpréter la production d'un rayonnement très pénétrant issu d'un bombardement des cibles d'éléments légers de lithium, bore et principalement du béryllium, par des particules alpha : ${}^4_2\text{He} + {}^9_4\text{Be} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + \text{rayonnement} + 5.65 \text{ MeV}$ en 1932, et utilisant une chambre à détente de Wilson, Chadwick montra que ce rayonnement inconnu est constitué de particules de masse égale à $1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ et de charge nulle, c'est le neutron. Les paramètres caractéristiques du neutron sont donnés dans le tableau I.1.

Aspect corpusculaire	Aspect ondulatoire
Charge 0	
Masse $1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	
Rayon $6 \cdot 10^{-16} \text{ m}$	Longueur d'onde $\lambda = h/mv$
Spin 1/2	Nombre d'onde $k = 2\pi/\lambda$
Moment $\vec{p} = m \vec{v}$	Moment $\vec{p} = \frac{h \vec{k}}{2\pi} = \hbar \vec{k}$
Energie $E = m v^2/2$	Energie $\frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

Tableau I.1 : paramètres caractéristiques du neutron dans les deux représentations.

Le neutron est instable par désintégration β^- à l'état libre, de durée de vie $\tau = 15$ mn.

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu} + 0.78 \text{ MeV} \quad \text{où } \bar{\nu} \text{ est l'antineutrino}$$

I.2. Sources de neutrons

Il existe plusieurs sources de neutrons, dans ce qui suit, nous citons les différents types de réactions produisant les neutrons.

I.2.1. Sources radioactives naturelles

I.2.1.1. Réaction (α, n)

Ce type de réaction utilise un émetteur α tel que (le radium, le polonium, le plutonium, l'américium) en contact avec le Béryllium. Ceci peut être réalisé si on fait un mélange intime d'une poudre de Béryllium et d'un émetteur α . Ces réactions sont exo énergétiques.

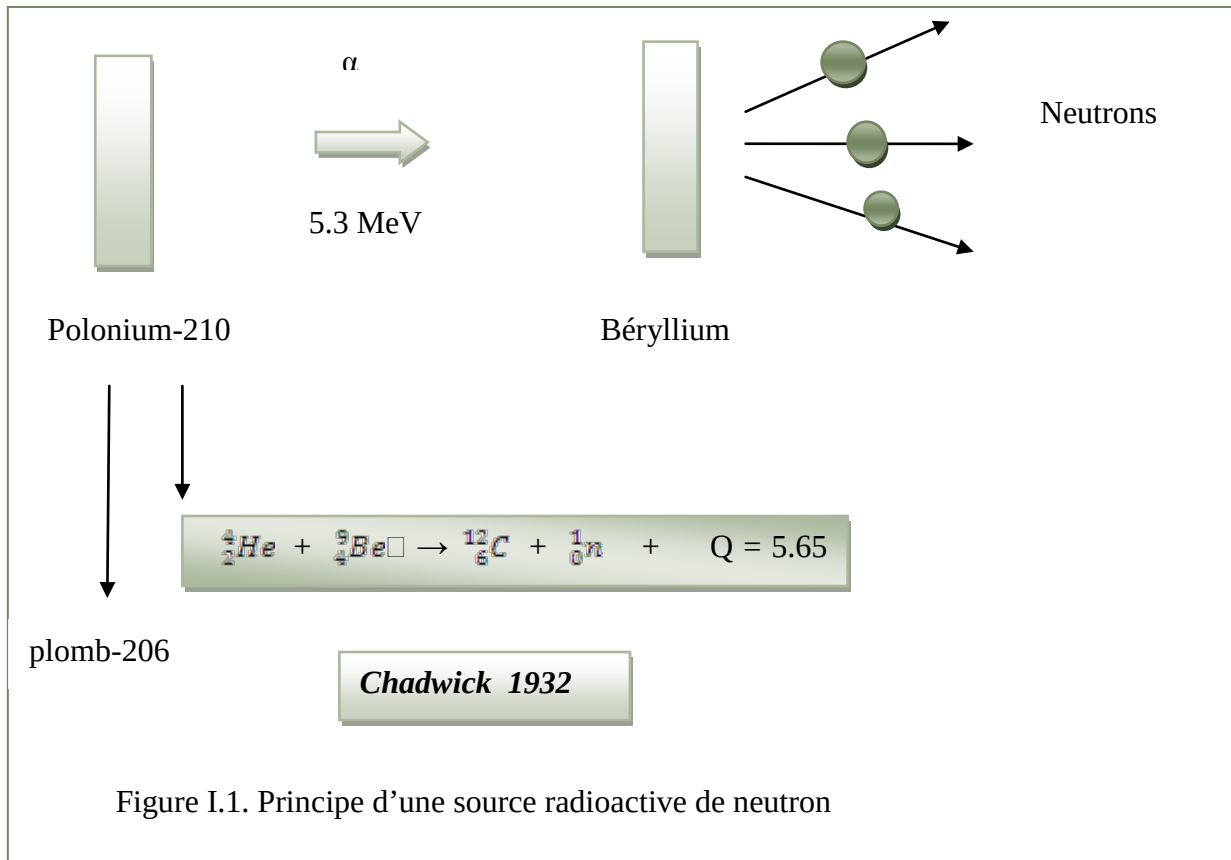
Dans certains isotopes légers, le 'dernier' neutron du noyau est faiblement lié, il est relâché lors de la décroissance radioactive du noyau composé qui s'est formé à la suite du bombardement par une particule α .

Chadwick a utilisé le polonium-210 comme émetteur α , L'énergie de la particule α émise est de 5.3 MeV et elle est produite suite à la décroissance de polonium- 210 en plomb 206. Le bombardement du béryllium par des particules α (Fig. I.1) provoque la production de neutrons par la réaction exo énergétique suivante :



On réalise ainsi, des sources de petites dimensions, portables, donnant un spectre continu entre 1 et 11 MeV environs, avec une énergie moyenne de l'ordre de 2.2 MeV. Leurs

rendement est de quelques millions de neutrons par curie et par seconde, pour l'ensemble de l'angle solide.



I.2.1.2. Réaction (γ, n)

Le bombardement d'un noyau avec un photon gamma peut libérer des neutrons appelés photo-neutrons. Ceci est réalisé si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison du dernier neutron du noyau cible. Cette énergie est de 1.67 MeV pour le ${}^9_4\text{Be}$, 2.23 MeV pour le ${}^2_1\text{H}$, c'est des réactions endoénergétiques.



Le rendement est de l'ordre de 10^4 neutrons par curie et par seconde.

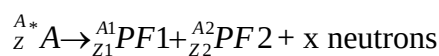
Ces sources compactes et peu coûteuses produisent des neutrons mono-énergétiques (si les photons sont mono-énergétiques), ce qui n'est pas le cas des sources (α , n) ; elles sont employées pour étalonner les détecteurs et les spectromètres de neutrons rapides.

Les réacteurs utilisant l'eau lourde comme modérateur ne nécessitent pas de sources de neutrons pour le démarrage. Ils exploitent la réaction ${}^2_1\text{H} + \gamma \rightarrow {}^1_1\text{H} + {}^1_0\text{n}$ pour déclencher la réaction en chaîne de fission.

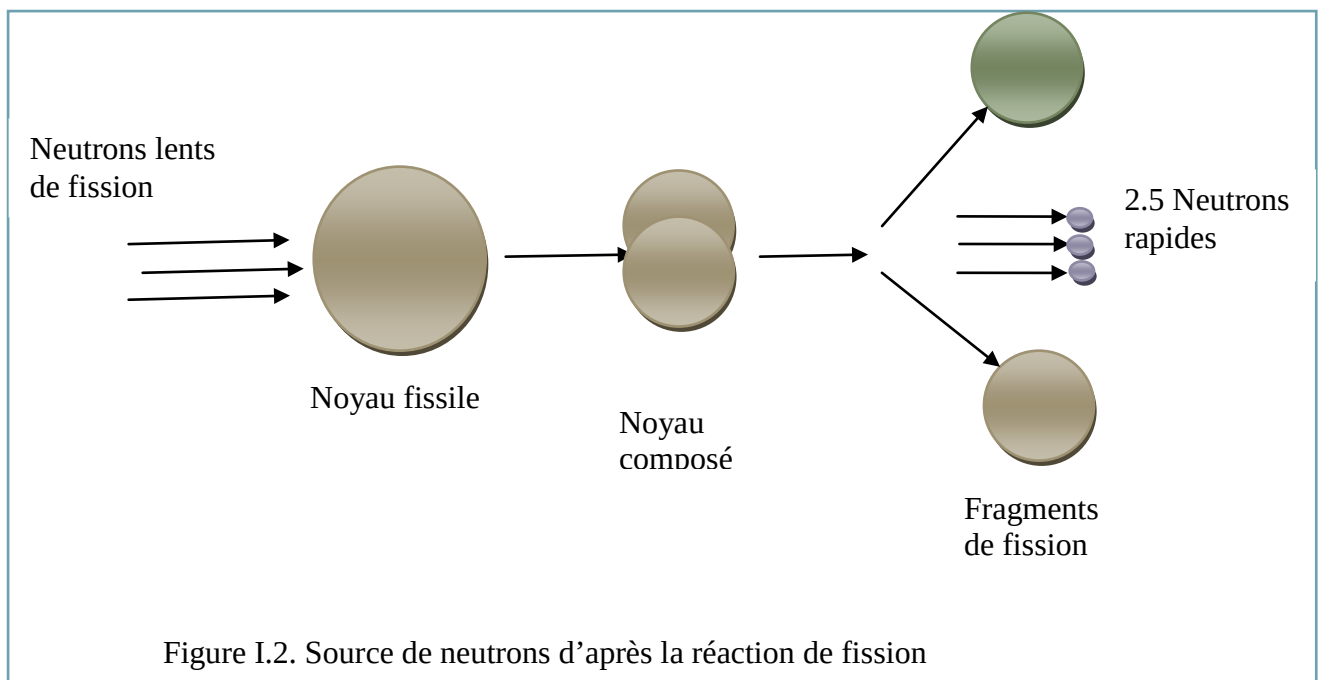
I.2.1.3. Réaction de fission

(i) Fission spontanée

Dans le cas des noyaux très lourds et qui sont à majorité artificiels, tel que le californium-252 (${}^{252}\text{Cf}$), il se peut que les forces électrostatiques entre protons soient supérieures aux forces nucléaires. Dans ce cas, le noyau se scinde en deux parties, appelées fragments de fission et émet un certain nombre de neutrons, c'est la fission spontanée.



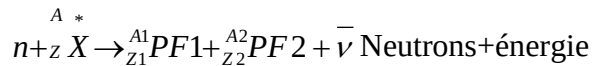
Où PF1 et PF2 sont les fragments de fission produits.



(ii) Fission induite

Le bombardement d'un noyau lourd par un neutron peut aussi conduire à une fission appelée fission induite. C'est sur ce processus que se sont fondés les réacteurs nucléaires. Dans ce cas, un atome fissile, tel que l'uranium 235 est brisé par un neutron en deux produits de fission.

Un certain nombre $\bar{\nu}$ de neutrons, appelés neutrons prompts, sont également émis. Le spectre de fission est représenté sur la figure 1.3.



Voici deux exemples de fission émettant respectivement 2 et 3 neutrons, à noter que le nombre moyen de neutrons émis est de 2.5.

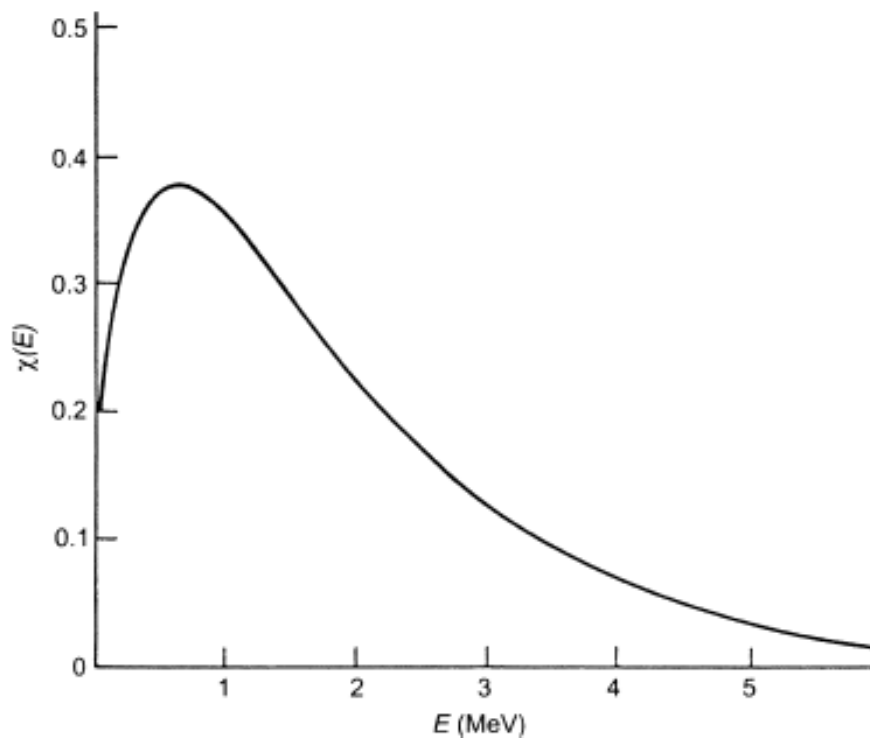


Figure I.3. Spectre de fission [DUD 76]

I.2.2. Accélérateurs de particules

Le bombardement d'une cible avec des particules chargées énergétiques, produites dans un accélérateur, peut produire des neutrons de façon continue ou par bouffée, suivant le type de

l'accélérateur. Les accélérateurs d'électrons (accélérateurs linéaires, bêtatrons) produisent des électrons très énergétiques. Lorsqu'ils sont rapidement ralentis dans des cibles d'éléments lourds, des radiations γ intenses sont émises durant le processus de décélération (bremsstrahlung ou rayonnement de freinage), l'interaction de ces radiations avec la cible produit des neutrons suivant la réaction (γ, n) ou $(\gamma, \text{fission})$ si la cible est fissile.

L'énergie des γ de bremsstrahlung est supérieure à l'énergie de liaison du « dernier » neutron dans la cible. On peut facilement produire des sources de neutrons de 10^{13} neutron/s durant des courtes impulsions ($\leq 5\mu\text{s}$) [CAR 03]. L'intensité de cette source est adaptée à des mesures spécialisées de diffusion des neutrons comme cela se faisait avec le Linac à Harwell et avec la source LISONE du cyclotron de Frascati, USA.

I.2.3. Réactions nucléaires

Le principe de production des neutrons par un accélérateur est schématisé sur la figure I.4

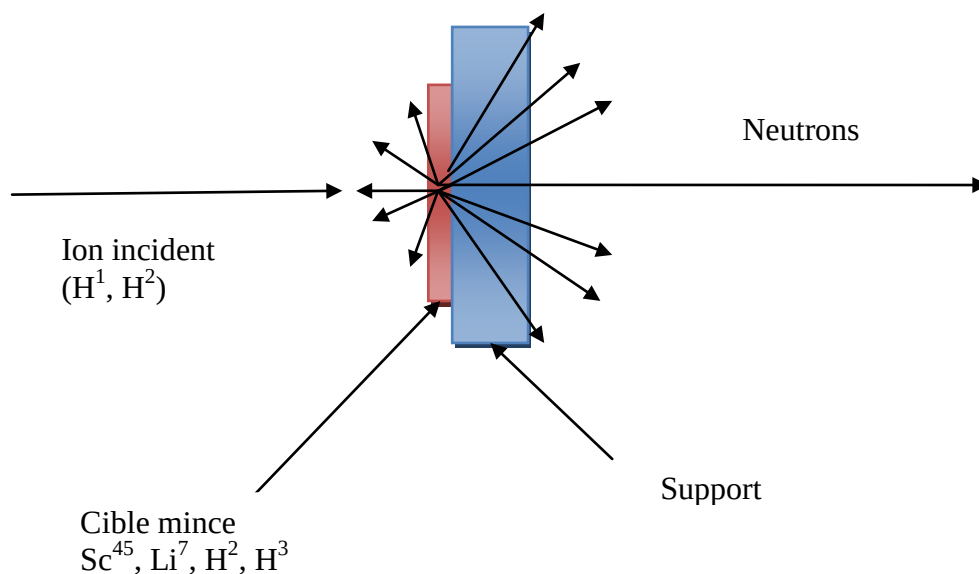


Figure I.4. Production des neutrons dans un accélérateur.

L'interaction entre les ions incidents issus de l'accélérateur et les noyaux des atomes de la cible produisent (par interaction nucléaire) des neutrons qui sont émis dans toutes les directions, la gamme de ces réactions nucléaires est très vaste, se que nous allons citer est de faible aperçu.

I.2.3.1. Les réactions (p, n)

Comme indiqué dans le tableau I.2, ces réactions sont endoénergétiques ; elles nécessitent des projectiles assez fortement accélérés, On peut citer les réactions suivantes :



Les deux réactions (3) et (4) présentent un seuil à 1.9 MeV et 1.017 MeV respectivement.

Le rendement de ces réactions pour une cible épaisse est de 10 neutrons par micro coulomb par stéradian [BLA 73]. Ces réactions permettent d'obtenir des neutrons monocinétiques.

I.2.3.2. Les réactions (d, n)

Ces réactions sont exo énergétiques, sauf ${}^{12}_6\text{C} (d, n) {}^{13}_7\text{N}$ qui est endoénergétique, voir tableau

I.2. La réaction ${}^2_1\text{H} (d, n) {}^3_2\text{He}$ donne des neutrons de 3 MeV, pour un faisceau de deutérons accéléré à 200 keV, produit environ 10^8 neutrons par seconde pour l'angle solide [BLA 73].

Réaction	Q (MeV)	Energie minimale de la particule incidente(MeV)
${}^2_1\text{H} (p, n) {}^2_1\text{H}$	-2.225	3.339
${}^3_1\text{H} (p, n) {}^3_2\text{He}$	-0.764	1.109
${}^7_3\text{Li} (p, n) {}^7_4\text{Be}$	-1.646	1.9
${}^{11}_5\text{B} (p, n) {}^{11}_6\text{C}$	-2.762	3.015
${}^{12}_6\text{C} (p, n) {}^{12}_7\text{N}$	-18.5	20.0
${}^{19}_9\text{F} (p, n) {}^{19}_{10}\text{Ne}$	-3.97	4.18
${}^2_1\text{H} (d, n) {}^3_2\text{He}$	+3.27	0
${}^3_1\text{H} (d, n) {}^4_2\text{He}$	+17.6	0
${}^{12}_6\text{C} (d, n) {}^{13}_7\text{N}$	-0.280	0.328
${}^{14}_7\text{N} (d, n) {}^{15}_8\text{O}$	+5.1	0
${}^7_3\text{Li} (d, n) {}^8_4\text{Be}$	+15.0	0

${}^9_4\text{Be} (d, n){}^{10}_5\text{B}$	+3.79	0
---	-------	---

Tableau I.2. Sources de neutrons utilisant la réaction de type (d, n) et (p, n).

I.2.4. Les réacteurs nucléaires

Les réacteurs nucléaires constituent des sources extrêmement intenses de neutrons, ils fournissent des neutrons provenant de la réaction de fission dans le cœur. Ces neutrons ont une distribution maxwellienne en énergie cinétique avec un maximum autour de 1 à 2 MeV. Un modérateur formé de noyaux de faible masse tel que le graphite ou l'eau, pour ralentir les neutrons rapides dans le réacteur pour entretenir la réaction en chaîne. Le spectre en énergie des neutrons dans un réacteur à fission est continu, il est représenté sur la figure I.5.

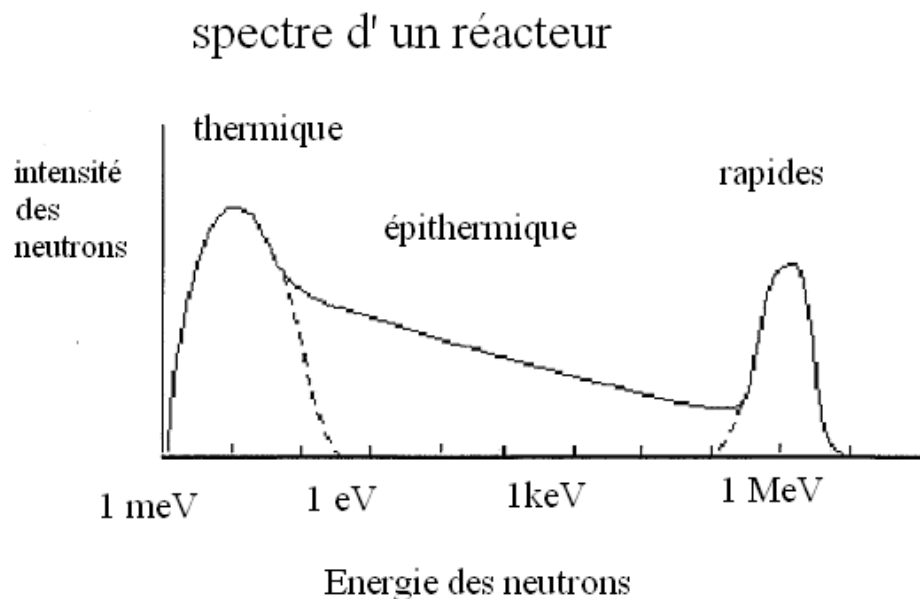


Figure I.5 : Spectre d'énergie d'un réacteur [CAR 03]

Les éléments principaux de la structure d'un réacteur sont :

- a) Le combustible, ou matériau fissile sous forme de métal, alliage, oxyde.
- b) Les barres de contrôle et de sécurité (Cadmium, Bore, Indium).
- c) Le fluide caloporteur, apportant à l'échangeur la chaleur produite dans le combustible.

d) Le ralentisseur (ou modérateur), dans les réacteurs à neutrons thermiques. L'eau n'est utilisable que lorsque l'uranium est enrichi en $^{235}_{92}\text{U}$.

Le fluide caloporteur et le ralentisseur définissent la filière à laquelle appartient le réacteur.

La figure I.6 montre la cage centrale d'irradiation entourée des éléments combustibles du réacteur NUR, Draria. Le modérateur est de l'eau légère H_2O .

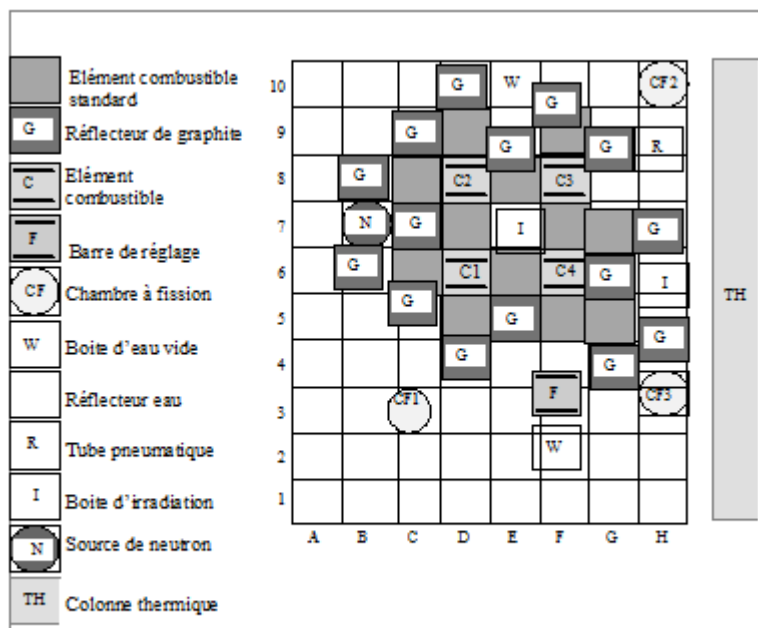


Figure I.6 Coupe transversale du cœur du réacteur NUR montrant la cage centrale d'irradiation (I)

I.2.5. Sources de spallation

Le processus de spallation (Fig. I.7) est une réaction nucléaire commune qui se produit lorsque des particules de haute énergie bombardent des noyaux lourds.

Pour produire ce type de réaction, il faut que l'énergie de la particule incidente soit largement supérieure à une énergie seuil, il s'agit d'une réaction séquentielle comportant l'incorporation de la particule incidente, qui peut être un proton, par le noyau cible, ce processus est accompagné par une cascade d'interactions intranucléaires entre nucléons où des neutrons de

forte énergie sont éjectés, suivis d'un processus d'évaporation des neutrons de faible énergie produits par une désexcitation des noyaux résiduels

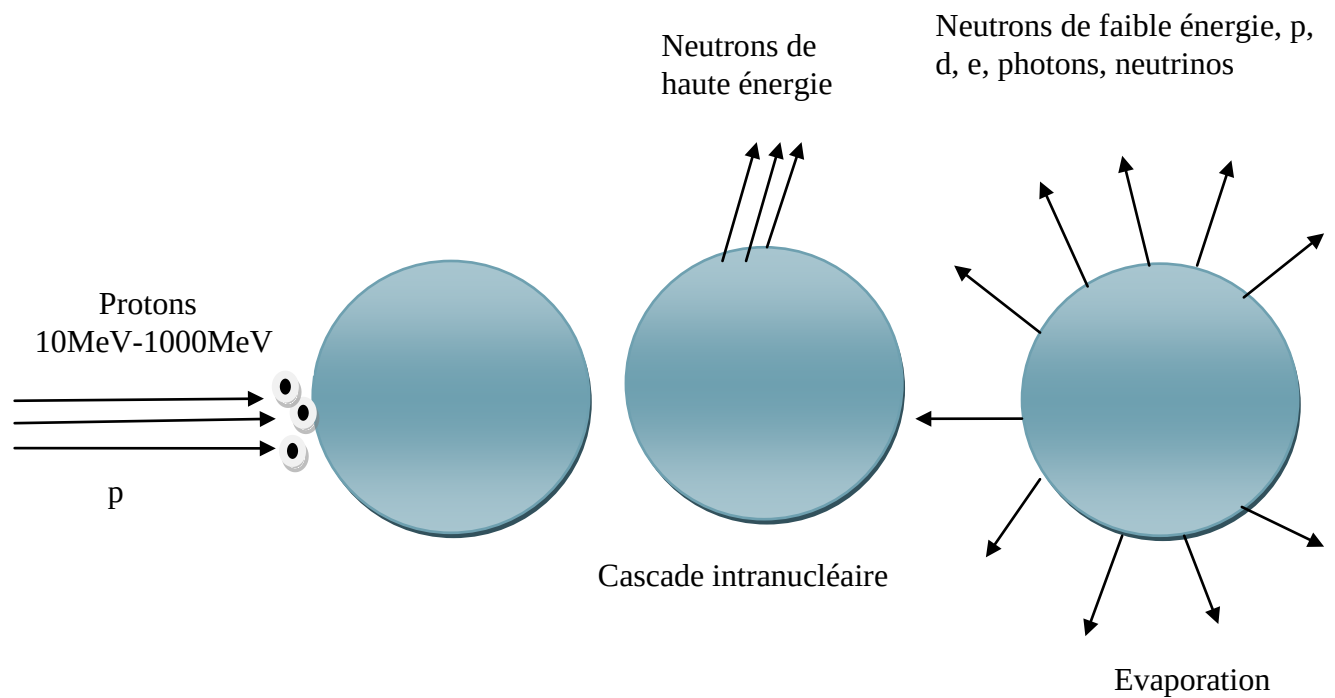


Figure I.7. Source de neutrons de spallation

La figure I.8 montre un exemple d'une source de spallation obtenue par des protons de 800 MeV sur une cible de plomb et d'uranium-238. [CAR 03]. Dans une réaction de spallation on peut produire typiquement 30 neutrons par particule incidente, l'énergie libérée par neutron produit est d'environ 55 MeV, pour augmenter l'intensité de la source de neutrons on utilise une cible fissile.

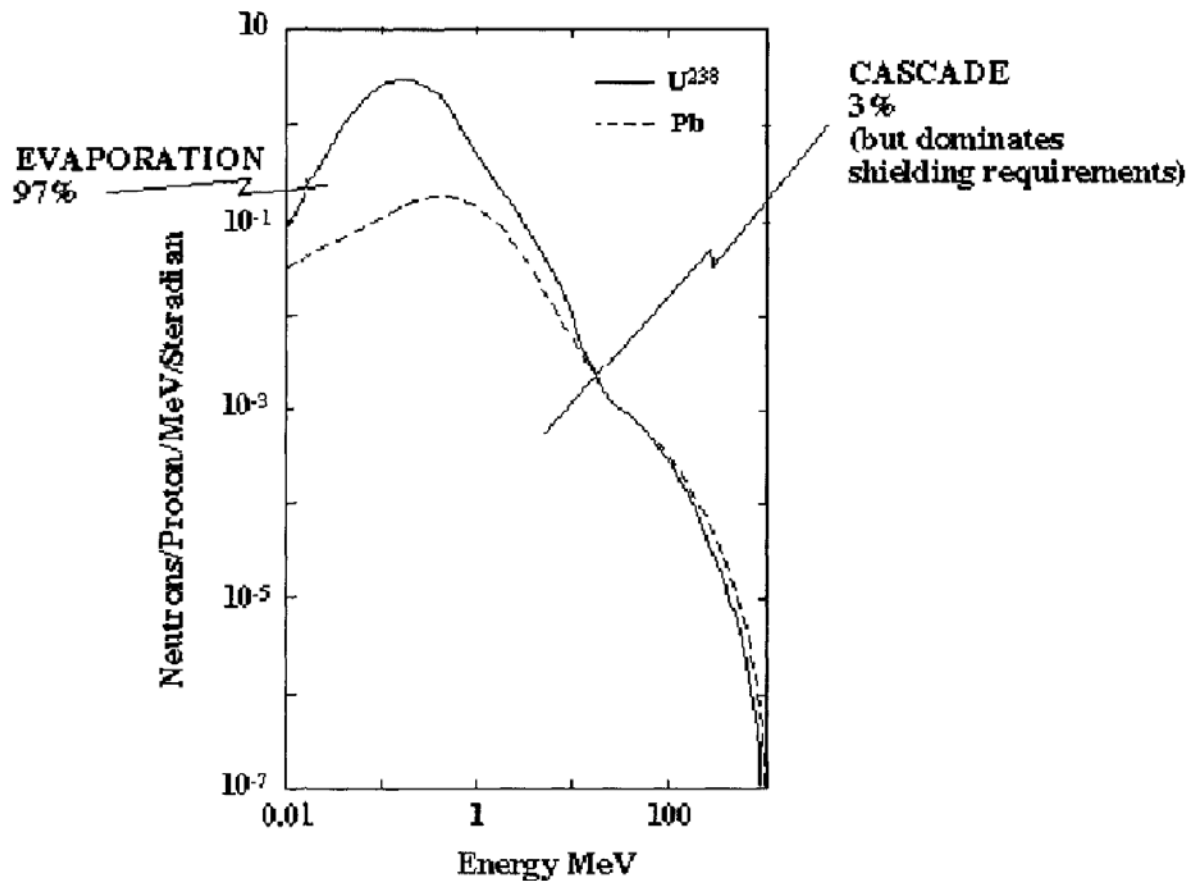


Figure I.8. Spectre source d'une réaction de spallation induite par des protons de 800MeV sur une cible de plomb et d'uranium-238. [CAR 03].

Les laboratoires ayant des sources de spallations utilisant des accélérateurs de protons de haute énergie sont :

- Des accélérateurs linéaires tels que LAMPF à Los Alamos à l'USA qui sont des accélérateurs à courant élevé.
- Des cyclotrons tels que SINQ en Suisse, ils produisent un faisceau continu de neutrons via le processus de spallation.
- Des synchrotrons tels qu'ISIS au Royaume Uni.
- La spallation « Neutron Source » (source neutronique par spallation SNS) construit au laboratoire nationale d'Oak Ridge aux USA est basée sur ce principe (voir figure I.9).

Elle a été inscrite en 2007 dans le livre de Guinness des records comme la plus forte source de neutrons réalisés à ce jour.

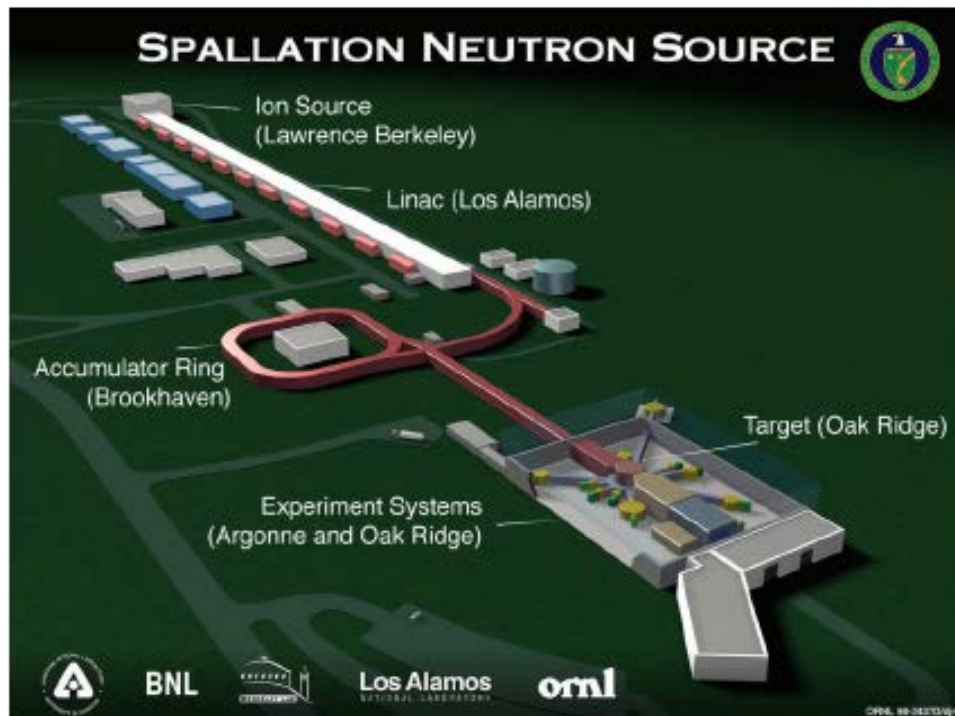


Figure I.9. Source de spallation du laboratoire Oak Ridge, Los Alamos, USA

I.3. Classement des neutrons

Les neutrons issus des sources citées précédemment présentent un spectre en énergie très large variant de thermique jusqu'à environ 100 MeV. Pour cela on peut distinguer plusieurs gammes en énergie des neutrons selon leurs types d'interaction.

Dans le cas particulier d'un réacteur nucléaire utilisant U-235, les neutrons issus de la fission présentent un spectre en énergie allant de thermiques (0.025 eV) jusqu'à 10 MeV. L'énergie moyenne est de l'ordre de 2 MeV.

Ainsi, dans un réacteur nucléaire le spectre en énergie des neutrons peut être divisé en trois parties comme le montre la figure I.5. [IAEA 73].

- * Spectre de neutrons thermiques
- * Spectre de neutrons épithermiques
- * Spectre de neutrons rapides

I.3.1.Spectre de neutrons thermiques: $E_n < 0.55 \text{ eV}$

Le spectre thermique est séparé du spectre des neutrons du réacteur en utilisant une couche de cadmium. Le choix du cadmium est dû à la section efficace d'absorption très élevée pour les neutrons de basses énergies. Elle est supérieure à 2000 barns pour les neutrons thermiques (0.025 eV) puis elle décroît rapidement au fur et à mesure que l'énergie augmente. Elle est de l'ordre de 5 barns pour les neutrons d'énergies supérieures à 2 eV [DUD 76]. Ainsi, une couche de cadmium de 1mm d'épaisseur suffit pour absorber tous les neutrons d'énergies inférieures à $E_{Cd} = 0.55 \text{ eV}$. Elle est appelée: cut-off du cadmium (énergie de coupure).

Les neutrons rapides produits par la fission sont ralentis suite à de multiples collisions avec les noyaux du modérateur. Après ralentissement, les neutrons deviennent thermiques (c.à.d en équilibre thermique avec le modérateur).

I.3.2. Spectre de neutrons épithermiques $0.55 \text{ eV} < E_n < 100 \text{ keV}$

Après la fission, les neutrons subissent plusieurs collisions avec les noyaux du modérateur avant d'être thermalisés. Au cours du ralentissement, les neutrons ayant l'énergie comprise dans la gamme ($E_{Cd} = 0.55 \text{ eV} - 0.1 \text{ MeV}$) constituent le spectre épithermique [SLO 84]. La théorie qui traite ce processus est très compliquée. Néanmoins, la forme générale du spectre épithermique a été trouvée inversement proportionnelle à l'énergie comme le montre l'équation (I.1)

$$\varphi_{ep}(E) = \frac{\Phi_e}{E} \quad (I.1)$$

avec : $\Phi_e = \frac{q_0}{\zeta N \sigma_S}$

ou

q_0 : Intensité de la source ($\text{n.cm}^3.\text{s}$)

$\xi = \ln E / E$: La perte moyenne d'énergie logarithmique par collision

N : Nombre de noyaux du modérateur /cm³

σ_S : Section efficace de diffusion élastique

Par ailleurs, au cours du ralentissement, en plus des réactions de diffusions élastiques, des réactions de diffusions inélastiques d'absorptions et d'absorptions résonantes, sont également produites à cause de la présence des éléments de structure du réacteur tel que les barres de contrôle, les éléments métalliques et du modérateur lui même. Ainsi selon la configuration du réacteur, le spectre du flux épithermique est dévié de la loi en $1/E$ et il est réellement représenté par l'équation (I.2)

$$\varphi_{ep}(E) = \frac{\Phi_e}{E^{1+\alpha}} \quad (I.2)$$

où le paramètre alpha mesure la déviation de la loi en $1/E$.

Différentes approches théoriques et expérimentales ont été proposées pour le calcul de la valeur de alpha. [COR 79], [AHM 82], [MOE 79], [COR 81].

I.3.3. Spectre de neutrons rapides $E_n > 0.5$ MeV

Le spectre des neutrons rapides peut être considéré comme le spectre de fission. Plusieurs relations empiriques sont obtenues par l'ajustement des résultats expérimentaux

I.4. Interaction neutron – matière

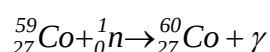
L'interaction des neutrons avec la matière a plusieurs applications pratiques importantes, particulièrement dans les réacteurs. Le ralentissement des neutrons dans la matière dépend de son énergie. Nous pouvons distinguer plusieurs types d'interactions selon l'énergie des neutrons.

I.4.1. Interaction des neutrons thermiques

Les processus d'interaction dominants pour les neutrons thermiques sont :

I.4.1.1. Capture radiative — (n,γ)

C'est la réaction nucléaire la plus probable. Le noyau composé ainsi formé émet un photon gamma. En d'autres termes, le noyau produit est un isotope du noyau cible. Son nombre de masse augmente de 1. Dans le cas où le noyau père se trouve près de la limite de stabilité, le noyau produit peut être radioactif. Ce qui permet de produire des sources intenses de radionucléides artificiels dans les réacteurs nucléaires. Un exemple d'une capture radiative est la capture d'un neutron par l'isotope stable du cobalt 59 produit le cobalt 60 très radioactif.



La durée de vie du cobalt-60 est assez longue (5.27 ans), il se désintègre en émettant deux rayons gamma d'énergie 1.17 et 1.32 MeV. Donc des rayons gamma très pénétrants, ce qui en fait un danger grave dans les substances corrodées ayant subi une activation radioactive. Toutefois, plusieurs noyaux produits par la capture radiative sont radioactifs et émettent des bêtas et des gammas.

I.4.1.2. Réactions nucléaires

Un neutron thermique, en plus des réactions de captures radiatives, peut également être capturé par un noyau et conduit à l'émission des particules chargées légères (proton, alpha). Ce processus est appelé réaction nucléaire. Dans ce qui suit nous donnons quelques exemples.

(i) Transmutation — (n, p), (n, α)

La transmutation est la transformation d'un élément en un autre, par réaction nucléaire. Un noyau peut absorber un neutron pour former un noyau composé qui se désexcitera en émettant une particule chargée : un proton ou une particule alpha. Un noyau différent est produit par cette réaction nommée transmutation. Le tableau I.3 résume quelques réactions. Par ailleurs, il faut noter que la détection des neutrons thermiques se base essentiellement sur ces réactions.

réaction	Q (MeV)	Section efficace pour les neutrons thermiques (barns)
${}^3_2\text{He}(n, p){}^3_1\text{H}$	0.7637	5060±200
${}^{14}_7\text{N}(n, p){}^{14}_6\text{C}$	0.626	1.76±0.05
${}^{35}_{17}\text{Cl}(n, p){}^{35}_{16}\text{S}$	0.62	≈0.03
${}^6_3\text{Li}(n, \alpha){}^3_1\text{H}$	4.785	910±100
${}^{10}_5\text{B}(n, \alpha){}^7_3\text{Li}$	2.791	3770±110

Tableau I.3. réaction (n,p) et (n,α) exo énergétiques [BLA 73]

(ii) Fission

Un noyau lourd fissile tel que l'U-235, Pu-239, peut également absorber un neutron thermique pour fissionner en plusieurs fragments. Les fragments de fission produits sont radioactifs par conséquent ils émettent des rayons gamma et d'autres particules légères (neutrons, alpha,..) en plus de leurs énergies cinétiques très élevées (> 100 MeV).

I.4.2. Interaction des neutrons rapides

Les neutrons rapides interagissent, parmi d'autre, par le biais des collisions élastiques et inélastiques.

I.4.2.1. collisions élastiques

La diffusion élastique d'un neutron par un noyau, peut avoir lieu par la formation d'un noyau composé, suivi par l'émission du neutron qui laisse le noyau composé à son état fondamental (figure I.10), l'énergie cinétique du système (neutron, noyau) est conservée. Le neutron peut interagir de façon directe avec le noyau sans formation du noyau composé, ce phénomène est connu sous le nom de diffusion potentielle. Une interférence quantique apparaît entre la diffusion résonante et la diffusion potentielle.

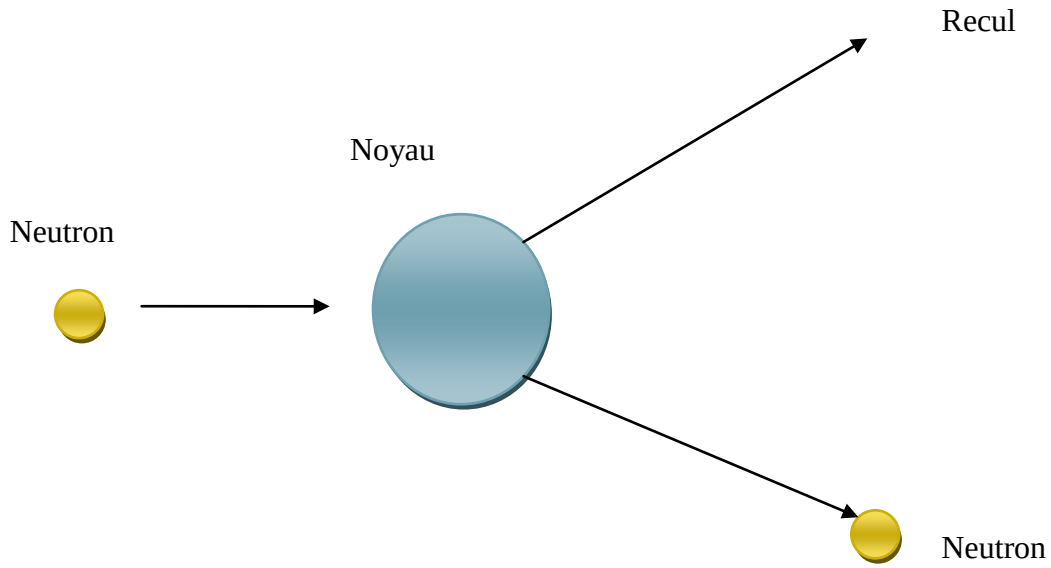


Figure I.10. Processus de diffusion élastique d'un neutron par un noyau

Pour l'onde S, la formule (I.3) de Breit-wigner donnant la section efficace de diffusion, en incluant la diffusion potentielle et la diffusion d'interférence :

$$\sigma_s(E_c) = \pi \hat{\lambda}^2 g_J \frac{\Gamma_n^2}{(E_c - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} + 2\sqrt{\pi \hat{\lambda}^2 g_J^2 \sigma_p} \frac{\Gamma_n(E_c - E_0)}{(E_c - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} + \sigma_p \quad (I.3)$$

$\frac{\Gamma_n}{\Gamma}$ La probabilité de décroissance du noyau composé par l'émission du neutron.

E_c L'énergie cinétique de neutron, E_0 énergie de la résonance.

$R = 1.25 \times 10^{-13} \times A^{\frac{1}{3}} \text{ cm}$ le rayon nucléaire.

g_J Facteur statistique qui tient en compte la conservation du moment angulaire.

$\hat{\lambda}$ est la longueur d'onde réduite du neutron.

La figure I.11, montre un exemple de variation de la section efficace de diffusion élastique de la réaction $O(n, n)O$ en fonction de l'énergie des neutrons.

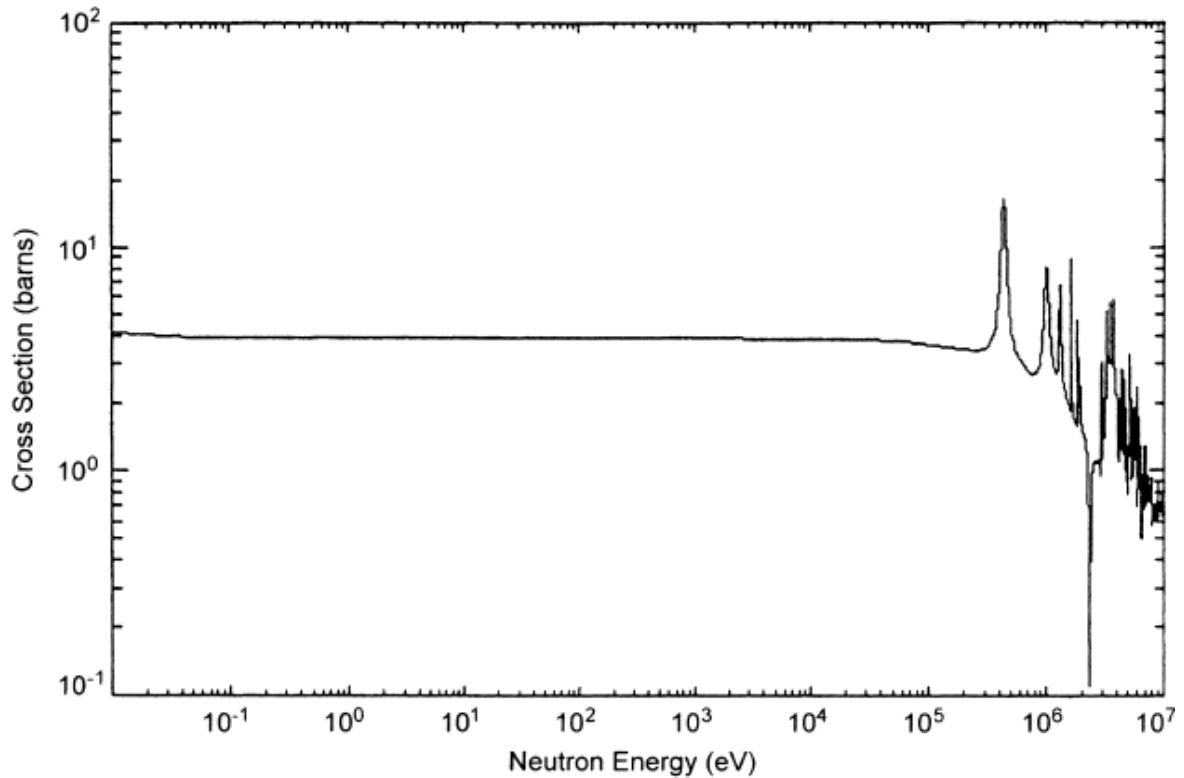


Figure I.11. Section efficace de la diffusion élastique des neutrons par $^{16}_8\text{O}$ d'après (<http://www.nndc.bnl.gov/>.)

Lorsqu'un neutron heurte un noyau lourd, il rebondit en ayant perdu que peu de vitesse et communique très peu d'énergie. Le ralentissement des neutrons rapides est plus efficace lorsque les noyaux cible ont une masse proche de celle du neutron (eau, paraffine), d'ailleurs le choix du modérateur utilisé dans les réacteurs est basé sur ce principe.

I.4.2.2. collisions inélastiques

Lors d'une collision d'un neutron avec un noyau, le neutron peut être capturé. Ce noyau composé va émettre ensuite un nouveau neutron moins énergétique (avec une énergie plus faible que celle qui correspondrait à une diffusion élastique), le noyau résiduel sera dans un état excité, il se désexcitera en émettant un ou plusieurs photons gamma qui emportera la différence d'énergie. Cette interaction est la diffusion inélastique (voir figure I.12).

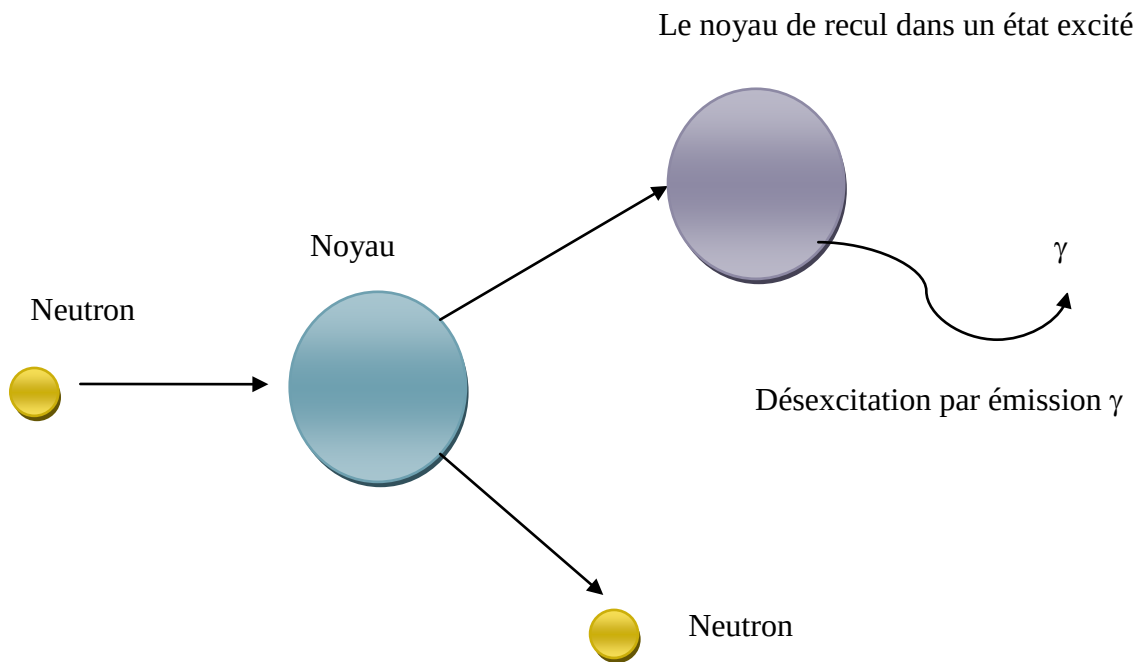


Figure I.12. Processus de diffusion inélastique d'un neutron par un noyau

Si l'énergie du neutron incident est supérieure à celle du niveau excité le plus bas (0.5 à 5 MeV pour des noyaux légers), la diffusion inélastique peut avoir lieu. La formule (I.4) de Breit-Wigner donnant la section efficace (onde S) :

$$\sigma_r(n, n') = \pi \bar{\lambda}_r^2 \frac{\Gamma_n \Gamma_{n'}}{(E - E_r)^2 + \left(\frac{\Gamma^2}{4}\right)} \quad (\text{I.4})$$

En outre, en plus des réactions élastiques et inélastiques, des réactions nucléaires à seuil peuvent avoir lieu. Nous avons donné dans le tableau I.4 quelques exemples de ces réactions. Ces types de réactions sont également utilisés pour mesurer le flux des neutrons rapides.

réaction	Période du noyau produit	Seuil (MeV)	Seuil+hauteur de la barrière de potentiel (MeV)
$^{31}_{15}\text{P}(n, p)^{31}_{14}\text{S}$	2.7 heure	0.97	5.3
$^{32}_{16}\text{S}(n, p)^{32}_{15}\text{P}$	14.3 jours	0.96	5.6
$^{27}_{13}\text{Al}(n, p)^{27}_{12}\text{Mg}$	10 mn	1.96	5.9
$^{28}_{14}\text{Si}(n, p)^{28}_{13}\text{Al}$	2.3 mn	2.7	6.9
$^{56}_{26}\text{Fe}(n, p)^{56}_{25}\text{Mn}$	2.6 heure	3.0	9.4
$^{31}_{15}\text{P}(n, \alpha)^{28}_{13}\text{Al}$	2.3 minutes	0.91	9.8
$^{27}_{13}\text{Al}(n, \alpha)^{24}_{11}\text{Na}$	14.9 heures	2.44	10.9

Tableau I.4. réaction (n, p) et (n, α) endoénergétiques [BLA 73].

Dans le cas des neutrons encore plus rapides, d'autres types de réaction tels que (n, 2n) peuvent avoir lieu (voir tableau I.5). L'énergie seuil de ces réactions est égale à l'énergie de liaison du neutron dans le noyau cible, elle est comprise entre 1.67 MeV pour ^9_4Be et 20 MeV pour $^{12}_6\text{C}$. Dans tous les cas, l'interaction des neutrons avec la matière engendre une émission de différents types de radiations (ions lourds, proton, alpha, électrons, et rayons gamma). Ces radiations ont des énergies suffisantes pour produire plusieurs ionisations, excitations et une cascade des déplacements dans un matériau. Par conséquent, des dommages considérables peuvent avoir lieu après irradiations dans un réacteur conduisant aux changements des propriétés optiques, électriques et structurales....

Nature de la cible	Seuil (MeV)	Noyau produit	Période du noyau produit
2_1H	3.34	1_1H	Stable
3_1H	8.33	2_1H	Stable
${}^{12}_6C$	20.3	${}^{11}_6C$	20.35 mn β^+ , CE
${}^{14}_7N$	11.3	${}^{13}_7N$	9.96 mn β^+ , CE
${}^{16}_8O$	17.3	${}^{15}_8O$	1.97 minutes β^+
${}^{50}_{24}Cr$	13.7	${}^{49}_{24}Cr$	41.9 mn β^+ , CE
${}^{52}_{24}Cr$	12.0	${}^{51}_{24}Cr$	25 jours (capture K)
${}^{53}_{24}Cr$	7.9	${}^{52}_{24}Cr$	Stable
${}^{75}_{33}As$	10.4	${}^{74}_{33}As$	17.5 jours (β^+ β^+ k)
${}^{121}_{51}Sb$	9.3	${}^{120}_{51}Sb$	17 minutes β^+
${}^{232}_{90}Th$	6.4	${}^{231}_{90}Th$	26 heures β^-
${}^{238}_{92}U$	6.0	${}^{237}_{92}U$	6.8 jours β^-

Tableau 1.5. Quelques réactions (n, 2n) [BLA 73]

Chapitre II

Propriétés générales de dioxyde de titane (TiO₂)

II.1. Introduction

Le TiO_2 est un oxyde binaire très intéressant. Il présente des propriétés optiques et électriques très importantes [KAN 00, ZAL 06, BUL 80]. Il est utilisé dans plusieurs applications :

- Détection des particules [Zhu 98, Kac 99, Ars 05],
- Matrices de stockage des déchets nucléaires [HOB 96],
- Photo catalyseur dans les cellules solaires pour la production d'énergie électrique et la production d'hydrogène [FUJ 72, GRA 01, ZNA 01, GUN 07],

Concernant la dernière application (cellule solaire), le TiO_2 est utilisé comme couche antireflet, il doit être transparent et diélectrique. Alors il est nécessaire de connaître l'influence des différentes radiations (particules chargées, gamma, neutron, ...) sur les propriétés optiques et électriques de ce matériau.

Ce chapitre est consacré essentiellement à décrire les différentes caractéristiques ainsi que les divers types de défauts natifs ou créés par irradiation dans le TiO_2 .

II.2. Structure cristalline de TiO_2 :

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes dont les trois principales sont l'anatase, le rutile et la brookite. La brookite est la phase la moins étudiée à cause de sa structure complexe et les difficultés rencontrées au cours de son élaboration. L'anatase et le rutile sont les phases les plus étudiées, vu leur intérêt technologique. Ces deux phases sont tétragonales. Dans les deux structures, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de titane. Dans le rutile, les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti^{+4} occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO_6 s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile [AND 66] et 1,93 Å dans l'anatase [CRO 55]. La phase rutile est toujours formée à hautes températures, tandis que

l'anatase est formée à températures plus basses. A des températures élevées ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) l'anatase se transforme en rutile [KAN 03]. Les structures cristallographiques des trois phases de TiO_2 ; anatase, rutile et brookite sont représentées sur la figure II.1. Les données cristallographiques de ces trois phases sont reportées dans le tableau II.1.

Nom	Dioxyde de titane, oxyde de titane, Titania		
Formule chimique	TiO_2		
Masse molaire	79.890		
Apparence	Solide blanc		
Phase cristalline	Rutile	anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
$a(\text{\AA})$	4.58	3.78	9.18
$b(\text{\AA})$	-	-	5.44
$c(\text{\AA})$	2.95	9.51	5.14
densité	4.27	3.89	4.12
Volume d'espace par unité $\text{TiO}_2(\text{\AA})^3$	31.0	34.10	32.20

Tableau II.1. Données cristallographiques des phases anatase, rutile et brookite du TiO_2 [DIE 03]

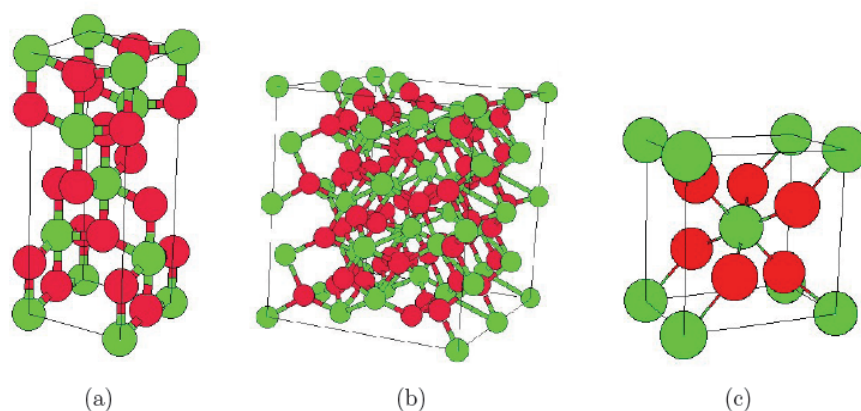


Figure II.1. Structures cristallographiques de TiO_2 : (a) anatase, (b) brookite, (c) rutile. En clair Ti^{4+} et en foncé O^{2-} .

II.3. Structure électronique du TiO_2

La conductivité intrinsèque et de nombreuses propriétés des semi-conducteurs dépendent fortement de la largeur de leur bande interdite (gap). Le TiO_2 est connu comme étant un semi-conducteur de transition directe. Par ailleurs, il existe certains travaux qui montrent que le TiO_2 est de transition indirect [ZHO 02]. La structure de bande directe et indirecte est schématisée sur la figure II.2. Dans le cas d'un gap direct, le maximum absolu de la bande de valence correspond au même vecteur d'onde que le minimum absolu de la bande de conduction. Alors que dans le cas d'un gap indirect le maximum de la bande de conduction est décalé d'un vecteur d'onde q .

Le gap E_g est de 3,30 eV (376 nm) pour l'anatase et 3,06 eV (405 nm) pour le rutile [ZAL 06]. Néanmoins, il faut signaler que les processus et les conditions de traitement sous les quelles les couches minces sont élaborées influent sur leurs morphologie, dimensions cristallines et propriétés optiques [SRE 07].

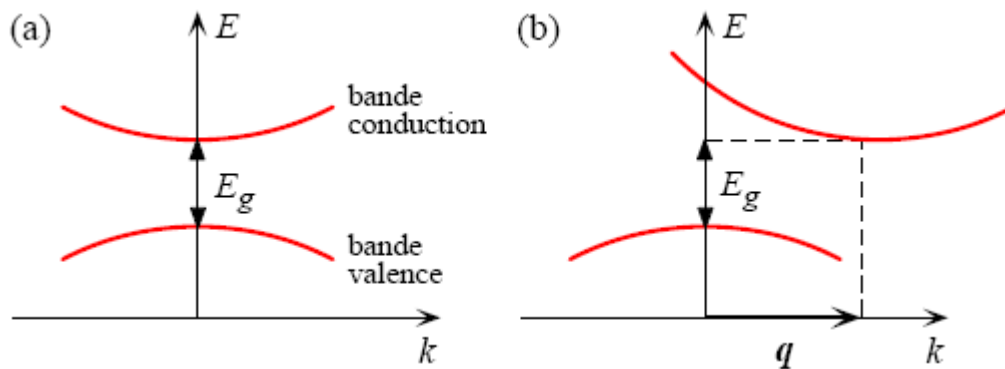


Figure II.2. Structure de bande schématisée d'un semi-conducteur à gap direct (a) et à gap indirect (b)

II.4. Techniques d'élaboration

Plusieurs techniques d'élaboration des couches minces ont été développées dans le but de fabriquer des matériaux de très bonne qualité optique, électrique,... on peut citer:

- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD)
- L'évaporation sous vide
- Pulvérisation ou Spray
- La pulvérisation cathodique réactive
- La méthode sol-gel

II.4.1. Description de la méthode sol-gel

Les échantillons étudiés dans ce travail ont été élaborés par la méthode sol-gel, pour cela un peu plus de détail est donné ici concernant cette technique.

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la synthèse des matériaux, le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la fabrication de matériaux homogènes, sous forme de poudres et de films, avec des performances optiques élevées [LIV 88]. Lors d'une synthèse par voie sol-gel, les précurseurs moléculaires contenus dans la solution de départ (« le sol ») polymérisent suivant divers mécanismes et forment un réseau d'oxydes (« le gel »). Une étape de séchage suivie de traitements thermiques permet d'éliminer les composés organiques pour former le matériau oxyde inorganique, les différentes étapes qui interviennent dans la synthèse sol-gel sont schématisées sur la figure II.3.

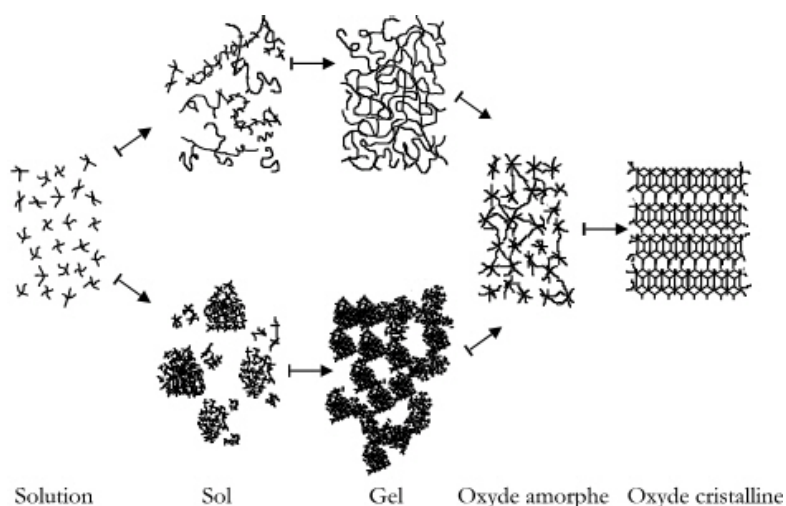


Figure II.3. Schéma de principe de la synthèse sol-gel d'un oxyde cristallin [WES 94].

Cette technique présente de nombreux avantages. Parmi les plus significatifs, notons la très grande pureté et l'homogénéité des solutions liées au fait que les différents constituants sont mélangés à l'échelle moléculaire en solution, les contrôles de la porosité des matériaux et de la taille des nanoparticules, les traitements thermiques requis à basses températures ainsi que la synthèse de matériaux inaccessibles par d'autres techniques.

La solution élaborée par voie sol-gel permet de réaliser des films par différentes méthodes (dip-coating, spin coating, pulvérisation...). Des matériaux massifs peuvent également être préparés par voie sol-gel lors de l'évaporation rapide du solvant. Enfin, le sol peut aussi réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lequel le réseau solide du gel est maintenu après le séchage.

II.5- Non stœchiométrie du TiO_2

TiO_2 existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO_{2-x} . Le non stœchiométrie comme une mesure de la concentration totale des défauts ou de la concentration électronique des porteurs est donc une des propriétés les plus importantes de contrôle ou d'ajustement pour l'optimisation ou l'amélioration de la fonction électrochimique de l'oxyde [LEE 05].

Le non stœchiométrie peut être expliquée en un système de défauts chimiques qui implique les Ti interstitiels quadruplement chargés (Ti_i^{4+}), les électrons, trous et accepteurs effectifs, lesquelles peuvent être des impuretés accepteurs ou des lacunes cationiques (V_{Ti}) [LEE 05]. Les distances cation-cation et oxygène-cation s'en trouvent alors affectées.

II.6- Défauts dans les solides

Les propriétés électriques, optiques et structurales d'un semi-conducteur peuvent être modifiées par la présence des défauts ponctuels au cours de la croissance du cristal. En effet,

c'est la présence des lacunes d'oxygènes et interstitiels de titanes qui fait que le TiO_2 est un semi-conducteur de type-n [NAC 93, LEE 06].

II.6.1. Défauts ponctuels

Les défauts cristallins dans les semi-conducteurs incluent : les défauts ponctuels, linéaires, planaires et volumiques. Les défauts linéaires et les défauts ponctuels sont les plus importants. Les défauts ponctuels comportent les défauts intrinsèques (lacunes, interstices, antisites) et les défauts extrinsèques (impuretés en sites substitutionnels ou interstitiels).

II.6.1.1. Défauts ponctuels intrinsèques

Un cristal parfait avec un arrangement régulier d'atomes ne peut pas exister. Il y a toujours des défauts, et les plus communs sont les défauts ponctuels. La figure II.4 montre les différents types des défauts ponctuels qu'on peut trouver dans un solide.

(i) Lacune

Quand les atomes, fréquemment et aléatoirement, changent leur position et produisent des sites vacants derrière eux appelés des lacunes.

(ii) Self-interstitial (auto-interstice)

Un atome du cristal est piégé à l'intérieur du cristal dans une position d'insertion, entre deux sites réguliers du réseau (position normalement non occupée par un atome).

La création d'un défaut self-interstitiel cause des distorsions substantielles dans l'environnement du réseau. Comparé à la création d'une lacune, la formation de self-interstitiel nécessite plus d'énergie.

(iii) Les défauts anti sites

Ces défauts existent dans les composés, où un élément occupe la position incorrecte (de l'autre élément).

II.6.1.2. Défauts ponctuels extrinsèques

Les défauts extrinsèques apparaissent lors de présence d'un atome étranger (impureté) qui peut avoir le même rôle et qui est couplé avec les lignes intrinsèques.

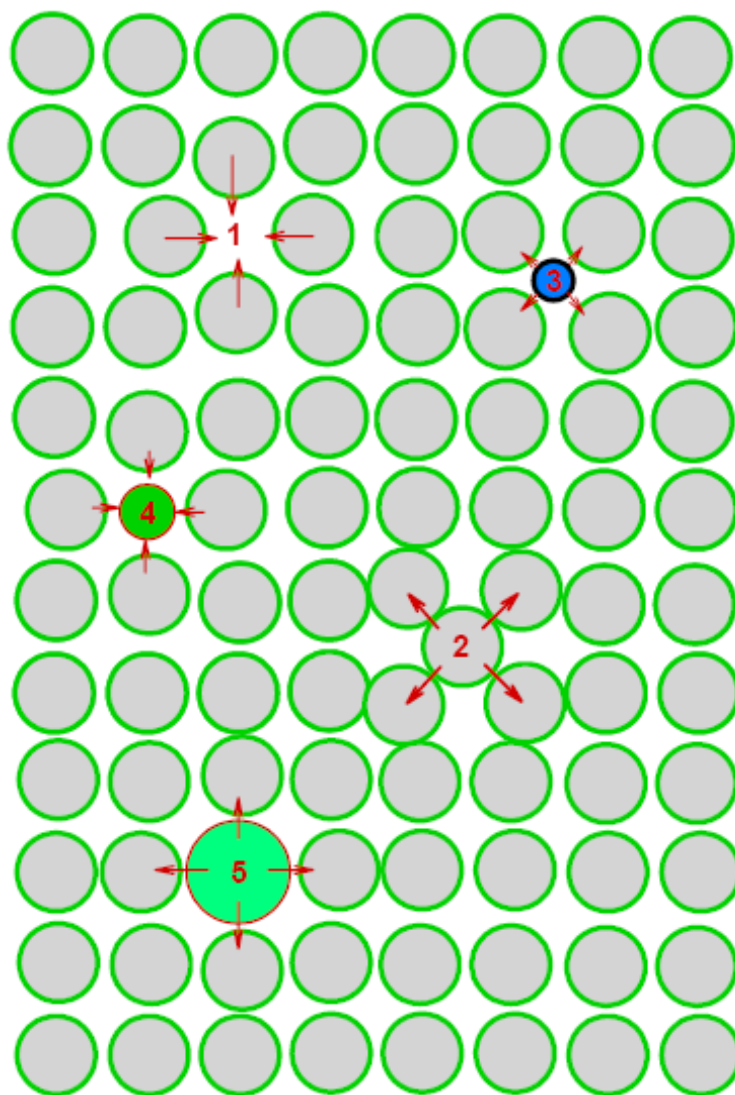


Figure II.4. (1) lacune, (2) self-interstitiel, (3) impureté interstitiel, (4) (5) impureté substitutionnel, les flèches montrent la contrainte locale introduite par le défaut ponctuel.

II.6.2. Les défauts natifs ponctuels dans le TiO_2

Comme nous l'avons signalé plus haut, on ne peut pas trouver un matériau parfait. Il existe toujours des défauts durant l'élaboration d'un matériau quelque soit la performance de la technique utilisée. La présence de ces défauts influe sur certaines propriétés du matériau.

II.6.2.1. Nature de défauts

Les défauts natifs ponctuels dans le TiO_2 sont (voir figure II. 5) :

- Titane interstitiel (Ti_i),
- Lacune de titane (V_{Ti}),
- Oxygène interstitiel (O_i),
- Lacune d'oxygène (V_O).

Il faut noter que d'après Sutassuna et al. [SUT 06] l'atome d'oxygène en position interstitielle est spontanément lié à un atome d'oxygène du réseau pour former la molécule substitutionnelle $(\text{O}_2)_\text{O}$. Ainsi l'interstice O_i est identique à $(\text{O}_2)_\text{O}$.

Tous ces défauts peuvent avoir une très basse énergie de formation, et même négative, dépendants des conditions de croissance du cristal [SUT 06]. Les deux défauts anti sites (Ti_O) et (O_{Ti}) peuvent être considérés parmi les défauts natifs, ils ont une grande énergie de formation, due au grand écart cation-anion et à la forte ionicité du cristal TiO_2 (grande disparité chimique entre Ti et O). L'énergie de formation est même plus grande que la somme des deux défauts, lacune et interstitiel. L'énergie de formation de O_{Ti} est plus grande que la somme de V_{Ti} et O_i . Le même phénomène est observé dans le cas de Ti_O .

L'état de charge de Ti_i , V_{Ti} , $\text{O}_i \equiv (\text{O}_2)_\text{O}$, V_O est respectivement 4+, 4-, 0, 2+ [SUL 03].

D'après les calculs effectués en se basant sur la DFT (Théorie fonctionnelle de la densité), aucun de ces défauts n'a un niveau d'énergie à l'intérieur de la bande interdite. D'après toujours le même auteur la raison pour laquelle les niveaux d'énergie des défauts natifs ne figurent pas dans la bande interdite est la forte ionicité du TiO_2 . Le titane possède une faible

électronégativité (1.54 sur l'échelle de Pauling), plus faible que les cations dans les groupes majeurs semi-conducteurs IV, III-V et II-V, tant que l'Oxygène est caractérisé par une haute électronégativité (3.44 sur l'échelle de Pauling). Les niveaux d'énergie des défauts Ti_i et V_O se situent au dessus de la bande de conduction. Par contre, les niveaux d'énergie des défauts V_{Ti} se situent au dessous du maximum de la bande de valence. Ceci explique pour quoi ces défauts n'ont pas de niveaux d'énergie dans le gap.

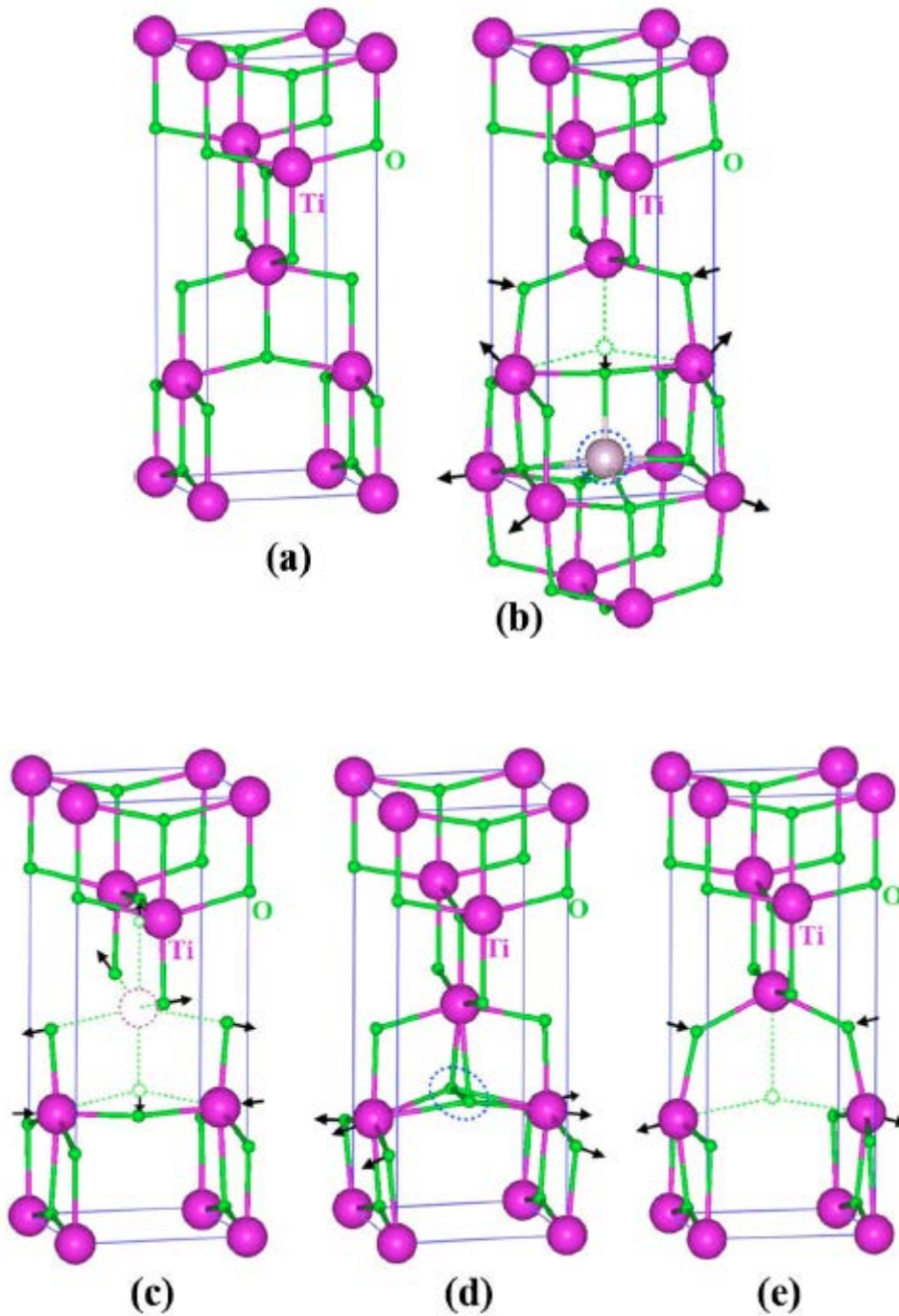


Figure II.5 structures atomiques des défauts natif dans le TiO₂ anatase : (a) TiO₂ anatase sans défauts, (b) Ti_i^{4+} ; (c) V_{Ti}^{4-} ; (d) $(O_2)_O$; V_O . Les grandes sphères sont les atomes de Ti et les petites sphères sont les atomes de O. la direction de relaxation des atomes voisins est sélectivement indiquée par les flèches. Dans certains cas, la position idéale des atomes avant relaxation ou enlèvement est montrée par les cercles [SUT 06]

II.6.4- Caractérisation des défauts natifs dans le TiO_2

II.6.4.1. Titane interstitiel Ti_i

La structure atomique de V_{Ti} est représentée par la figure II.6. (b). Le titane interstitiel favorise un site octaédrique, semblable à un site du réseau Ti , mais la longueur de la liaison Ti-O verticale est plus grande que Ti-O horizontale.

Après relaxation, les atomes d'oxygène les plus proches, aussi bien que les atomes du titane proches sont repoussés, dû à la répulsion électrostatique entre les ions Ti chargés. Les atomes d'oxygène vertical sont attirés vers le Ti_i (voir figure II.6). Le titane interstitiel Ti_i est un donneur quadruple :



II.6.4.2. Lacunes de Titane V_{Ti}

La structure atomique de V_{Ti} est représentée par la figure II.6. €. Comme c'est un atome de Ti qui manque, les atomes de O environnants relaxe vers l'extérieur, chacun à un point mi-chemin entre ces deux voisins Ti restante, approximativement. Les atomes Ti plus proches se déplacent vers la lacune. Cette relaxation augmente la liaison coulombienne par réduction de la distance Ti-O et augmente celle de O-O . Le V_{Ti} est un accepteur quadruple :



II.6.4.3. Oxygène interstitiel O_i

L'oxygène interstitiel isolé dans l'anatase TiO_2 à une grande énergie de formation, ce qui le rend instable [SUT 06]. Comme nous l'avons signalé plus haut, l'oxygène est spontanément associé avec le réseau d'oxygène, en formant la molécule O_2 . Chaque atome O du réseau à un nombre d'oxydation -2. Ainsi $(\text{O}_2)_\text{O}$ neutre contient deux électrons en plus comparé à une molécule O_2 libre dans le vide. La structure atomique de O_i est représentée en figure 2.6. (d). Puisque la charge neutre de O_2 est électrostatiquement équivalente à tout atome O du site du réseau, il ne va pas y avoir une grande relaxation des atomes voisins. Les atomes Ti voisins

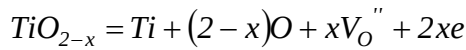
relaxent légèrement vers l'extérieur. Mais dans le rutile TiO_2 le cas est différent, comme un atome de l'oxygène occupe le centre de l'octaèdre, ces ions de titane les plus proches sont attirés.

Le O_i est un accepteur double :



II.6.4.4. Lacune d'oxygène V_O

Pour la lacune V_O , chacun des trois Ti atomes voisins les plus proches se déplacent loin de la lacune vers ces cinq voisins O restants comme indiqué sur figure II.6 €. Les atomes voisins O les plus proches déplacent légèrement vers l'intérieur. Ceci est dû à l'absence de la répulsion électrostatique causée par l'absence de l'atome d'oxygène. V_O est un double donneur, il a deux électrons supplémentaires transférés des trois Ti environnants, quand l'atome neutre d'oxygène est éloigné, les deux électrons supplémentaires ne sont plus concernés, alors le V_O est un double donneur.



II.7. Défauts induits par irradiation aux neutrons

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'irradiation aux neutrons d'un matériau peut produire des défauts (déplacement d'atome) suivant plusieurs types d'interaction. La majorité de ces défauts sont engendrés principalement selon deux processus, collisions élastiques et inélastiques. Le taux de déplacement est exprimé par :

$$R_d = N \int_{\frac{E_d}{\Lambda}}^{\infty} \Phi(E) \sigma_d(E) dE \quad (II.8)$$

Avec

N : le nombre d'atomes cible,

$\Phi(E)$: le flux de neutrons

E_d : l'énergie seuil de déplacement,

$\sigma_d(E)$: la section efficace de déplacement,

Λ est déduit de l'expression de l'énergie maximale transférée par un neutron à un atome de la cible.

$$E_{\max} = \frac{4mM}{(m+M)^2} E_n \cong \frac{4m}{M} E_n = \Lambda E_n, \quad m = \text{masse du neutron}, \quad M = \text{masse du noyau}$$

La section efficace de déplacement est calculée à partir de la relation suivante :

$$\sigma_d(E) = \int_{E_d}^{\Lambda E_n} \nu(E) \sigma_n(E_n, E) dE \quad (\text{II.9})$$

Ou

$\sigma_n(E_n, E)$ est la somme des section efficace élastique ($\sigma_{el}(E_n, E)$) et inélastique ($\sigma_{in}(E_n, E)$) :

$$\sigma_n(E_n, E) = \sigma_{el}(E_n, E) + \sigma_{in}(E_n, E) \quad (\text{II.10})$$

$\nu_d(E)$ est le nombre de déplacement calculé par la relation de Kinchin-Peace [FUK 03]

$$\nu_d = \begin{cases} 0.8 \frac{T}{E_d} \rightarrow T > 2.5 E_d \\ 1 \rightarrow E_d < T < 2.5 E_d \\ 0 \rightarrow T < E_d \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

T est l'énergie du neutron.

Remplaçant (II.10) dans (II.9) en obtient:

$$\sigma_d(E) = \int_{E_d}^{\Lambda E_n} \nu(E) \sigma_{el}(E_n, E) dE + \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \nu(E) \sigma_{in}(E_n, E) dE$$

La dépendance angulaire de la section efficace de déplacement donne :

$$\sigma_d(E) = 2\pi \int_{E_d}^{\Lambda E_n} \nu(E) \sigma_{el}(E_n, \theta) \text{abs}\left(\frac{d(\cos \theta)}{dE}\right) dE + 2\pi \int_{E_d}^{\Lambda E_n} \nu(E) \sigma_{in}(E_n, \theta) \text{abs}\left(\frac{d(\cos \theta)}{dE}\right) dE$$

$$\sigma_n(E_n, E) = I_1 + I_2$$

II.7.1. Collisions élastiques

$$I_1 = 2\pi \int_{E_d}^{\Lambda E_n} \nu(E) \sigma_{el}(E_n, \theta) \text{abs} \left(\frac{d(\cos \theta)}{dE} \right) dE$$

$$\sigma_{el}(E_n, \theta) = \frac{\sigma_{el}(E_n)}{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} a_l(E_n) P_l(\cos \theta)$$

$a_l(E_n)$ Les poids statistiques, $P_l(\cos \theta)$ polynômes de Legendre

$$P_0(\cos \theta) = 1$$

$$P_1(\cos \theta) = \cos \theta$$

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1)$$

$$\sigma_{el}(E_n, \theta) \approx \frac{\sigma_{el}(E_n)}{4\pi} (a_0 + a_1 \cos \theta)$$

La diffusion est isotopique alors $a_0 = 1$

La diffusion est élastique alors $E = \frac{1}{2} \Lambda E_n (1 - \cos \theta)$

$$I_1 = \frac{\sigma_{el} \Lambda E_n}{4E_d} \left(1 - \frac{a_1}{3} \right)$$

II.7.2. Collision inélastiques

$$I_2 = 2\pi \int_{E_d}^{\Lambda E_n} \nu(E) \sigma_{in}(E_n, \theta) \text{abs} \left(\frac{d(\cos \theta)}{dE} \right) dE$$

$$E = \frac{1}{2} \Lambda E_n \left(1 - \left[\frac{1+A}{2A} \right] \frac{Q}{E_n} - \sqrt{1 - \left(\frac{1+A}{A} \right) \frac{Q}{E_n}} \cos \theta \right)$$

Q le bilan de la réaction.

En manipulant l'approximation de Kinchin-peace en aura

$$I_2 = \frac{\sigma_{in}\Lambda E_n}{4E_d} \left(1 - \left[\frac{1+A}{2A} \right] \frac{Q}{E_n} \right)$$

$$\sigma_d(E_n) = \frac{\Lambda E_n}{4E_d} \left(\sigma_{el} \left[1 - \frac{a_1}{3} \right] + \sigma_{in} \left(1 - \left[\frac{1+A}{2A} \right] \frac{Q}{E_n} \right) \right)$$

$$R_d = N \int_{\frac{E_d}{\Lambda}}^{\infty} \Phi(E) \frac{\Lambda E_n}{4E_d} \left(\sigma_{el} \left[1 - \frac{a_1}{3} \right] + \sigma_{in} \left(1 - \left[\frac{1+A}{2A} \right] \frac{Q}{E_n} \right) \right) dE_n$$

Dans le cas des collisions purement élastiques, isotropes

$$\sigma_d(E_n) = \frac{\sigma_{el}\Lambda E_n}{4E_d}$$

$$R_d = N \int_{\frac{E_d}{\Lambda}}^{\infty} \Phi(E_n) \frac{\sigma_{el}\Lambda E_n}{4E_d} dE_n = \frac{\sigma_{el}\Lambda N \overline{E_n} \Phi}{4E_d}$$

Chapitre III

Techniques de caractérisation des films de TiO_2

Les techniques de caractérisation peuvent nous renseigner sur les propriétés morphologiques, cristallines, chimiques, optiques, thermiques des couches minces du TiO_2 et de leurs supports. Dans ce qui suit nous décrirons les différentes techniques utilisées dans ce travail pour caractériser les échantillons après irradiation.

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'utilisation des méthodes de rayons X est un outil très performant et universel pour déterminer la structure des cristaux.

III.1.1. Obtention des rayons X

Les rayons X peuvent être produits selon deux processus :

- transition électronique dans les couches internes des atomes : un électron des couches profondes de l'atome est injecté suite à une collision avec un électron incident, un électron d'une couche supérieure occupe la place vacante en émettant un rayonnement X figure (III.1).

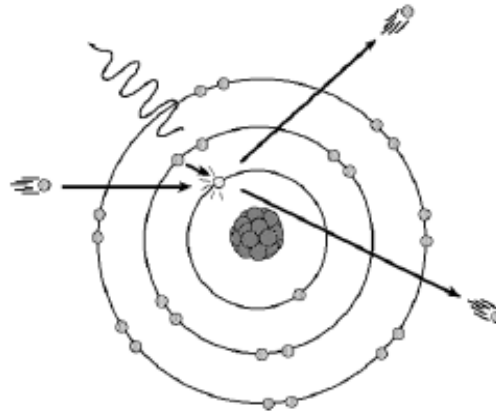


Figure III.1 : production des rayonnements X par transition électronique

- les électrons monocinétiques qui passent à coté du noyau sont freinés par la force d'attraction coulombienne et leur trajectoire sera déviée, la perte d'énergie des électrons associés à ce freinage se retrouve dans l'émission d'un rayonnement de freinage ou Bremstrahlung figure (III.2).

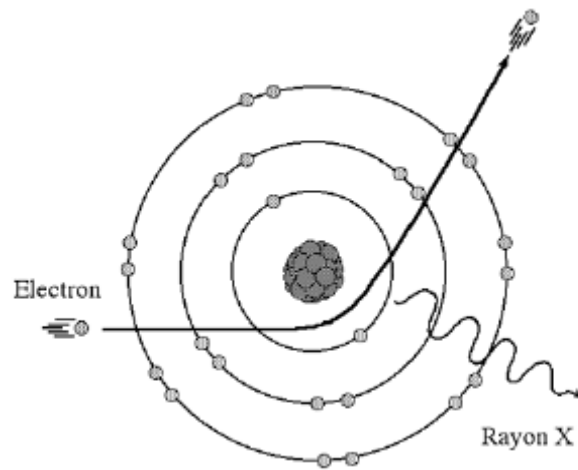


Figure III.2 : production par rayonnement de freinage

III.1.2. Interférence

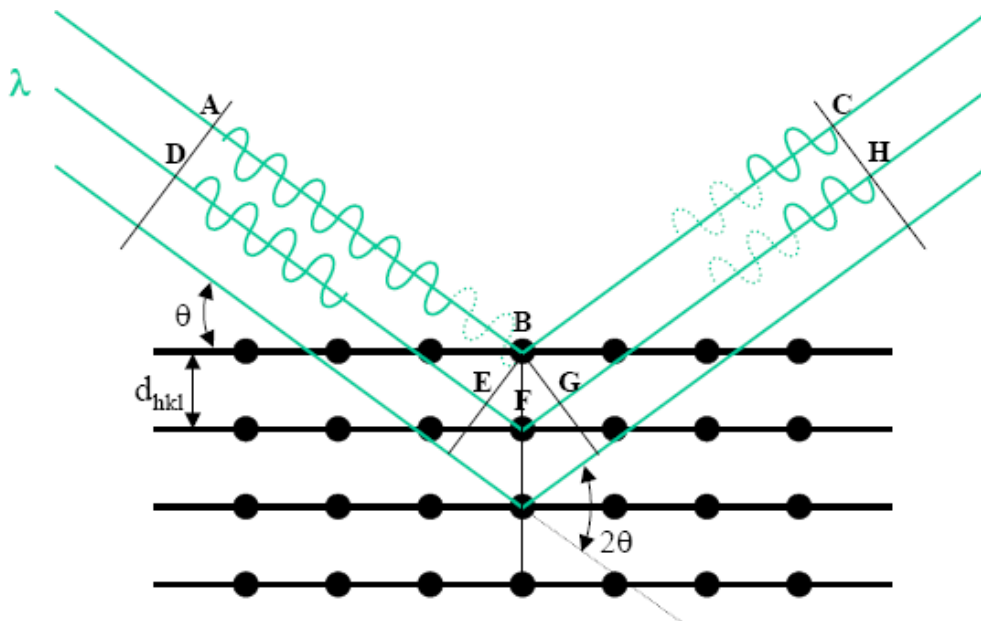


Figure III.3 : différence de marche entre deux plans hkl.

Il y aura une interférence constructive dans le cas où les faisceaux sont réfléchis en phase, c'est-à-dire que la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde.

D'après la figure (III.3) la différence de marche = $(DF + FH) - (AB + BC) = EF + FG$

Alors $EF = FG = d_{hkl} \sin \theta$

D'où l'équation de Bragg $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ (III.1)

III.1.3. Caractérisation

La diffraction des rayons X permet d'avoir accès à l'identification des phases cristallines présentes dans le matériau analysé, les orientations préférentielles qui existent, et de déterminer la taille des grains du matériau, cette technique peut se présenter sous deux configurations :

- Sous incidence rasante, la source du faisceau reste fixe, l'échantillon maintenu horizontal est éclairé par la source sous un angle d'incidence de quelques degrés. Seul le détecteur se déplace en balayant le domaine angulaire désiré. L'angle d'incidence utilisé est 2° . Le domaine de balayage du détecteur est de 10 à 45° (angle Bragg). Cette configuration permet d'analyser des couches très minces car la profondeur d'analyse est moins importante que dans la configuration θ - θ et donc la contribution du dépôt au signal diffracté est plus importante.
- En configuration θ - θ , l'échantillon est horizontal et immobile, le déplacement de tube et le détecteur de rayons X est symétrique par rapport à la normale à l'échantillon. Cette configuration est adaptée pour :
 - la mesure des angles de Bragg,
 - la mise en évidence d'éventuelles orientations préférentielles,
 - l'analyse quantitative d'un mélange de phase,
 - la mesure de la taille des grains,

III.1.4. Mesure de la taille des grains

La mesure de la taille des grains des différents échantillons peut être évaluée par deux méthodes :

III.1.4.1. Méthode de Debye Scherrer

La taille des grains des couches minces est déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur d'un pic représentant une direction cristallographique donné par la relation de Scherrer [BOC 92]

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (\text{III-2})$$

avec

L : Taille moyenne des grains en Å,

λ : Longueur d'onde en Å,

θ : Angle de Bragg correspondant à la position de la raie,

$\Delta(2\theta)$: Largeur à mi-hauteur de la raie considérée en radian,

III.1.4.2. Méthode des largeurs intégrales

Cette méthode est basée sur la relation précédente de Debye Scherrer mais elle utilise l'ensemble des pics du spectre, plusieurs hypothèses estiment la forme des pics dont la principale considère la forme lorentzienne des pics donnant la taille des grains, ces pics sont caractérisés par ces largeurs $\delta(2\theta)$, et poussent à la position θ_0 , on trace alors la droite $y=f(x)$ tel que :

$$x = \left(\frac{\delta(2\theta)}{\tan \theta_0 \sin \theta_0} \right) \quad \text{et} \quad y = \left(\frac{\delta(2\theta)}{\tan \theta_0} \right)^2$$

La pente de la droite $\frac{k\lambda}{L}$ nous donne la taille des grains L , k est une constante variant entre 0.9 et 1.

Dans notre travail nous avons utilisé le diffractomètre X'PERT PROMPD Philips équipé d'un goniomètre verticale de rayon 240 mm. Ce diffractomètre est muni d'un tube à rayons X équipé d'une anticathode de cuivre et d'un détecteur interfacé rempli de gaz xénon. La longueur d'onde de la raie $K\alpha$ du Cu est $\lambda = 1.5406$ Å.

III.2. Spectrophotométrie UV/Vis/NIR

La spectrophotométrie UV/Vis/NIR est une technique de caractérisation des propriétés optiques des matériaux, elle repose sur l'interaction des rayonnements lumineux avec la

matière, cette technique à pour but de mesurer la transmittance, la réflectance (T , R %), l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption k , la porosité totale et l'épaisseur de la couche. Il offre la possibilité d'analyser différents types d'échantillons transparents ou opaques.

Le spectrophotomètre destiné à l'analyse des couches minces déposées sur un substrat opaque tel que le silicium, est équipé d'une sphère intégrante, un moyen lui permettant de mesurer la réflectance totale et diffuse.

III.2.1. Réflectance diffuse

Un faisceau lumineux arrivant sur un échantillon subit tous les processus : absorption, transmission, réflexion, diffraction et diffusion (voir figure III.4). La réflexion de la lumière peut avoir lieu dans toutes les directions, il s'agit dans ce cas d'une réflexion diffuse. Si la réflexion est dans une seule direction il s'agit d'une réflexion spéculaire.

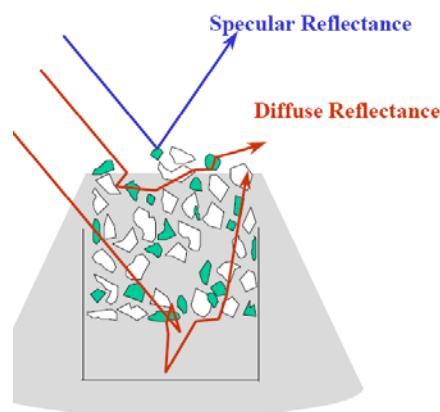


Figure III.4 : Différents processus de diffusion

La composante diffuse provient de deux phénomènes physiques distincts, l'absorption et la diffusion des particules, l'allure des spectres de réflexion diffuse dépend essentiellement de la structure électronique du matériau, mais aussi de la taille des grains constituant l'échantillon.

L'approche mathématique régissant le phénomène de la réflexion diffuse est donné par la formule de Kubelka-Munk qui sert à convertir la réflexion diffuse à l'absorption, cette formulation mathématique suppose une distribution isotrope de l'intensité de diffusion de

sorte que la composante spéculaire de la réflexion puisse être éliminée, la formule s'écrit comme :

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (\text{III-3})$$

$R = \left(\frac{I}{I_0} \right)_{\text{diffuse}}$ est la mesure de la réflexion diffuse

α est le coefficient d'absorption

S est le coefficient de diffusion

Pour des tailles des grains supérieures à la longueur d'onde de la lumière excitatrice, le coefficient de diffusion S est largement indépendant de la longueur d'onde, la courbe

$\frac{\alpha}{s} = F(R)$ en fonction de la longueur d'onde est la représentation convenable du spectre

d'absorption intrinsèque du matériau.

Dans le cas contraire où la taille des grains est inférieure à la longueur d'onde, le coefficient de diffusion est une fonction de la longueur d'onde, les propriétés d'absorption ne peuvent pas

être représentées par la fonction $\frac{\alpha}{s} = F(R)$, la représentation exacte du spectre

d'absorption est donnée par la densité optique DO ou l'absorbance A :

$$A = DO = -\log(R) = \log\left(\frac{I_0}{I_{\text{diffuse}}}\right) \quad (\text{III.4})$$

Où le coefficient d'absorption peut être déduit de la densité optique par la relation :

$$\frac{I_0}{I_{\text{diffuse}}} = 10^{DO} = e^{-\alpha x}$$

D'où

$$\alpha = 2.3 \frac{DO}{x}$$

Avec x l'épaisseur de l'échantillon.

Le coefficient d'absorption α est lié à l'énergie de la bande interdite E_g à partir de la formule donnant l'absorption en fonction de l'énergie de la transition inter bande.

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g + E_p)^{1/n} \quad (\text{III-5})$$

E_g L'énergie de la bande interdite

E_p L'énergie du phonon pour les transitions indirecte

n constante caractérisant le processus d'absorption optique

$n=2$ Pour les transitions directes, $n=1/2$ pour les transitions indirectes

Dans ce travail nous avons utilisé deux types de spectrophotomètre :

- Le spectrophotomètre Carry 500 UV-Visible-IR équipé d'une sphère intégrante pour les mesures de la réflectance diffuse des échantillons déposés sur le silicium. La gamme de longueur d'onde accessible variant de 210 à 2500 nm.
- Le spectrophotomètre CINTRA 40 UV-Visible à double faisceau pour la mesure de la densité optique des échantillons déposés sur du verre. Il permet de mesurer l'absorbance et la transmittance dans la gamme de longueur d'onde variant entre 190 et 900 nm.

La densité optique (l'absorbance) est déterminée par la loi de Beer Lambert exprimée par :

$$DO = \log \frac{I_0}{I}$$

(III.6)

Où I et I_0 sont l'intensité du faisceau incident traversant l'échantillon irradié et l'échantillon non irradié respectivement.

III.3. Mesure de la résistivité électrique, méthode des quatre pointes :

La figure III.5 montre le montage pour une mesure de la résistivité par la méthode des quatre pointes.

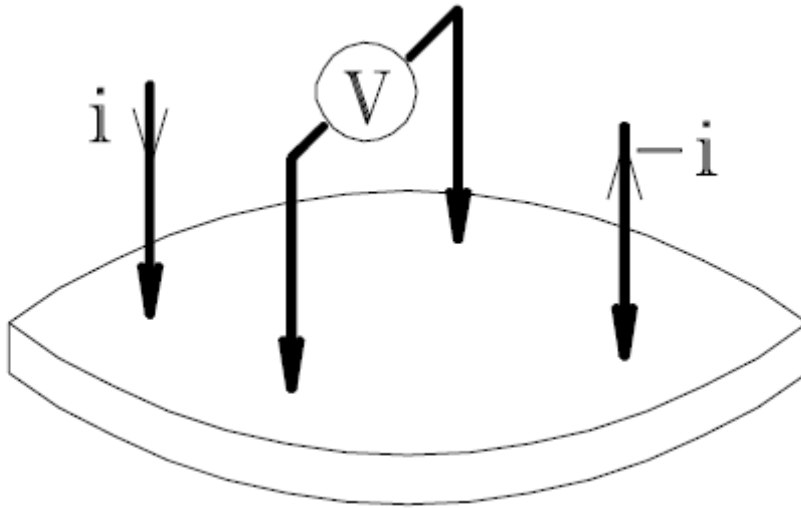


Figure III.5: Montage de mesure de la résistivité des couches minces par la méthode de quatre pointes.

Des contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension ΔV entre les deux autres points. On utilise cette configuration afin que la mesure ne soit pas gênée par la résistance de contact. Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointes et échantillons est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

La résistivité est donnée par :

$$\rho = R_{\square} d \quad \text{III.12}$$

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \quad \text{III.13}$$

$R_{\square}$ est la résistance carrée et d est l'épaisseur de la couche.

Dans notre étude, la mesure de la résistivité a été réalisée en utilisant la méthode de quatre pointes.

Chapitre IV

Résultats expérimentaux et discussion

Ce chapitre est dédié à la présentation des résultats expérimentaux. Les échantillons utilisés sont des films minces de TiO_2 élaborés par la méthode sol-gel en collaboration avec l'Unité de développement de la technologie de silicium (UDTS).

IV.1. Elaboration de film de TiO_2

La préparation des sol de TiO_2 est réalisée à température ambiante par hydrolyse de l'alcoxyde de tétraisopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{iso-OBu})_4$ dans l'isopropanol. Après stabilisation par l'acétylacétone le pH est ajusté par ajout de l'acide acétique suivie par hydrolyse par de l'eau désionisé jusqu'à l'hydrolyse totale de l'alcoxyde et l'obtention d'un sol transparent jaunâtre stable qui peut être utilisé pour le dip-coating (immersion- tirage).

Après élaboration de la solution, le dépôt est réalisé sur deux types de substrat Verre et silicium par la méthode dip-coating. Pour chaque échantillons 03 immersion-tirage ont été réalisés afin d'avoir une épaisseur de film appropriée. Chaque immersion-tirage est suivie par un séchage à 100°C . Plusieurs films de TiO_2 ont été déposés sur des substrats de silicium et du verre suivi par un traitement thermique à 450°C et 500°C respectivement.

Les spectres de diffraction X rasante correspondant aux films de TiO_2 déposés sur du silicium et sur du verre sont représentés respectivement sur les figures IV.1 et IV.2. Il est clair que les films déposés sont polycristallins. Les échantillons déposés sur du silicium monocristallin (100) présentent un pic plus intense situé à $2\theta=25.28^\circ$ correspond au plan (101) de la phase anatase. Par contre les échantillons déposés sur du verre présentent deux pic intense situé à $2\theta=25.28^\circ$ et $2\theta=27.44^\circ$ correspond aux plans (101) et (110) des phases anatase et rutile respectivement. Comme la diffraction X est d'incidence rasante, donc le pic relatif au substrat (silicium) est non observé.

Par ailleurs l'analyse par le microscope électronique à balayage MEB de l'échantillon déposé sur du silicium montre la formation des grains de TiO_2 de différentes dimensions et de tailles nanométriques (voir figure IV.3). La figure IV.4 présente une vue d'une coupe transversale du

même échantillon. La figure montre une couche de TiO_2 avec une épaisseur variant entre 100 et 240 nm. Pour la suite du travail, on considère une épaisseur moyenne des échantillons de 170 nm.

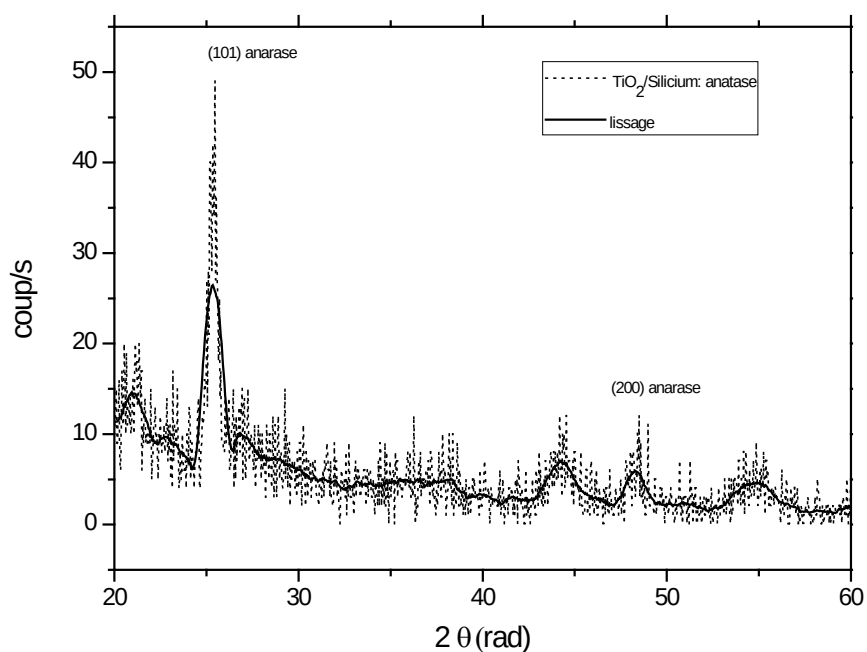


Figure IV.1 : Diffractogramme X d'échantillon de TiO_2 déposé sur du silicium monocristallin.

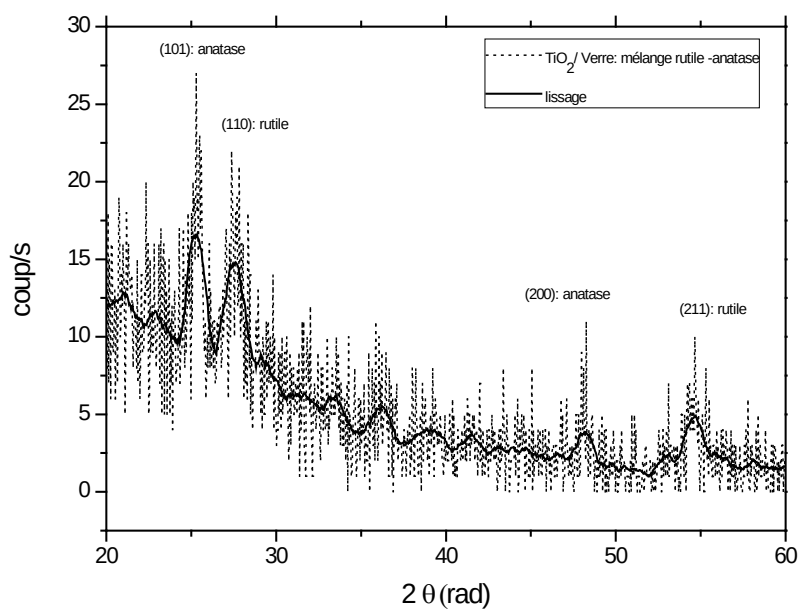


Figure IV.2 : Diffractogramme X d'un échantillon TiO_2 déposé sur du verre.

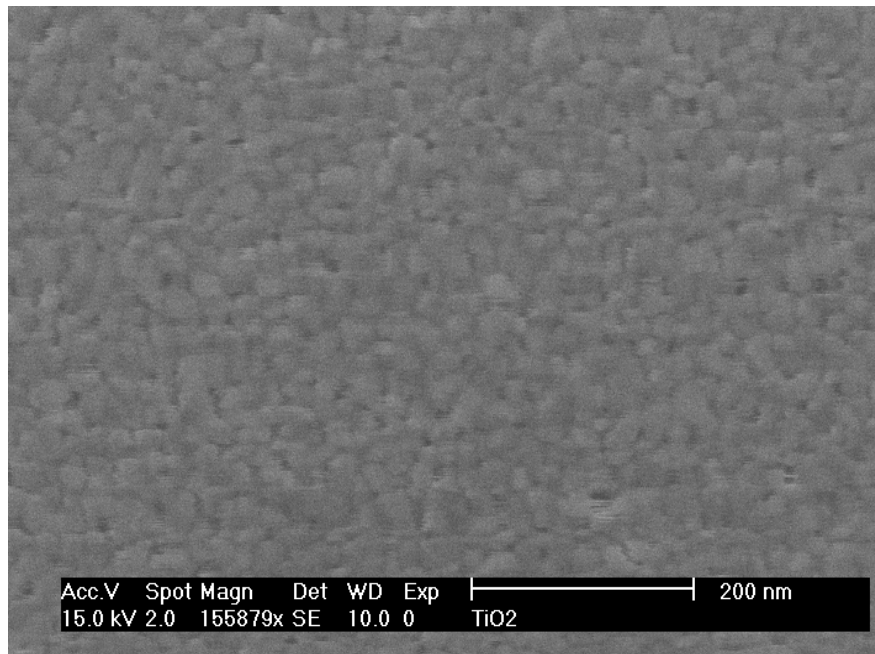


Figure IV.3 : Image MEB du film de TiO_2 déposé sur du silicium

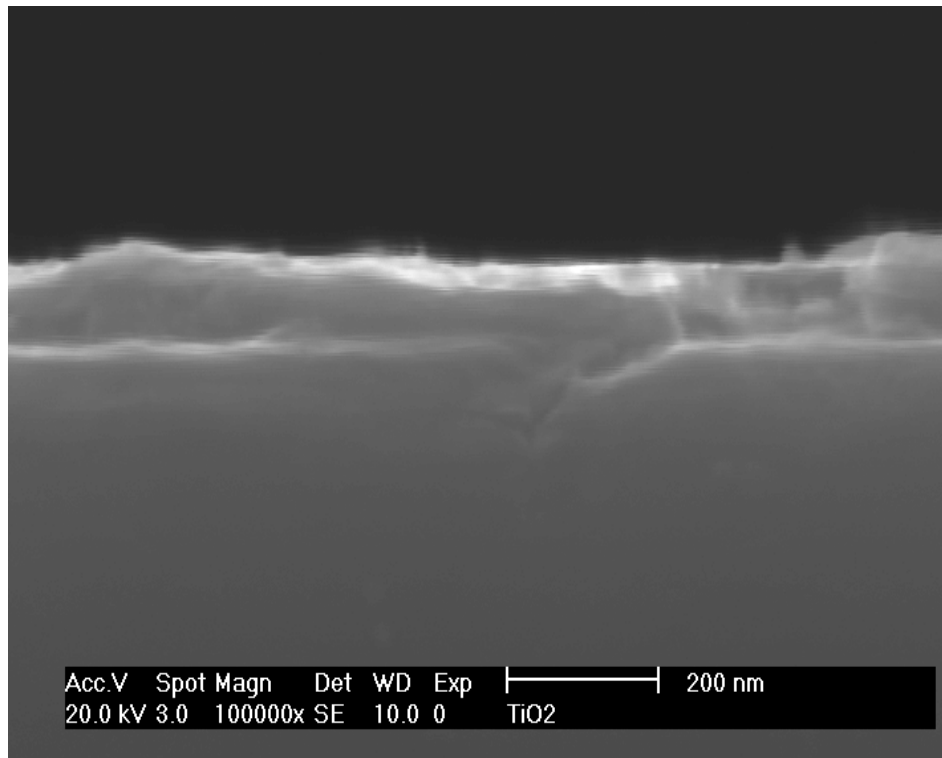


Figure IV.4 : vue d'une coupe transversale d'une couche de TiO_2 déposé sur du silicium

IV.2. Irradiation

VI.2.1. Irradiation aux neutrons

Les irradiations ont été réalisées dans la cage centrale d'irradiation du réacteur de recherche NUR de Draria. La température d'irradiation ne dépasse pas les 40°C . Quatre films de TiO_2 déposés sur du silicium ont été insérés chacun dans une ampoule en quartz et ensuite mis séparément dans des capsules en aluminium bien scellées. Les capsules ont été ensuite fixées sur le porte échantillon en aluminium et plongées dans la cage d'irradiation. Les échantillons ont été ensuite retirés l'un derrière l'autre selon le temps d'irradiation fixé au préalable. Les données d'irradiation sont reportées dans le tableau VI.1. La conversion de la fluence en dose D est effectuée en utilisant le facteur de conversion f_c fluence ϕ équivalent de dose et le facteur de qualité Q publié dans l'ICRP 51 (International Commission on Radiological Protection) [ICRP 87].

$$D = \frac{f_c}{Q} \phi \quad (\text{IV.1})$$

$f_c = 352 \times 10^{-12} \text{ Sv.cm}^2$ pour les neutrons de 2 MeV.

$Q = 10$.

Fluence des neutrons rapides (n.cm ⁻²)	0.44x10 ¹⁷	3.2x10 ¹⁷	6.4x10 ¹⁷	9.5x10 ¹⁷
dose des neutrons rapides (Gy)	1.54x10 ⁶	11.22x10 ⁶	22.52x10 ⁶	33.79x10 ⁶

Tableau IV.1 : Fluences et doses des neutrons rapides.

IV.2.2. Irradiation aux rayons gamma

Les irradiations aux rayons gamma ont été effectuées en utilisant la source de cobalt-60 (⁶⁰Co) du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA). La source de ⁶⁰Co est caractérisée par deux rayons gamma d'énergie 1.17 MeV et 1.32 MeV. Quatre films de TiO₂ déposés sur du verre ont été fixés sur un porte échantillon situé à une distance où le débit de dose est bien connu ($\approx 35 \text{ Gy/mn}$, Novembre 2009). Les échantillons ont été exposés pendant différents temps de tel sorte à atteindre des doses de : 10, 100, 500, 1300 kGy. Les irradiations ont été effectuées à température ambiante.

IV.3. Caractérisation

Après irradiation, l'évolution des propriétés optiques, électriques et structurales ont été réalisées en utilisant la spectrophotométrie UV-visible, la méthode des quatre pointes et la diffraction X rasante respectivement.

IV.3.1. Propriétés optique :

IV.3.1.1. Films irradiés aux neutrons :

La représentation de la réflectance des échantillons irradiés aux neutrons à différentes fluences est donnée sur la figure IV.5. Elles présentent presque la même allure et montre l'apparition d'un puits (dip) au tour de 400 nm indiquant le gap.

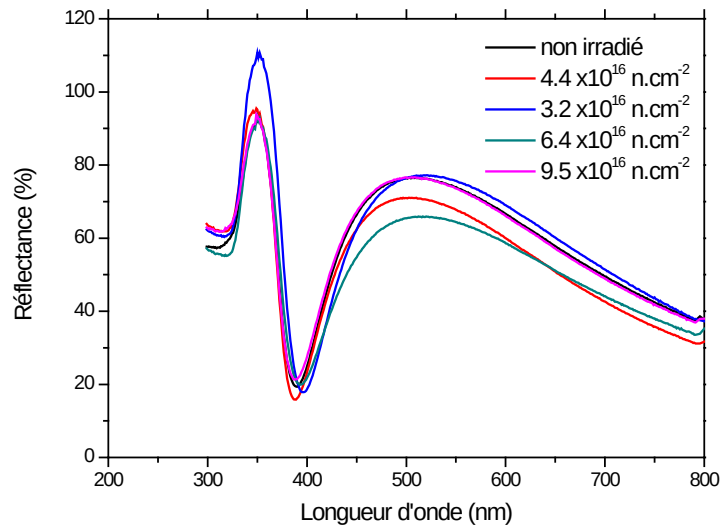


Figure IV.5. réflectance des échantillons déposés sur du silicium.

La taille des grains des échantillons élaborés est de l'ordre du nanomètre beaucoup plus faible que la longueur d'onde d'analyse (210-2500 nm). Par conséquent, la densité optique DO est déduite de la réflectance diffuse mesurée en utilisant l'équation III.3.

Si on considère que le TiO_2 présente un gap direct alors l'équation III. 5 s'écrit :

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (IV.1)$$

Alors le tracé de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ nous permettra de déterminer le gap. Il suffit de faire une extrapolation de la partie linéaire de la courbe à $h\nu=0$. Nous avons représenté sur les figures IV.6, 7, 8, 9,10, les courbes obtenues pour les différentes fluences. Nous avons remplacé le coefficient d'absorption α par la densité optique DO . L'ajustement linéaire de la partie linéaire de la courbe (voir la ligne continue sur les figures) nous a permis de déterminer le gap correspondant à chaque fluence. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau IV.2 et représentées sur la figure IV.11.

Il est clair d'après la figure que les défauts créés par irradiation aux neutrons du réacteur particulièrement les lacunes et interstices d'atomes d'oxygène n'influent pas sur le gap.

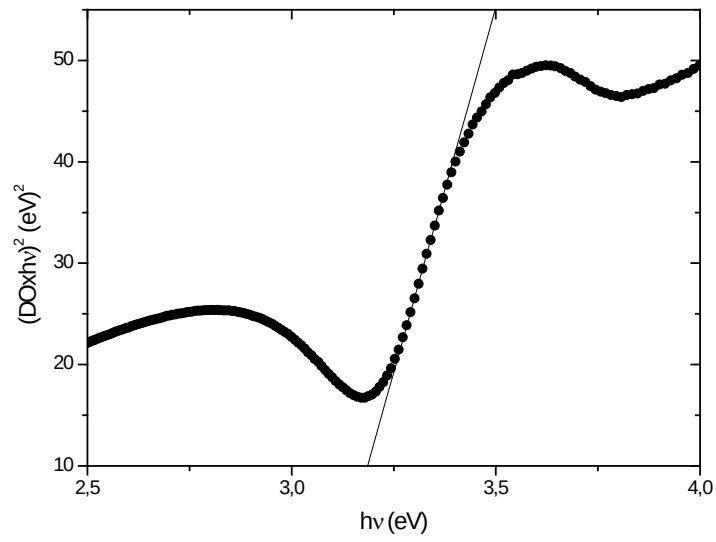


Figure IV.6. Détermination du gap de l'échantillon non irradié.

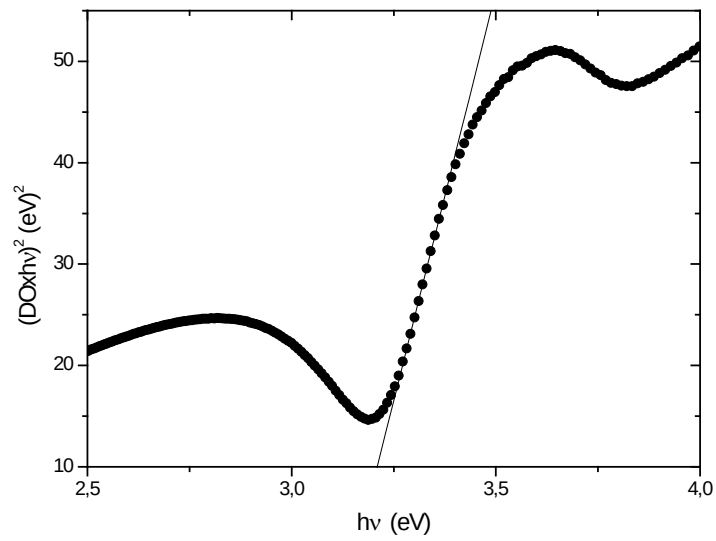


Figure IV.7. Détermination du gap de l'échantillon irradié à la fluence $0.44 \times 10^{17} \text{ n.cm}^{-2}$.

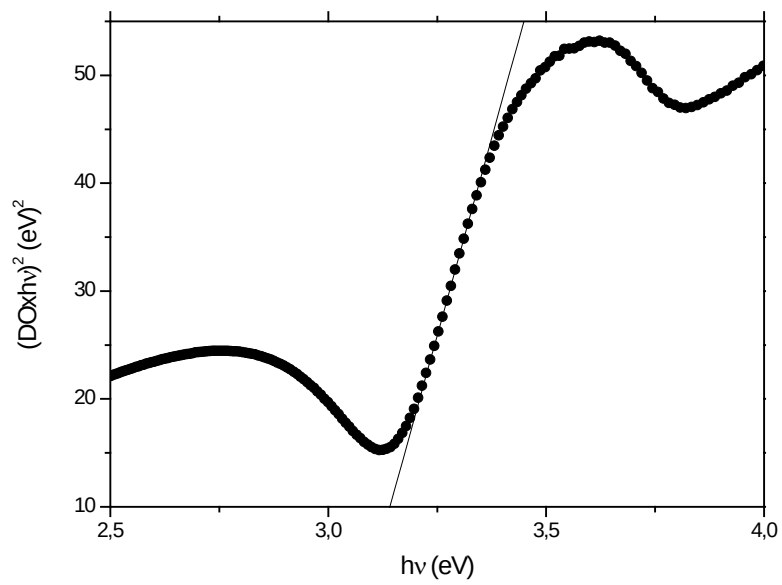


Figure IV.8. Détermination du gap de l'échantillon irradié à la fluence $3.2 \times 10^{17} \text{ n.cm}^{-2}$.

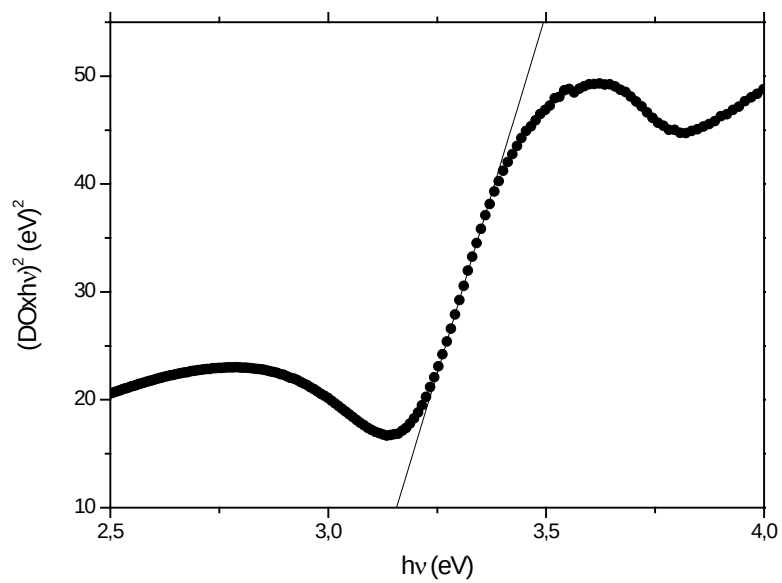


Figure IV.9. Détermination du gap de l'échantillon irradié à la fluence $6.4 \times 10^{17} \text{ n.cm}^{-2}$.

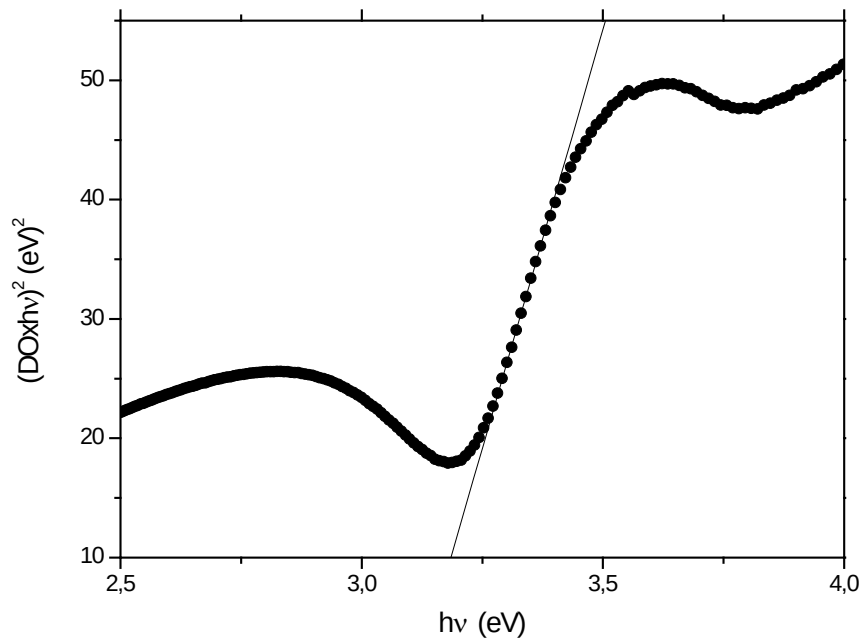


Figure IV.10. Détermination du gap de l'échantillon irradié à la fluence $9.5 \times 10^{17} \text{ n.cm}^{-2}$.

Fluences des neutrons rapides ($\times 10^{17} \text{ n.cm}^{-2}$)	0	0.44	3.2	6.4	9.5
Gap (eV)	3.11 ± 0.04	3.14 ± 0.04	3.07 ± 0.03	3.08 ± 0.04	3.11 ± 0.04

Tableau IV.2 : valeurs du gap des différents échantillons irradié aux neutrons.

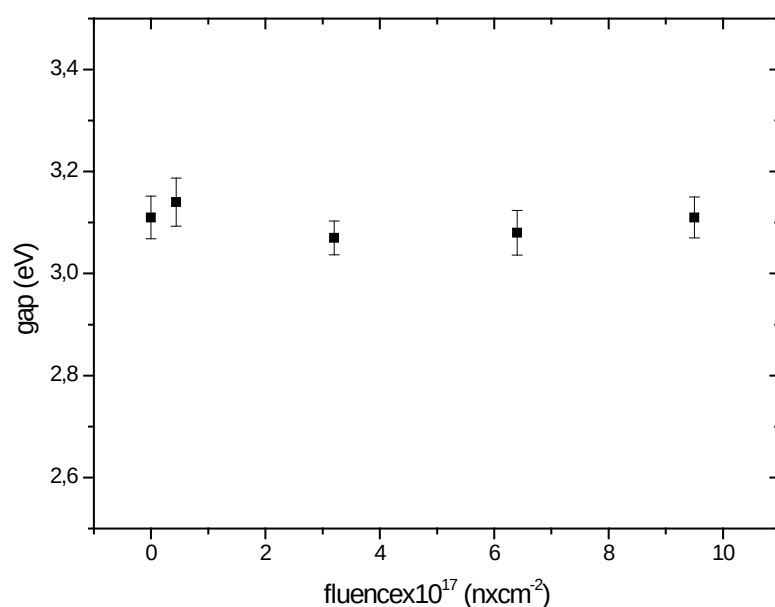


Figure IV.11 : l'évolution du gap avec la fluence des neutrons.

IV.3.1.2. Films irradiés aux rayons gamma :

Les spectres de transmittance obtenus pour l'échantillon TiO₂/verre non irradié et après irradiation à différentes dose gamma (10, 100, 500 et 1000) sont représenté sur la figure IV.13. Sachant que le verre est aussi sensible à l'irradiation, nous avons représenté sur la figure IV.14 les spectres de transmittance obtenus pour le verre non irradié et irradié avec les mêmes doses. La comparaison des deux figures montre bien que la réduction de la transmittance dans la gamme de longueur d'onde (300 - 500 nm) est due à l'absorption dans le verre et non pas au film de TiO₂. Un léger déplacement (shift) vers les longueurs d'onde élevées est observé pour les échantillons irradiés par apport à l'échantillon non irradié, indiquant une légère réduction du gap. Ce shift est important pour les échantillons irradiés à faible dose (10, 100 kGy) que pour les doses élevés (500,1000 kGy).

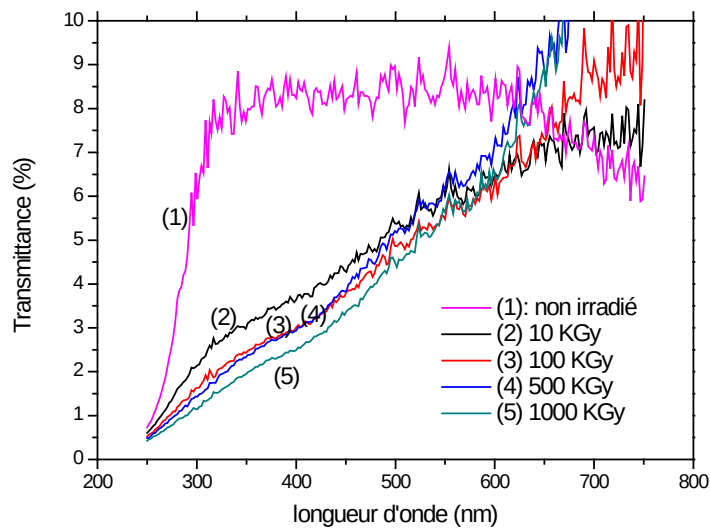


Figure IV.12. Transmittance du verre en fonction de la longueur d'onde.

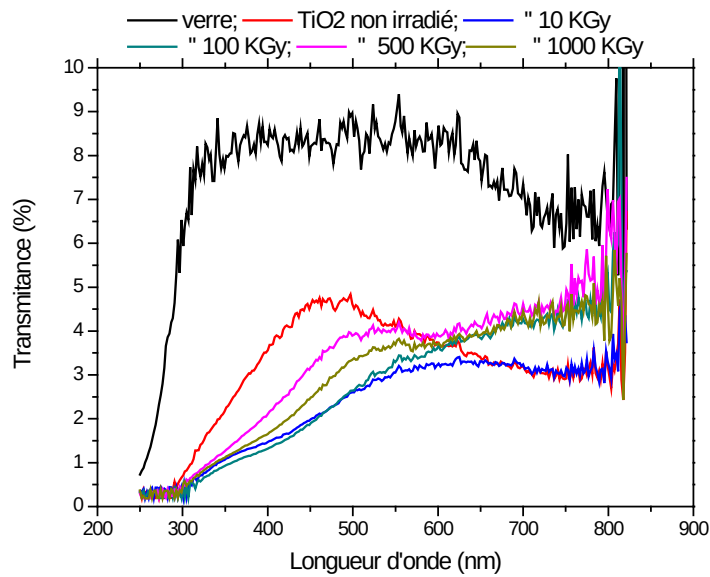


Figure IV.13. Transmittance du verre et de film TiO_2 .

La densité optique est mesurée dans ce cas en utilisant la loi de Beer Lambert (eq. III.5). Le tracé de la courbe $(DOh\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ obtenu pour les différents films sont représentés sur les figures IV. 14, 15, 16, 17, 18. Comme le cas précédent (irradiation aux neutrons),

l'extrapolation de la partie linéaire des spectres à $h\nu=0$ nous a permis de déterminer le gap. Les valeurs des gaps déduits de l'ajustement linéaire (ligne continue sur les figures) sont reportées dans le tableau IV.3 et représentées sur la figure IV.19.

Pour les faibles doses gamma, le gap est légèrement réduit.

Pour les doses élevées le gap reste presque constant après irradiation. Ceci confirme les résultats des neutrons. Même résultats ont été observés récemment par Fernandes et al. [FER 09] où ils ont constaté que les lacunes d'oxygène créés par irradiation avec les ions Ar^+ et N^+ dans des films de TiO_2 élaborées par la méthode sol-gel augmentent l'absorption de la lumière dans visible sans affecter le gap. Ce résultat peut être interprété en tenant compte des calculs DFT [SUT 06], par le fait que ces types de défauts ne créent pas de niveaux d'énergie dans le gap. En outre, il faut noter que généralement l'irradiation induit des défauts ayant des niveaux d'énergies dans le gap. Ceci conduit à la réduction du gap, comme a été observé dans certains matériaux tels que le SnO_2 , [DAV 07], [SHA 04], [SAN 08], [AHI 09]. On peut même passer d'un isolant à un métal comme le cas du SmB_6 après irradiation aux neutrons [KAR 07].

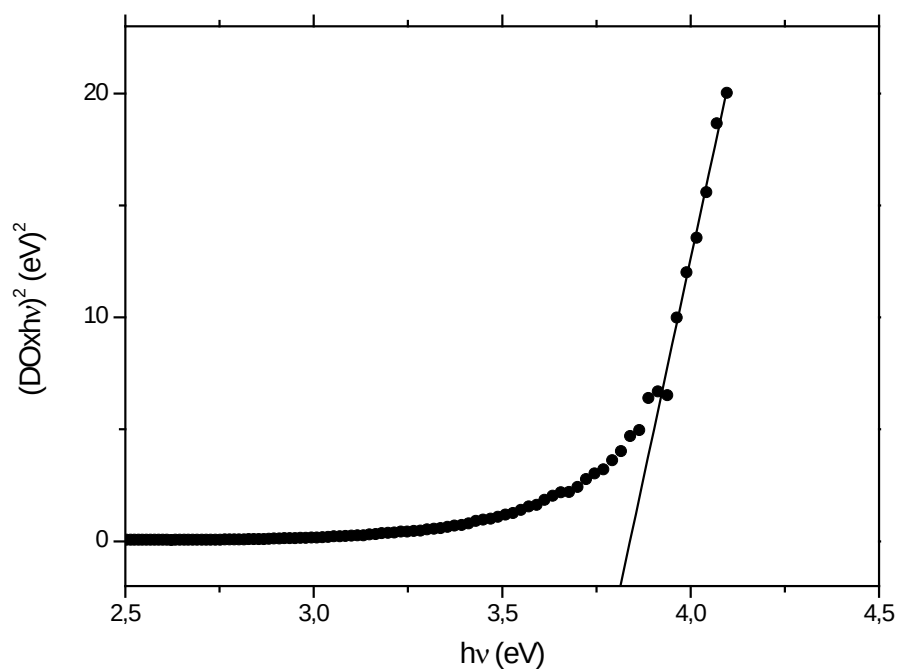


Figure IV.14 : détermination du gap de l'échantillon non irradié.

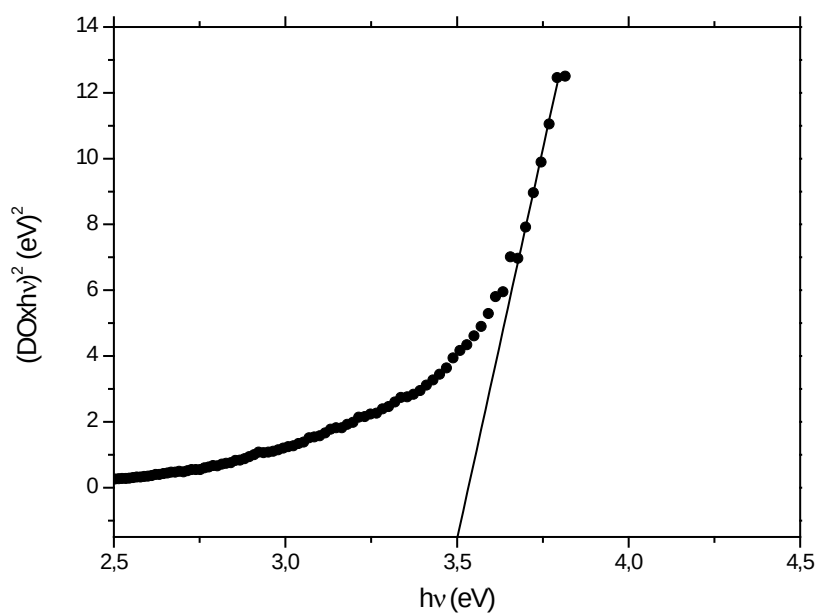


Figure IV.15 : détermination du gap de l'échantillon irradié à la dose 10 kGy.

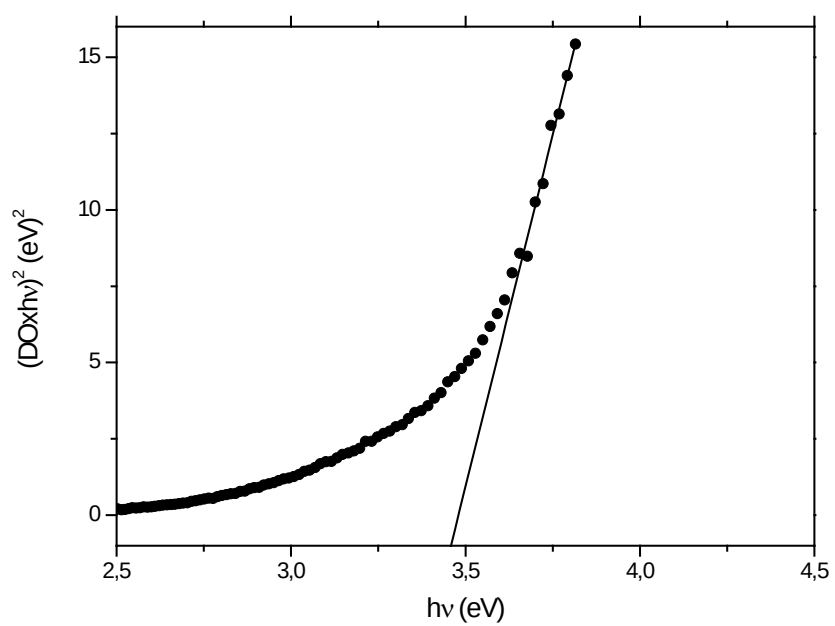


Figure IV.16 : détermination du gap de l'échantillon irradié à la dose 100 kGy.

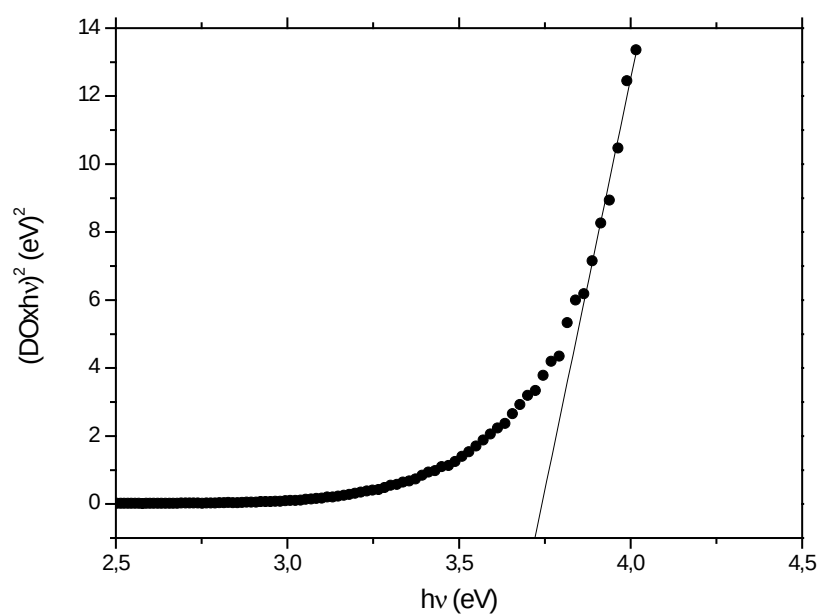


Figure IV.17 : détermination du gap de l'échantillon irradié à la dose 500 kGy.

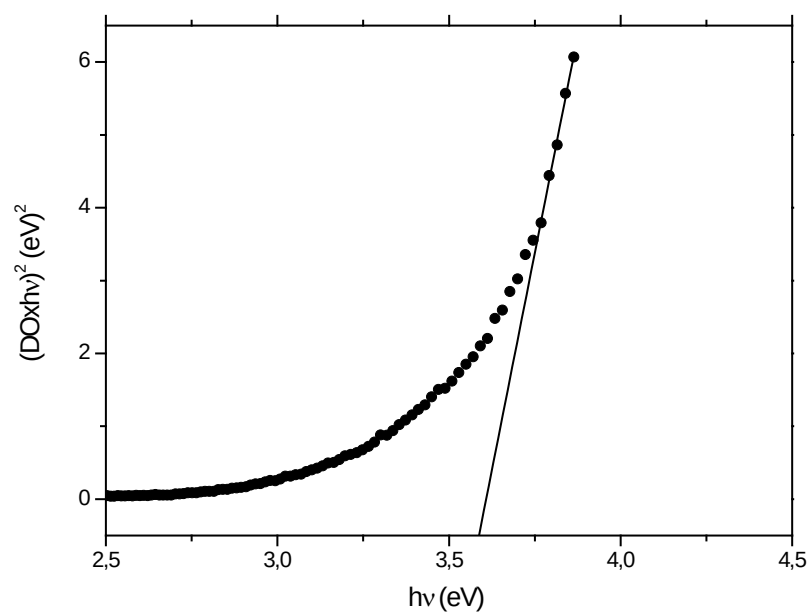


Figure IV.18 : détermination du gap de l'échantillon irradié à la dose 1000 kGy.

Dose (kGy)	0	10	100	500	1000
Gap (eV)	3.8 ± 0.4	3.5 ± 0.2	3.5 ± 0.5	3.7 ± 0.4	3.6 ± 0.3

Tableau IV.3 : valeurs du gap des différents échantillons irradié au gamma.

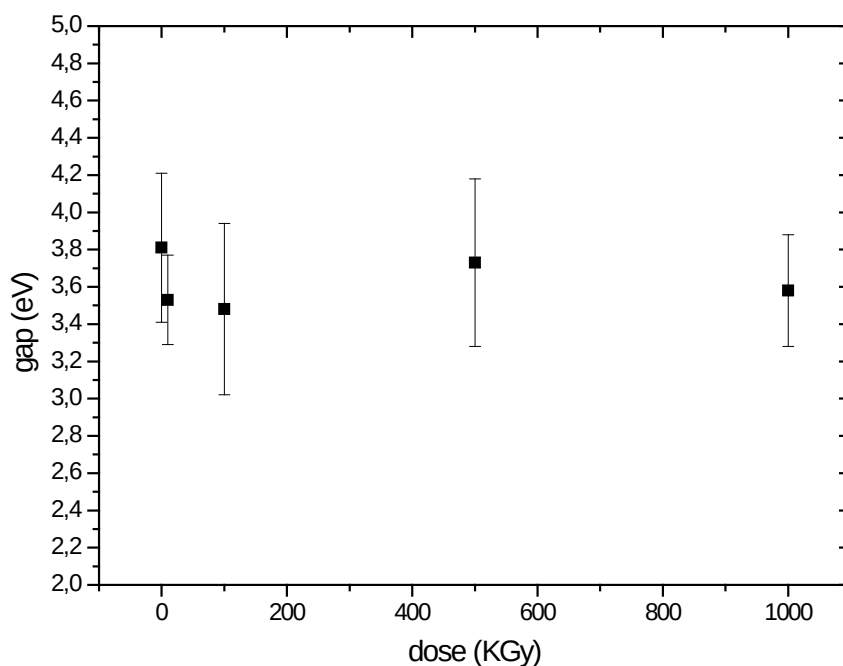


Figure IV.19 : Evolution du gap en fonction de la dose gamma.

IV.3.2. Propriétés électrique

La caractérisation électrique d'une couche mince intrinsèque, nécessite la mesure de sa résistivité et de sa conductivité. Dans notre cas nous avons utilisé la méthode dite quatre pointe ou la résistivité est déduite en utilisant la formule (III.12).

IV.3.2.1. Films irradiés aux neutrons :

La variation de la résistivité en fonction de la fluence des neutrons rapides est représentée sur la figure IV.20. La résistivité augmente rapidement en fonction de la fluence, elle atteint une valeur maximale à une fluence de $0.44 \times 10^{17} \text{ n.cm}^{-2}$. Cette valeur est de l'ordre de 4000 fois la résistivité d'un échantillon non irradié. Cette augmentation de la résistivité est due à la formation des défauts de type accepteurs à savoir les interstices d'oxygène et les lacunes de titane ou à la diminution des lacunes d'oxygène. Le phénomène similaire est observé dans les films de SnO_2 élaborés par la méthode sol-gel [SAN 08, IZE 09]. Ils ont expliqué cette allure

de résistivité par le changement de caractéristique électrique de TiO_2 de type n vers le type p . Pour les fluences élevées ($> 0.44 \times 10^{17} \text{ n.cm}^{-2}$), la résistivité atteint une saturation indiquant le recouvrement de défauts créés par irradiation.

IV.3.2.2. Films irradiés aux rayons gamma :

L'évolution de la résistivité en fonction de la dose des rayons gamma est représentée sur la figure IV.21. L'allure de la résistivité peut être expliquée de la façon suivante :

A faible dose, les électrons issus de l'ionisation des impuretés seront capturés par les lacunes d'oxygène (V_O^{+2}) et augmentent par conséquent le nombre de porteurs de charges (électron) ce qui explique la diminution de la résistivité. Au fur et à mesure que la dose augmente, la résistivité atteint une valeur constante correspondante aux doses comprises entre 100 et 500 kGy. Ceci est dû au fait que toutes les lacunes d'oxygène sont occupées. En suite, pour les doses élevées ($> 500 \text{ kGy}$), la résistivité augmente rapidement à cause du même phénomène observé dans le cas des neutrons.

Tenant compte des résultats obtenus après irradiation aux rayons gamma et neutron, il est clair que la résistivité dépend de la dose d'irradiation comme le montre la figure IV.22. Dans cette figure nous avons représenté la résistivité relative par rapport à l'échantillon non irradié en fonction de la dose.

La légère diminution de la résistivité à faibles doses ($< 100 \text{ kGy}$) indique l'augmentation des porteurs de charge négatifs. Ces porteurs de charge négatifs sont issus de l'ionisation des impuretés et piégés par les lacunes d'oxygène (V_O^{++}) en manifestant une configuration similaire à un atome d'hélium

$$\text{V}_\text{O}^{++} + 2 \text{ e} \equiv {}^4\text{He}$$

Ce type de défauts induit probablement des niveaux d'énergie dans le gap, ce qui explique la légère réduction du gap produite par l'irradiation à faible dose gamma observé dans la caractérisation optique.

L'augmentation de résistivité pour les doses élevées montre le changement des caractéristiques électrique de TiO₂ de type n vers type p. Cette allure peut être attribué à la diminution des lacunes d'oxygène ou à la formation des lacunes de titane ou interstices d'oxygène.

Tenant compte des travaux publiés récemment ou:

- l'irradiation diminue la concentration des lacunes d'oxygènes [BAY 11],
- le TiO₂ de type p à température ambiante est attribué aux lacunes de Ti [NOW 10].
- les lacunes de Ti ont une énergie de formation très faible, stable et diffuse très lentement [IAN 07].

Nous suggérons que l'irradiation aux neutrons induit une large concentration des lacunes de titane à la surface et elles sont responsables de changement de caractéristique électrique.

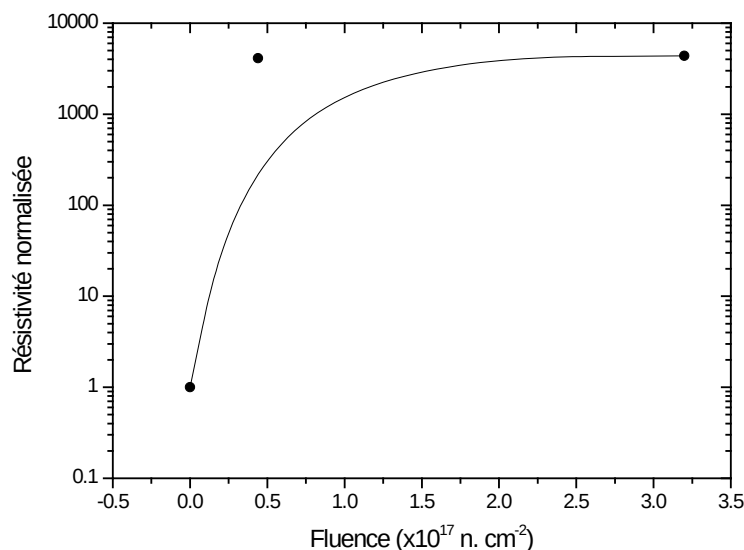


Figure IV.20 : Résistivité normalisée par rapport à l'échantillon non irradié en fonction de la fluence des neutrons rapides.

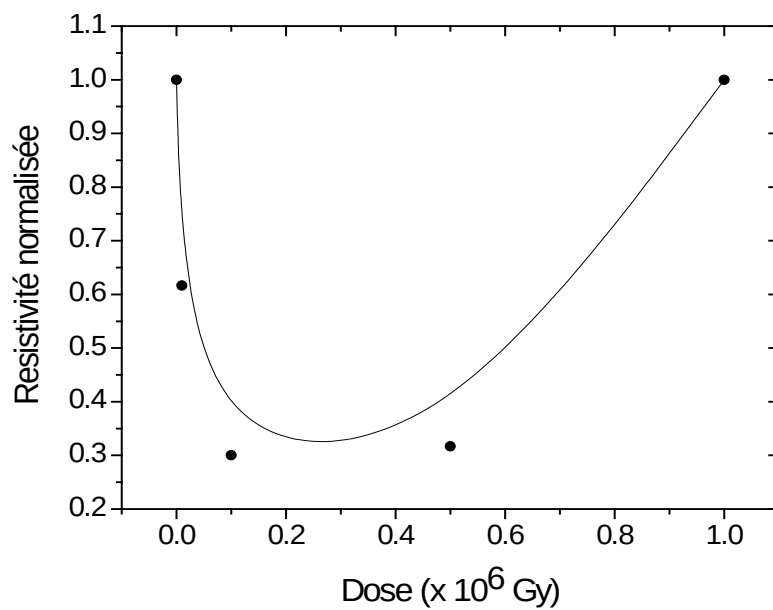


Figure IV.21 : Résistivité normalisée par apport à l'échantillon non irradié en fonction de la dose des rayons gamma.

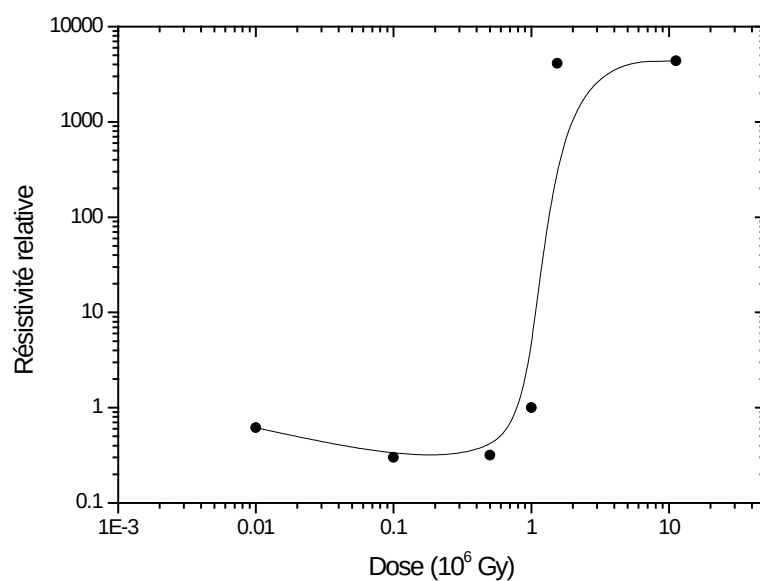


Figure IV.22 : Résistivité normalisée en fonction de la dose. La représentation est donnée en échelle log-log pour mieux montrer la variation.

IV.3.3. Propriétés structurales

IV.3.3.1. Films irradiés aux neutrons

Les spectres DRX obtenus pour les échantillons irradiés à différents fluences 0.44×10^{17} , 3.2×10^{17} , 6.4×10^{17} et $9.5 \times 10^{17} \text{ n.cm}^{-2}$ sont représentés sur les figures IV.23 Les spectres ont été enregistrés avec une incidence rasante fixée à $\theta = 2^\circ$. D'après ces figures nous voyons clairement l'apparition d'un seul pic situé à $2\theta \approx 25.33^\circ$ correspondant au plan (101) de la phase anatase.

IV.3.3.1.a. Mesure de la taille des grains

La taille moyenne du grain est déduite à partir de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense en appliquant la formule de Scherrer (éq. III.2). La largeur à mi-hauteur (FWHM) est déterminée grâce à l'ajustement effectué par le logiciel X'Pert High Score. Le travail consiste à éliminer d'abord la composante $K\alpha_2$ ensuite faire l'ajustement. Les résultats de cet ajustement et les tailles des grains correspondantes sont reportées dans le tableau IV.4. La variation de la taille des grains en fonction de la fluence est représentée sur la figure IV.24. Elle montre que la taille des grains reste presque constante avec une légère fluctuation qui peut être attribuée aux conditions d'élaboration.

Fluences des neutrons (n. cm ⁻²)	0	0.44×10^{17}	3.2×10^{17}	6.4×10^{17}	9.5×10^{17}
Largeur a mi-hauteur (°)	0.57 ± 0.03	0.72 ± 0.03	0.45 ± 0.03	0.3 ± 0.02	0.41 ± 0.03
Taille des grains (nm)	14.84 ± 0.78	11.72 ± 0.50	18.62 ± 1.24	28.35 ± 2.8	20.74 ± 1.55

Tableau IV.4 : Taille des grains en fonction des fluences des neutrons

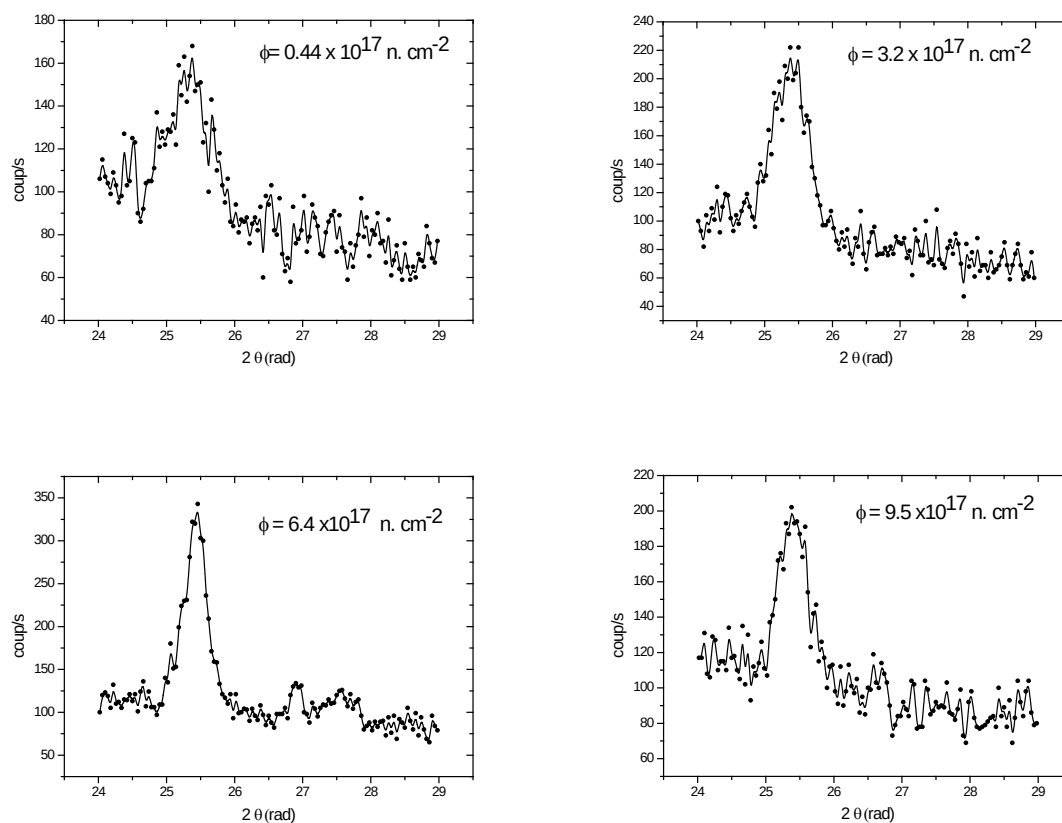


Figure IV.23 : Diffractogramme X des échantillons irradiés aux différentes fluences de neutrons.

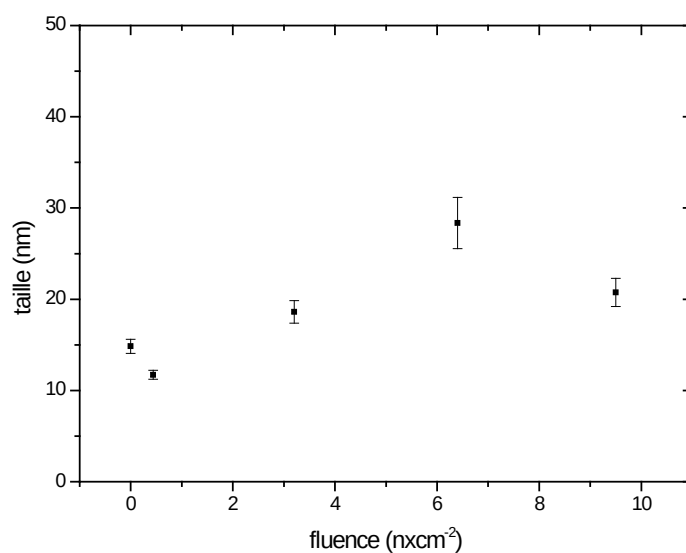


Figure IV.24 : Taille des grains des échantillons de TiO_2 déposés sur du silicium en fonction des fluences des neutrons.

IV.3.3.2. Films irradiés aux rayons gamma

Les spectres de diffraction X des films irradiés aux rayons gamma sont représentés sur la figure (IV.25). Nous remarquons l'apparition des deux pics situés à $\theta \approx 25.33^\circ$ et $\theta \approx 27.5^\circ$ correspondants respectivement aux phases anatase et rutile. Les valeurs de la taille des grains déduites du calcul de la largeur mi-hauteur en utilisant toujours le logiciel X'Pert High Score sont reportées dans Le tableau (IV.5) et représentées en fonction de la dose sur les figures IV.26 et IV.27 pour les phases anatase et rutile respectivement.

Nous constatons que la taille des grains est maintenue constante avec le changement de la dose gamma. Les faibles fluctuations sont attribuées aux conditions d'élaboration.

D'après les résultats obtenus après irradiation aux neutrons et rayons gamma ou la taille des grains n'est pas affectée montre la résistance de TiO_2 à l'irradiation.

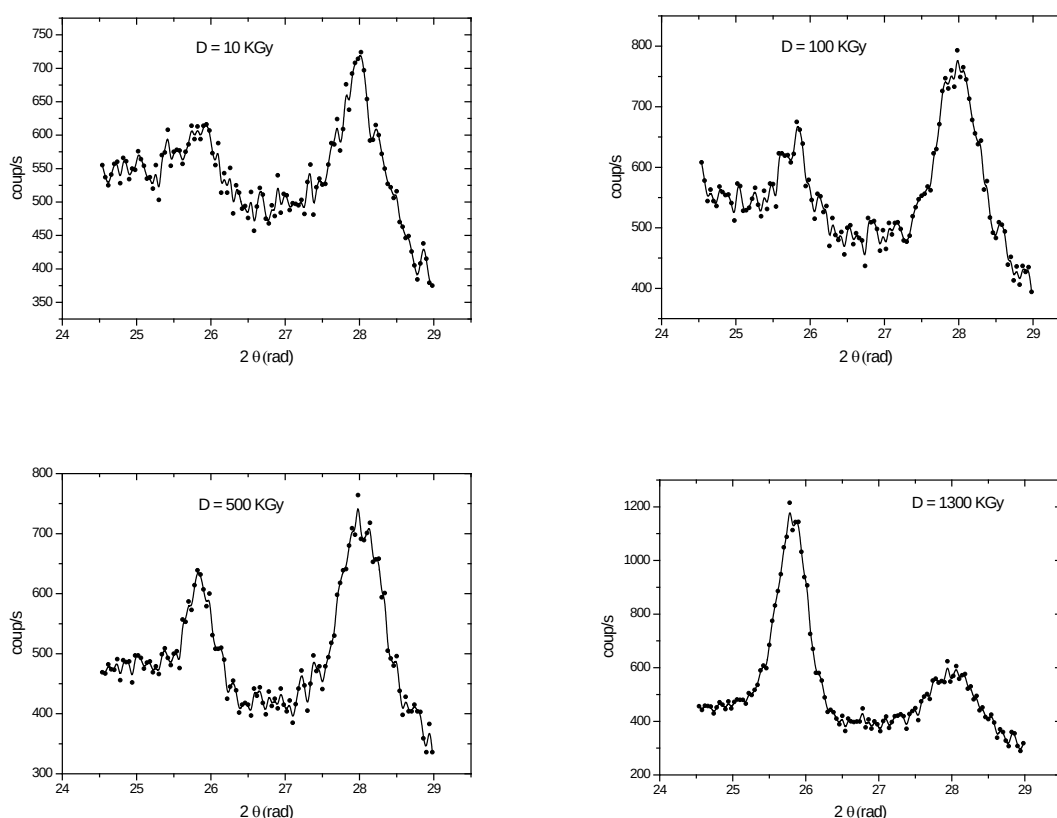


Figure IV.25 : Diffractogramme X des échantillons déposés sur du verre irradiés aux gammas

doses des gammas (KGy)	0	10	100	500	1300
Largeur à mi-hauteur ($^{\circ}$) anatase	0.34 ± 0.03	0.36 ± 0.03	0.28 ± 0.03	0.29 ± 0.03	0.35 ± 0.03
Taille des grains anatase (nm)	24.8 ± 2	23.6 ± 2	30 ± 3	29.3 ± 3	24.2 ± 2
Largeur à mi-hauteur ($^{\circ}$) rutile	0.44 ± 0.03	0.44 ± 0.03	0.45 ± 0.03	0.47 ± 0.03	0.46 ± 0.03
Taille des grains rutile (nm)	19 ± 1	19 ± 1	19 ± 1	18 ± 1	18 ± 1

Tableau IV.5 : Taille des grains des deux phases constituant les échantillons déposés sur du verre en fonction des doses gamma.

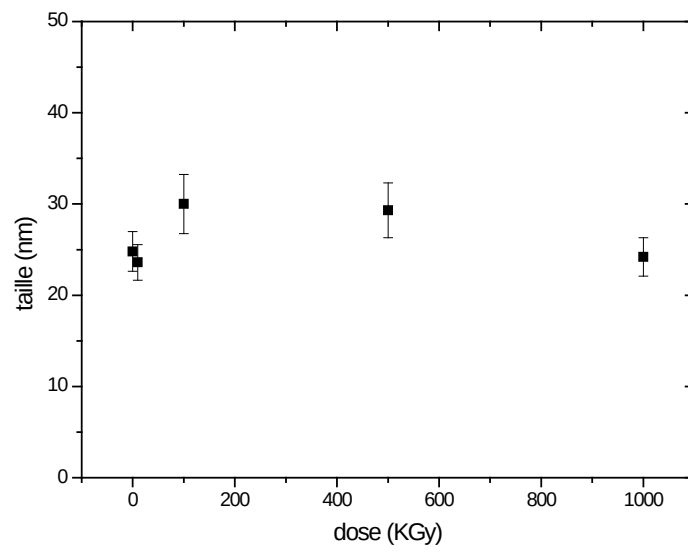


Figure IV.26 : Evaluation de la taille des grains de la phase anatase.

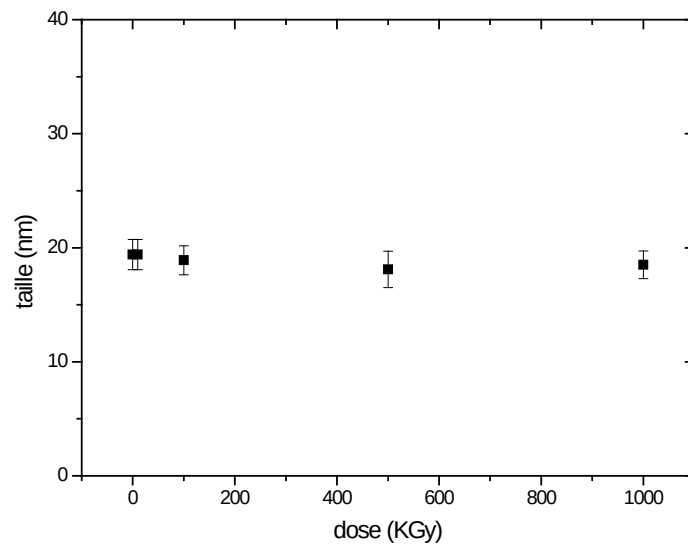


Figure IV.27 : Evaluation de la taille des grains de la phase rutile.

Conclusion

Ce travail a été consacré à l'étude de l'influence de l'irradiation aux neutrons et rayons gamma sur les propriétés optiques électriques et structurales des films de TiO_2 élaborés par la méthode sol-gel. Le dépôt est réalisé par la méthode Dip-coating sur deux types de substrat. Les échantillons irradiés au réacteur de neutrons ont été déposés sur du silicium et recuit à $450\text{ }^\circ\text{C}$ et ceux irradiés aux rayons gamma ont été déposés sur du verre et recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$. L'analyse par la Diffraction des rayons X rasante a montré que les échantillons déposés sur du silicium présentent une structure anatase, alors que ceux déposés sur du verre présentent un mélange de phase anatase et rutile. L'analyse par microscopie électronique à balayage a montré les dimensions nanométriques des grains de TiO_2 .

Après irradiation aux neutrons et rayons gamma, l'influence des défauts produits sur les propriétés optiques électriques et structurales a été étudiée en utilisant respectivement la spectrophotométrie UV-visible, la méthode des quatre pointe et la diffraction X rasante.

Les résultats des mesures optiques ont montré que le gap n'est pas affecté par l'irradiation aux neutrons et rayons gamma pour les doses élevées, par contre une légère diminution est constaté pour les faibles doses.

La résistivité présente une allure dépendante de la dose. La légère diminution de la résistivité à faible dose est expliquée par la formation de lacunes d'oxygène V_O avec deux électrons, équivalent à un atome d'hélium (donneur d'électron), la présence de ce type de défauts a donné naissance à des niveau d'énergie dans le gap, ce qui a engendré la légère diminution du gap observé dans la caractérisation optique, mais au fur et à mesure que la dose augmente au-delà de 500 kGy , la résistivité augmente rapidement pour atteindre une valeur très élevée par rapport à l'échantillon non irradié, tenant compte des travaux récents, nous suggérons que ce phénomène est probablement attribué à la formation des lacune de titane qui favorise la conversion des caractéristiques électriques de TiO_2 de type n-vers type-p.

La comparaison des mesures optiques et électriques indique que les défauts créés par irradiation dans le TiO_2 à doses élevées n'ont pas de niveaux d'énergie dans le gap en accord avec les résultats de [FER 09] et les calculs effectués par la DFT (Théorie fonctionnelle de la densité) [SUT 06].

Les mesures par la diffraction X rasante n'ont révélé aucun changement de la taille des grains après irradiation avec les neutrons et rayons gamma indiquant la résistance de TiO_2 à l'irradiation.

Références

- [AHI 09] R.R. Ahire, Abhay A. Sagade, S.D.C. Chavhan, V. Huse, Y.G. Gudage, F. Singh, D.K. Avasthi, D.M. Phase, Ramphal Sharma, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 373.]
- A. Karkin, Yu. Akshentsev, B. Goshchitskii, *Physica C* 460–462 (2007) 811–812].
- [AND 66] S. Anderson, A. D. Wadsley, *Nature (London)* 1966, 211, 581.
- [ARS 05] K. Arshak, J. Corcoran, O. Korostynska, *Sensors and Actuators A* 123–124 (2005) 194–198.
- [ARG 63] Argonne National Laboratory. – Reactor Physics Constants, USAEC Rapport ANL -5800, Juillet 1963.
- [BAY 11] S. Bayan, D. Mohanta, *Nucl. Instr. and Meth. B* 269 (2011) 374–379
- [BOC 92] Marc BOCCANFUSO, Thèse de doctorat.
- [BLA 73] Blanc (D.) – physique nucléaire, Masson et CIE, Paris 1973
- [BUL 80] M.A.Bulter, D.S.Ginley, *J. Mater.sci.*15 (1980) 19
- [CAR 03] C.J.Carlile. La production des neutrons. Institut Laue Langevin, 3800 Grenoble, France *J.Phys IV.France* 103. (2003)
- [COR 79] F. De Corte, L. Moens, A. Simonits, A. De Wispelaer, J. Hoste, *J. Radioanal. Chem.*, 52 (1979)295.
- [COR 81] F. De Corte, K. Sordo El-Hammami, L. Moens, A. Simonits, A. De Wispelaers J. Hoste, *J. Radioanal. Chem.*, 62 (1981)209.
- [CRO 55] D.T Cromer, K. Herrington, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 4708.
- [DAV 07] E.A. Davis, N.F. Mott, *Philos. Mag.* 22 (1970) 903
- [DIE 03] U. Diebold, “The surface science of titanium dioxide,” *Surface Science Reports* 48 , 53 (2003).
- [DUD 76] J. J. Duderstadt and L. G. Hamilton, *Nuclear Reactor Analysis*, Wiley, New York (1976), Chap. 2.

- [FER 09] R. Fernandes, N. Patel, R. Dholam, M. Adami, A. Miotello, Surface and Coatings Technology 203 (2009) 2579-2583.
- [FUJ 72] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37
- [GRA 01] M. Gratzel, "Photoelectrochemical cells," Nature 414(6861), 338 (2001).
- [GUN 07] Gunhild U. von Oertzen, Andrea R. Gerson. Journal of physics and chemistry of solids 68 (2007) 324-330
- [HOB 96] L.W. Hobbs, A.N. Sreeram, C.E. Jesurum, B.A. Berger. Nuclear instruments and methods in physics research B 116 (1996) 18-25.
- [IAEA 73] IAEA, Neutron Fluence Measurement. Technical Reports Séries N° 107 1970.
- [IAN 07] Ian. E. Grey, Nicholas C. Wilson, J. of Solid State Chemistry 180 (2007) 670-678
- [ICRP 87] ICRP Publication 51 (Annals of the ICRP, ISBN-10: 0080355870), Data for use in protection against external radiation, vol. 17(2/3), 1987.
- [IZE 09] M. Izerrouken_, S. Kermadi, N. Souami, A. Sari, M. Boumaour, Nucl. Instr. and Meth. A 611 (2009) 14–17.
- [KAC 99] S.M. Kaczmarek, R. Jablonski, Z. Moroz, I. Pracka, T. Lukasiewicz, Radiation defects in oxide compounds, Cryst. Res. Technol. 34 (1999) 719–728.
- [KAN 03] B.C. Kang, S.B. Lee, J.H. Boo. Surface and Coatings Technology 131 (200) 88-92 and S. C. Erwin, Phys. Rev. B **67**, 144415 _2003__ are
- [KOG 03] K Fokoya, I Kimura. Nuclear science and technology 423-428 (2003)
- [LEE 05] D-K. Lee, J.-I. Jeon, M.-H. Kim, W. Chio, H.-I. Yoo, J. Solid State Chem 178 (2005) 185-193
- [LEE 06] D.-K. Lee, H.-I. Yoo, Solid State Ionics 177 (2006) 1 – 9.
- [LIV 88] Livage J., Henry M., Sanchez C., Progress in Solid State Chemistry, 18 (1988) 259-341.

- [MOE 79] F. De Corte, L. Moens, K. Sordo El-Hammami, A. Simonits, J. Hoste, J. Radioanal. Chem., 52 (1979)305.
- [NAC 93] Nacir Tit, J.W. Halley, Marek T. Michalewicz, and H. Shore, Applied Surface Science 65/66 (1993) 246-251.
- [NOW 10] M.K.Nowotny Materials Letter 64 (2010) 928-930.
- [SAN 08] Sanju Rani, M.C. Bhatnagar, Somnath C. Roy, N.K. Puri, D. Kanjilal, Nucl. Instr. Phys. Res. B 266 (2008) 1987.
- [SHA 04] P. Sharma, M. Vashistha, I.P. Jain, Opt. Mater. 27 (2004) 395.
- [SLO 84] Slobodan Javanovic. The Effective Resonance Energy as a New Parameter in (n,g) Activation Analysis with Reactor Neutrons. Rijksuniversiteit Gent, Instituut Voor Nucleaire Wetenschappen 1984].
- [SRE 07] M.Sreemany, S.Sen, Materials Research Bulletin 42 (2007) 177-189[PHA 06] S. Na-Phattalung, M.F. Smith, K. Kim, M.-H. Du, S.-H. Wei, S.B. Zhang, S. Limpijumnong, Phys. Rev. B 73 (2006) 125205.
- [SUL 03] J. M. Sul-livan and S. C. Erwin, Phys. Rev. B 67, 144415 □2003□
- [WES 94] Westin G., Chemical Communications, (Stockholm University) 4 (1994).
- [ZAL 06] R.Zallen, M.P.Moret. Solide State Communication 154-157 (2006)
- [ZHO 02] Zhongchun Wang*, Ulf Helmersson, Per-Olov Kall. Thin Solid Films 405 (2002) 50–54
- [ZHU 98] R.Y. Zhu, Radiation damage in scintillating crystals, Nucl. Instrum. Meth. A 413 (1998) 297–311.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents

Ma femme

Mes deux yeux Wail et Syrin

Mes frères, mes deux sœurs et Toute ma famille

Hazem Rafik

Remerciement

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser ma thèse.

Mes remerciements les plus distingués s'adressent au Mr. **IZERROUKEN mahmoud**, maître de recherche A au Centre de Recherche Nucléaire de Draria CRND, qui a dirigé ce travail. Tout au long de ce parcours j'ai pu apprécier sa rigueur, sa compétence, son aide précieuse, sa patience, et j'ai pu ainsi profiter de ses connaissances et de ses conseils. Je lui exprime aujourd'hui toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je suis très particulièrement sensible à l'honneur que me fait Mr. **CHAMI Ahmed Chafik**, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene USTHB, l'un de mes professeurs de première année post graduation, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. J'estime beaucoup sa sérénité et ses aides qu'il m'a donné au cours l'année théorique.

Je remercie Mr **BELGAID Mohamed**, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene USTHB en acceptant de faire partie du jury, afin d'examiner mon travail. , je le remercie pour ses aides au cours de mes études de première année post-graduation.

Je remercie également **Mr. BRADAI Djamel**, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene USTHB, pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans le jury et d'avoir accepté de rapporter et d'examiner ce travail.

Je remercie vivement **Mr. GUITOUM Abderrahim**, maître de conférences au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger CRNA en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie également Mr. **KERMADI Salim** de l'UDTS, pour l'élaboration des échantillons.