

7

# **Défauts dus aux irradiations dans les solides**

**D. LESUEUR**

DRTBT 1991-13



# Defauts ponctuels



Qui : • différents types de défauts

• propriétés thermodynamiques

Comment : • Processus élémentaires de création

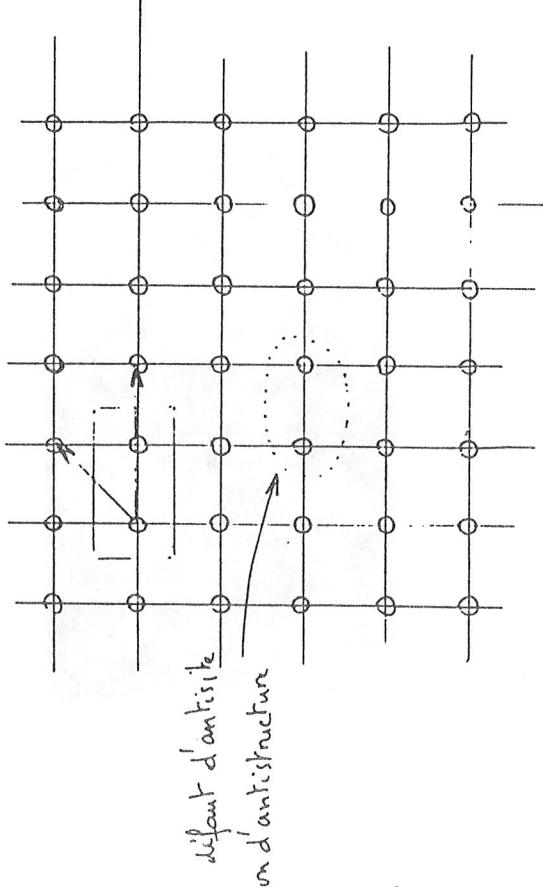
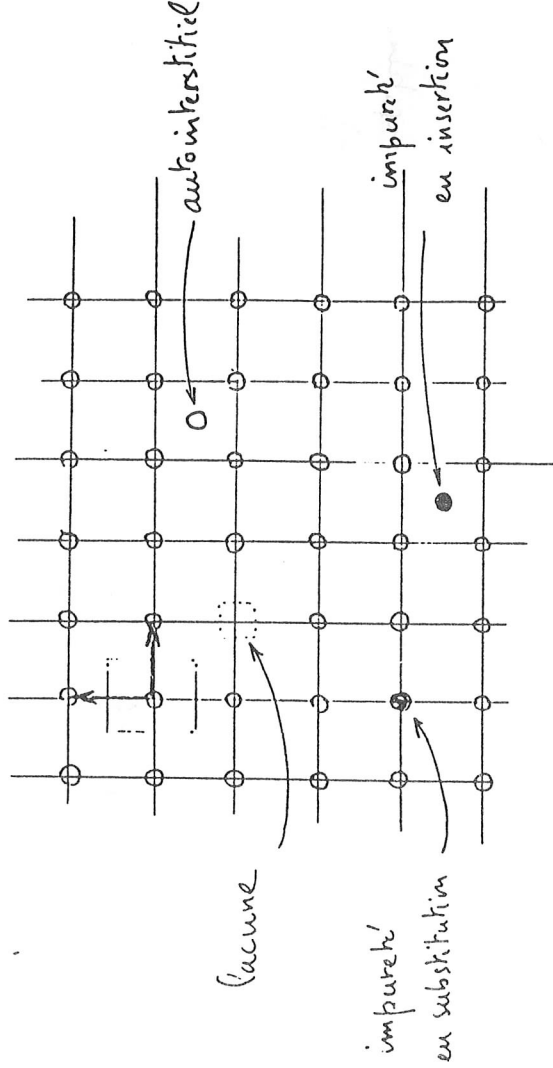
et de disparition par recombinaison

x seuils de concentration

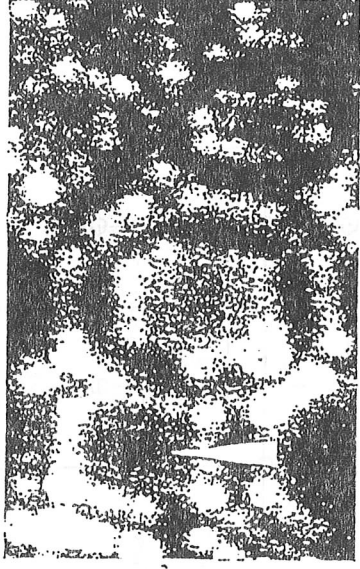
x seuils de température

Combien : • Estimation des nombres de défauts

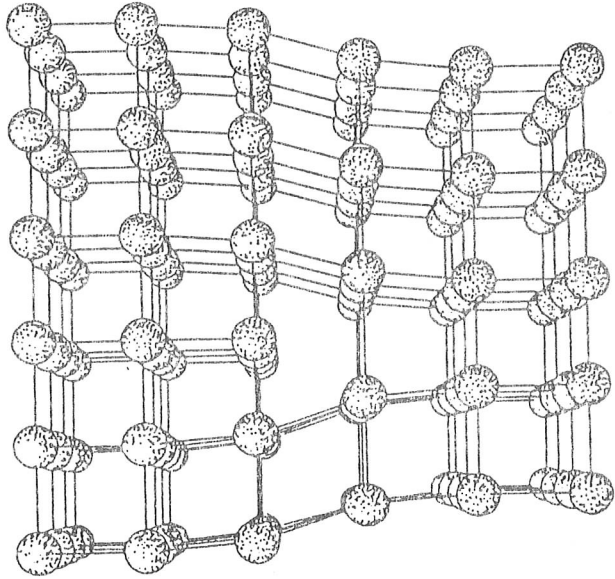
dans divers types d'inséquences.



Lucine dans du Blatine  
(microscopie à diffusion E.V. HÜLLER 1963)



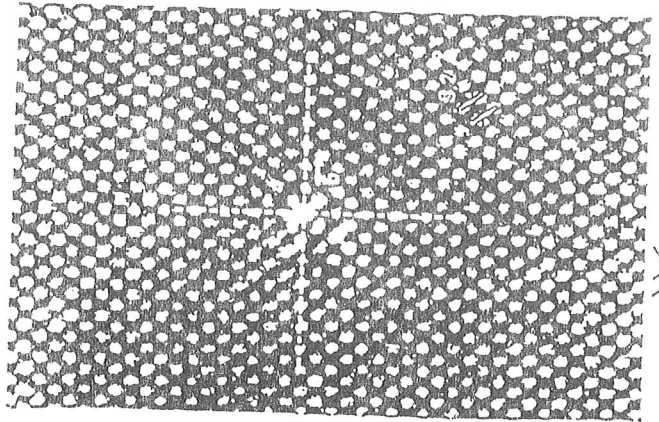
dislocation



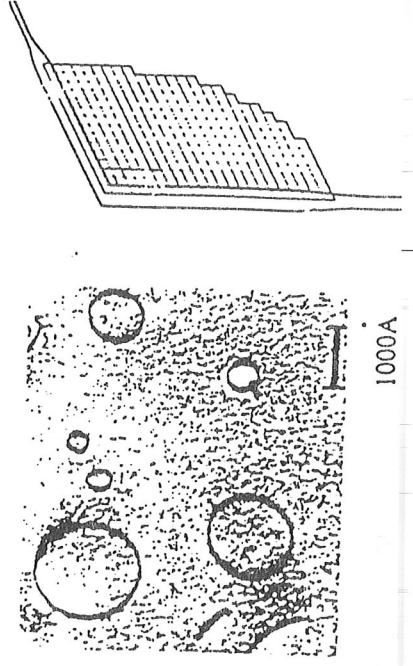
Micrographie électronique  
(haute résolution):

une dislocation dans  
du Germanium

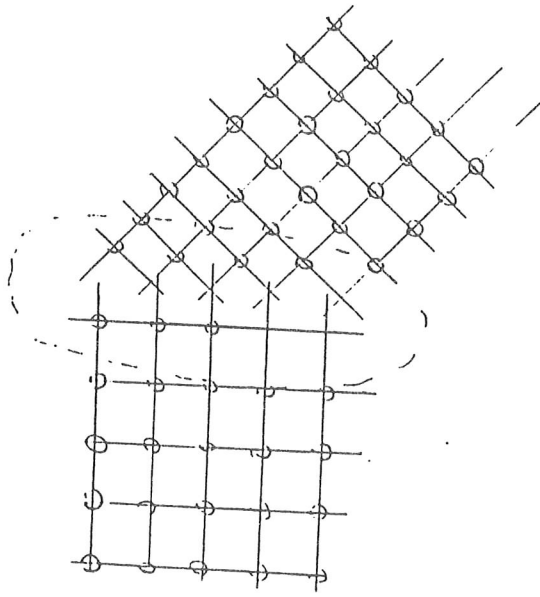
(A. BOUZEAT 1971)



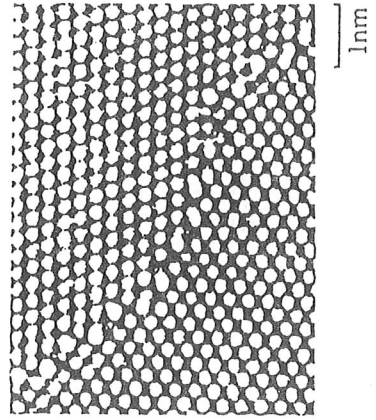
Bande de dislocation interstitielle dans du limyphère  
(microscopie électronique L. ZUPPIKOLI 1977)



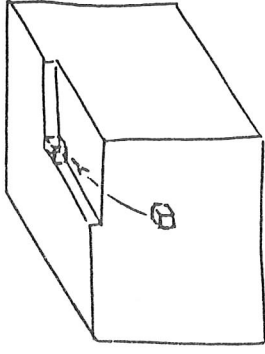
Joints de grains



Joint de grains dans du Silicium  
(microscopie électronique haute résolution, A. BOURGET 1975)



Lacunes :



Energie :  $\Delta E = E_{fl} \approx E_s$  énergie de solution  $\approx 1 \text{ eV}$   
 ou de solubilisation

Volume :  $\Delta V = V_{fl} \approx V_{at}$  volume atomique  
 volume de formation

Enthalpie :  $\Delta H = H_{fl} = E_{fl} + pV_{fl} \approx E_{fl}$   
 $\rightarrow \approx 10^{-5} \text{ eV}$

Entropie : • configuration :  $S_c$

T fixe,  $c_c$  concentration atomique de lacunes  
 N nombre de sites atomiques

$$\Rightarrow S_c = -N k_B \left[ c_c \ln c_c + (1-c_c) \ln (1-c_c) \right]$$

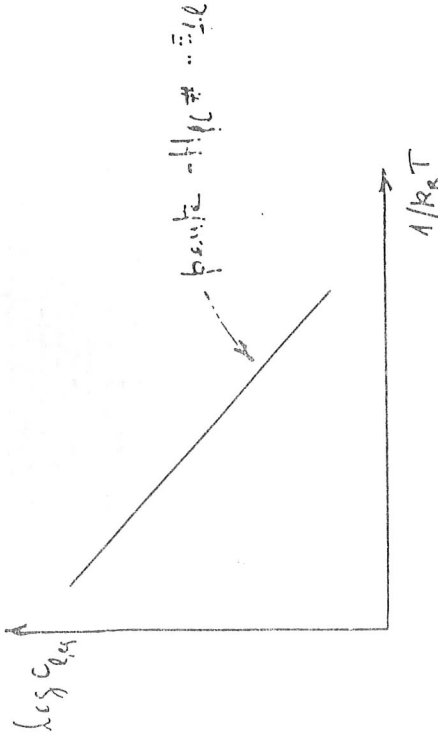
• formation :  $S_{fl}$  vient de la modification des modes de vibration.  
 • ne dépend pas de  $c_c$   $\approx k_B / \text{lacune}$

Enthalpie libre :  $\Delta G(\_) = N c_c H_{fl} - T S_c - N c_c T S_{fl}$

⇒ à une température donnée, ∃ une concentration

d'équilibre de lacune  $C_{l,eq}$  telle que

$$\frac{\partial G}{\partial C} = 0 \Rightarrow \frac{C_{l,eq}}{1 - C_{l,eq}} = e^{\frac{S_{li}}{k_B} - \frac{H_{li}}{k_B T}} \neq C_{l,eq}$$

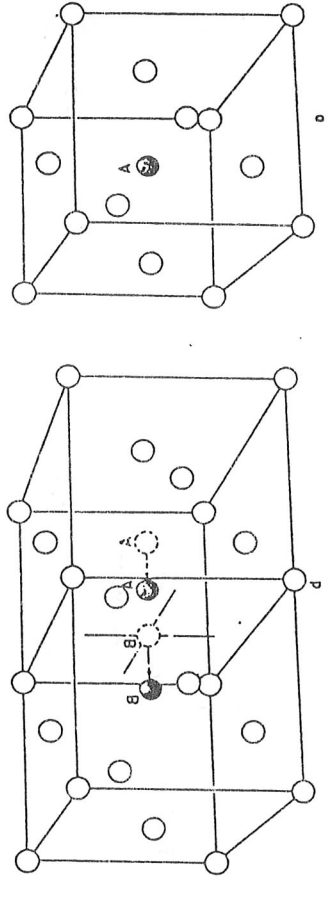


$E_X: E_{fl} = 1 \text{ eV} \quad T = 1160 \text{ K} \Rightarrow C_{l,eq} = 4 \cdot 10^{-5}$

	$H_{fl}(\text{eV})$	$V_{fl}/V_{at}$	$S_{fl}/k_B$	$C_{l,eq}(T_m)$
Au	1.0	0,55	3,1	$7 \cdot 10^{-5}$
Cu	1,3		1,5	$2 \cdot 10^{-4}$
Al	0,7	≈ 1	1,7	$9 \cdot 10^{-4}$
Ge	> 2	?	?	< $10^{-16} \text{ cm}^{-3}$
Si	> 4			

## Interstitials

• Exemple du réseau cubique à faces centrées



Energie  $\Delta E = E_{fi} \sim \epsilon_{LV}$

Volume  $\Delta V = V_{fi} \sim V_{at}$

Enthalpie  $\Delta H = H_{fi} = E_{fi} + pV_{fi} \neq E_{fi}$

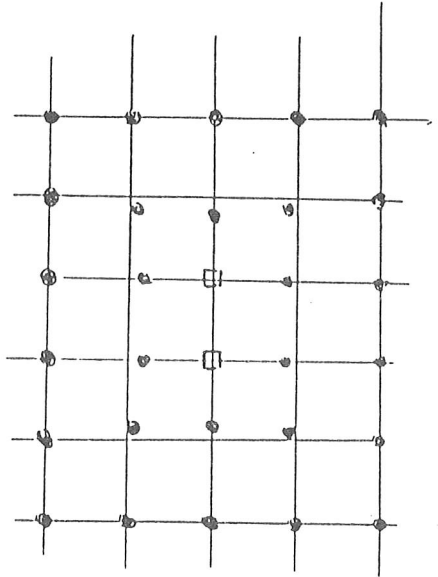
Entropie - configuration  $S_c$  : dépend de la symétrie du défaut  
- formation  $S_{fi} \sim k_B z$

Enthalpie libre  $\Delta G = N C_i H_{fi} - T S_c - N C_i T S_{fi}$

Pour l'exemple :  $C_{i,eq} = 5e^{-\frac{H_{fi}}{k_B T}} - \frac{H_{fi}}{k_B T} e$

Ex  $E_{fi} = 5 \text{ eV} \quad T = 1160 \text{ K} \Rightarrow C_{i,eq} = 10^{-22} \text{ !!}$

Exemple : la bilacune



Enthalpie :  $H_{vac} = 2 H_{fc} - \Delta H_{rel}$

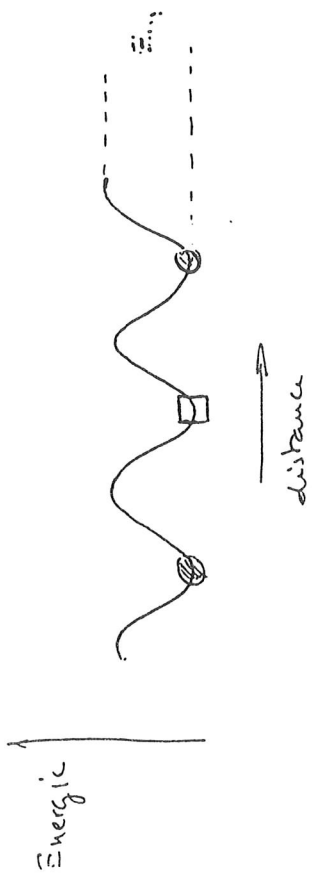
enthalpie de liaison  
(1 pour 1/2 et)

Z : nombre de sites de 1<sup>ers</sup> voisins équivalents

$$\Rightarrow C_{vac} = \frac{Z}{2} e^{-\frac{H_{vac}}{k_B T}}$$

Ex.  $E_{fc} = H_{fc} = 1 \text{ eV}$   
 $T = 1160 \text{ K}$   
 $\Rightarrow \left( \frac{C_{vac}}{C_{at}} \right) = 5 \cdot 10^{-3}$

Migration libre



$\nu$  fréquence d'attaque  
 Z nombre de sites 1<sup>ers</sup> voisins équivalents

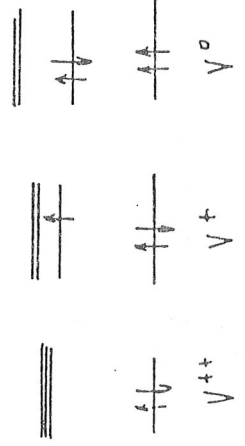
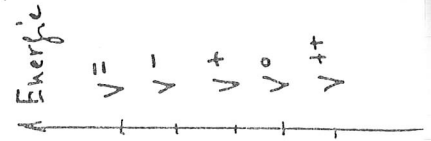
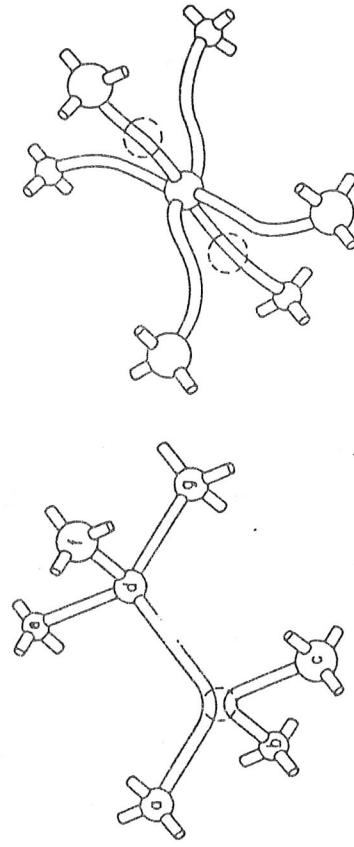
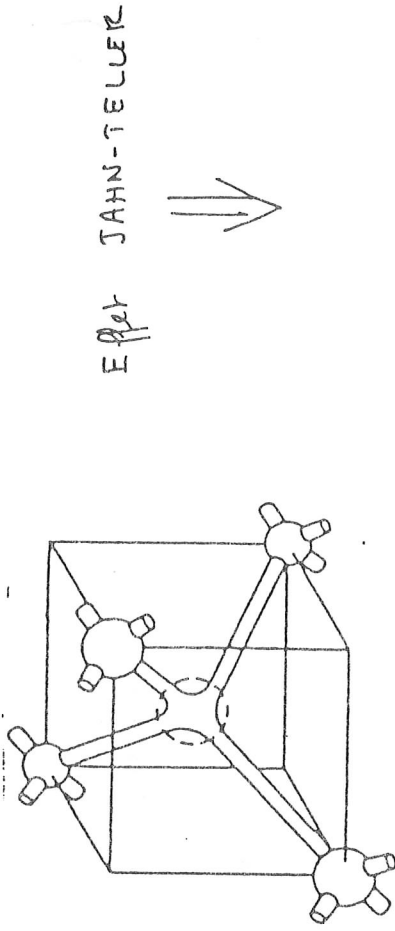
$$\nu_s = Z \nu \exp\left(-\frac{E_{act}}{k_B T}\right)$$

(fréquence de saut)

- lacune  $E_{vac}$  vs  $1 \text{ eV}$
- interstitiel  $E_{int}$  vs  $1 \text{ eV}$  (vs  $E_{vac}$  en 2<sup>es</sup> voisins)

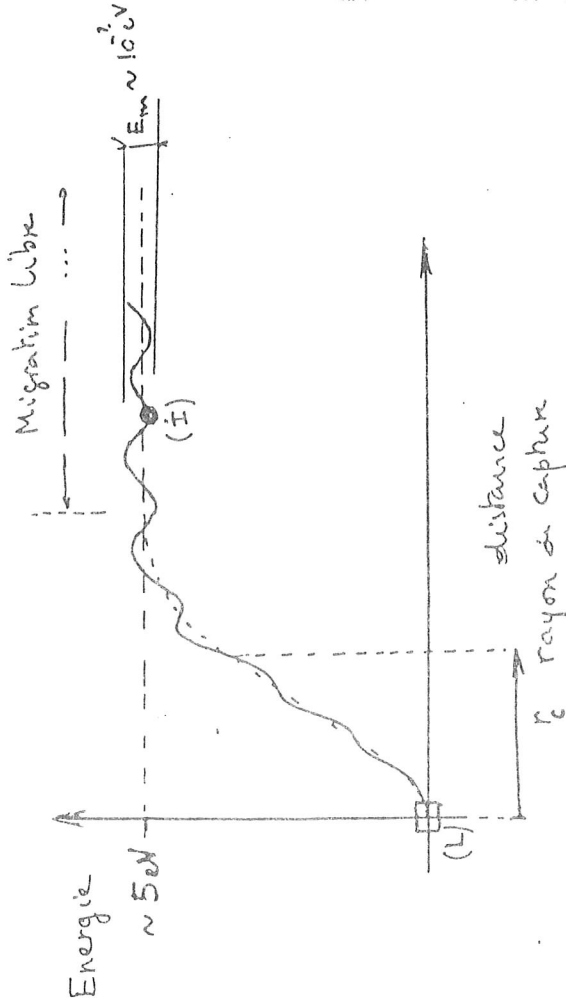
Structure électronique,

Exemple : lacune dans le silicium



Migration en présence d'un puits :

Exemple : la paire de Frenkel  
lacune + interstitiel



⇒  $\exists$  un volume de recombinaison spontané (athermique)



# IRRADIATION:



2 types de collisions :

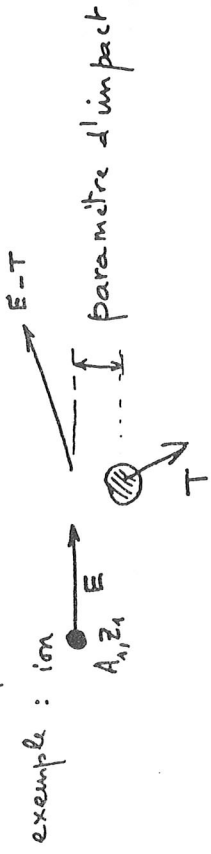
- avec les  $e^-$  : [excitation électronique / ionisation]
- avec les noyaux : • chocs nucléaires élastiques
- réactions nucléaires

Dépôt d'énergie :

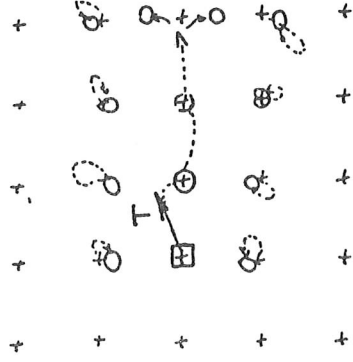
- création de défauts : énergie stockée
- agitation thermique : dissipation



# Chocs nucléaires :

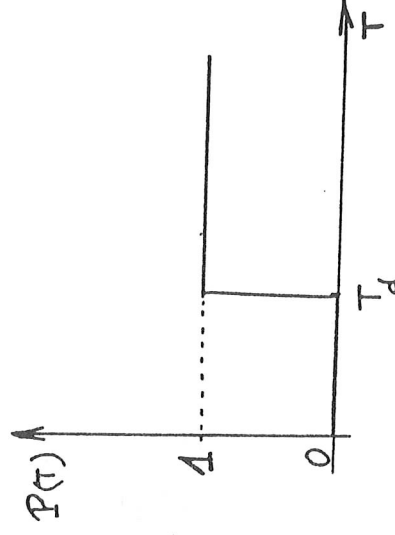


$$0 \leq T \leq T_m = \frac{4A_1A_2}{(A_1+A_2)^2} E$$



$T > T_d$   
 énergie seuil  
 de déplacement  
 $\sim 25 \text{ eV}$

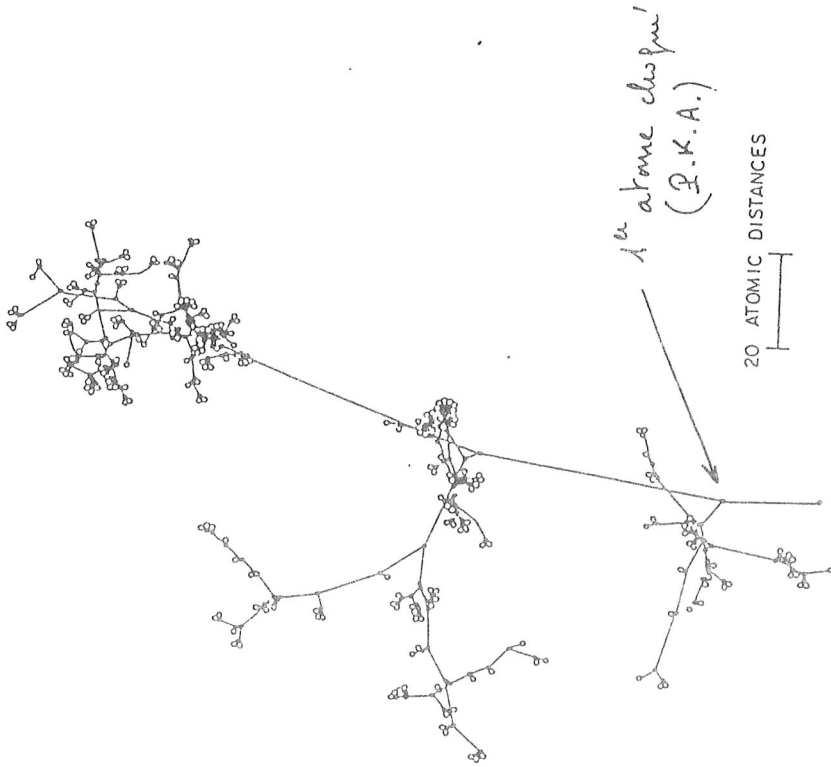
(énergie stockée  $\sim 4 \text{ à } 6 \text{ eV}$ )



$T_d$  peut dépendre  
 de la direction  
 cristallographique

## Cascades de déplacements

- $0 \leq T < T_d$  pas de déplacement
- $T_d \leq T < 2T_d$  1 déplacement
- $2T_d \leq T$   $\geq 1$  déplacements(s)



libre parcours moyen

$$\lambda = \frac{1}{\sigma n}$$

## Excitation électronique

création d'un défaut cristallin si il existe un mécanisme permettant de transformer l'énergie cédée à un électron en énergie potentielle du réseau cristallin.

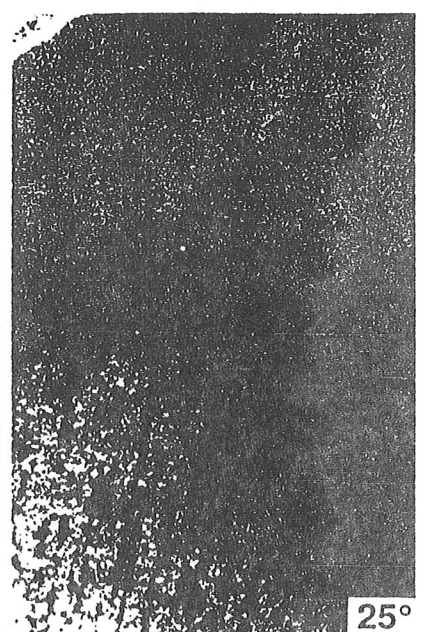
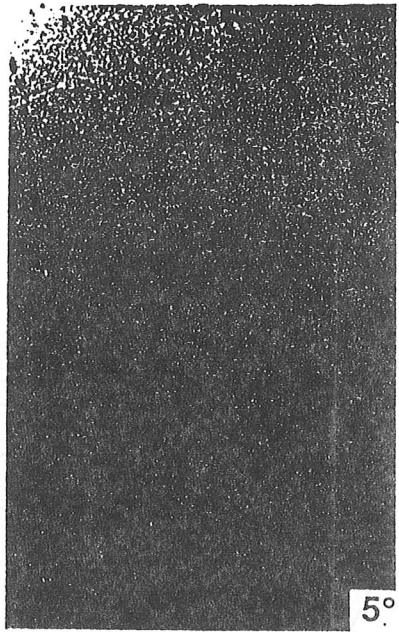
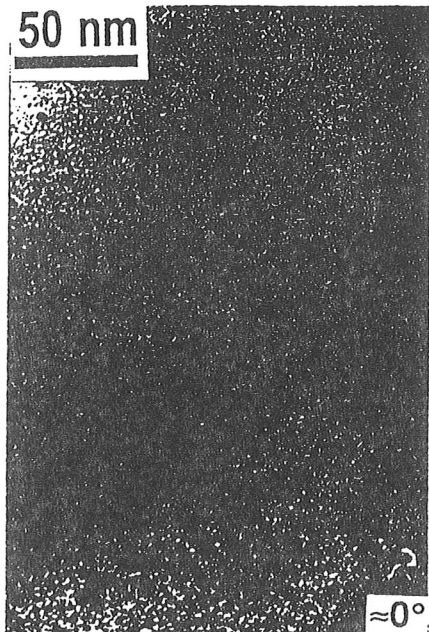
$\Rightarrow$  Influence de la structure électronique du matériau.

- création de défauts "puceles"
  - matériaux organiques:
    - formation de radicaux libres
    - réticulation des polymères
  - isolants inorganiques:
    - création de centres colorés

Le dommage est proportionnel à l'énergie absorbée

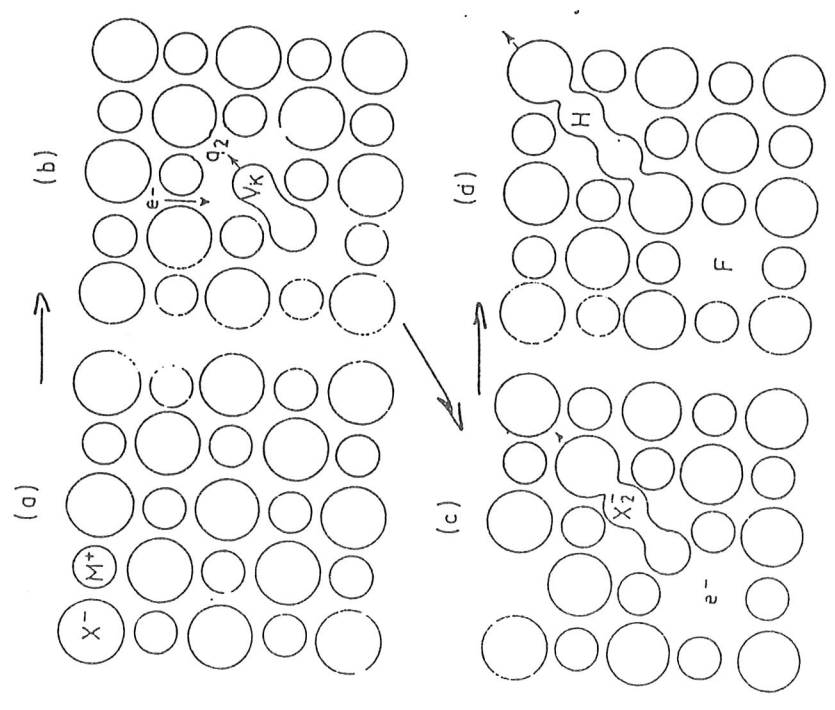
- effets collectifs  
création de "traces" dans certains isolants
- et même parfois dans certains matériaux métalliques

50 nm



Ni - Zr (2)  $7 \times 10^{11}$  U  $2.8 \text{ GeV} / \text{cm}^2$

A. BARBU, A. DUNLOP, D. LESUEUR  
R.S. AVERBACK (1990)



creation d'un "centre F" dans un halogénure alcalin.

# Ions

collisions avec les électrons :

$$T_{e, \text{max}} = 2m_e v^2$$

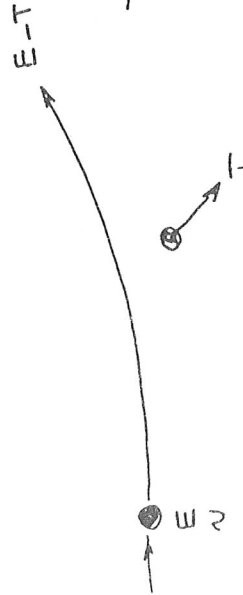


$$\Rightarrow -\frac{dE}{dx} \propto v^2 \propto E \quad \text{for } E \lesssim E_1$$

$$\propto \frac{\log(E)}{E} \quad \text{for } E \gtrsim E_1$$

$$E_1 \sim 99 \text{ keV/amu}$$

collisions avec les noyaux :



$$T_M = \frac{4A_1 A_2 E}{(A_1 + A_2)^2}$$

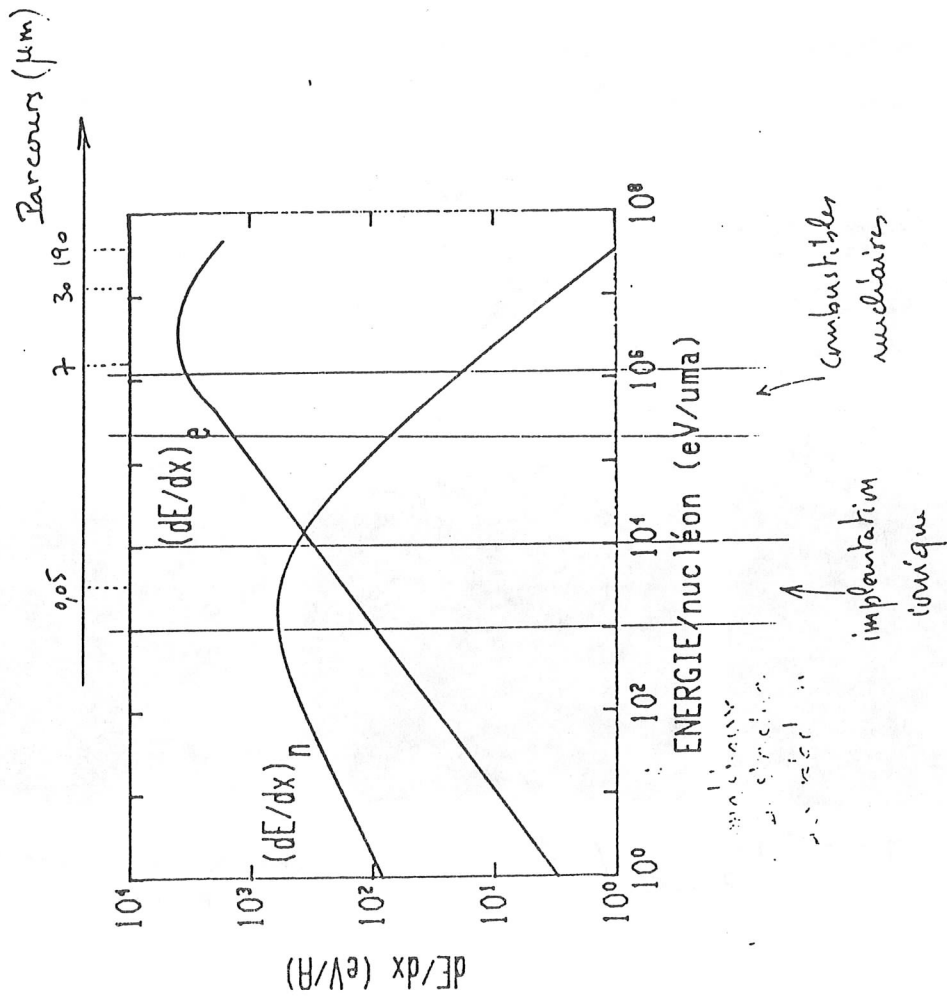
- petit paramètre d'impact  $\Rightarrow$  pas d'écran

$$\rightarrow \text{Rutherford} \quad \frac{d\sigma}{dT} \propto \frac{(Z_1 Z_2)^2 A_1}{A_2} \frac{1}{E T^2}$$

- si un potentiel d'écran ...

$$\rightarrow \frac{dE}{dx}$$

Xe  $\rightarrow$  Fe



# Electrons

collisions avec les électrons

$$T_{e\text{-max}} = E$$

$$-\frac{dE}{dx} \sim 0,1 \text{ eV}/\text{\AA} \quad \text{pour } E \sim 1 \text{ MeV}$$

collisions avec les noyaux :

$$\frac{d\sigma}{dT}(E,T) = \frac{d\sigma_R(E,T)}{dT} \times R(\theta)$$

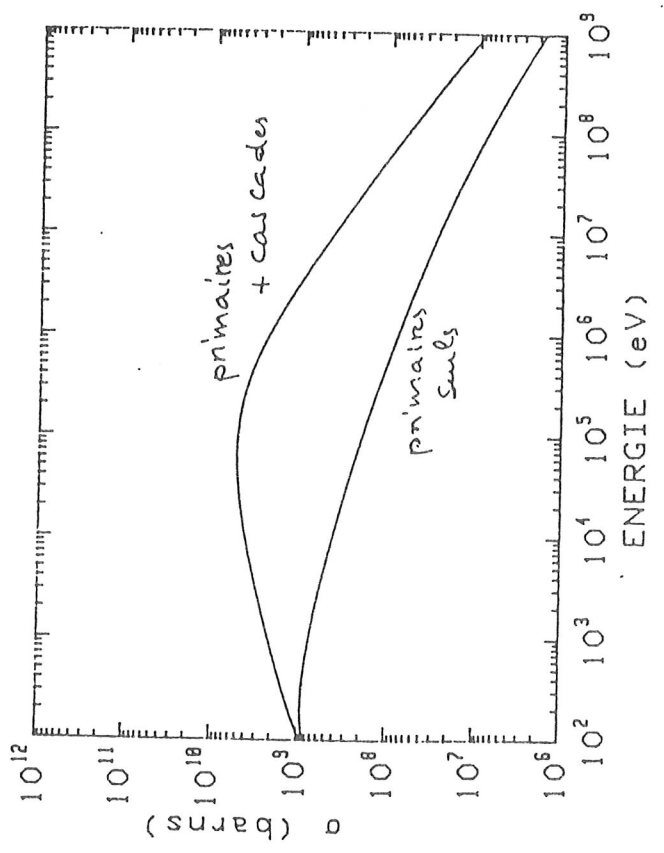
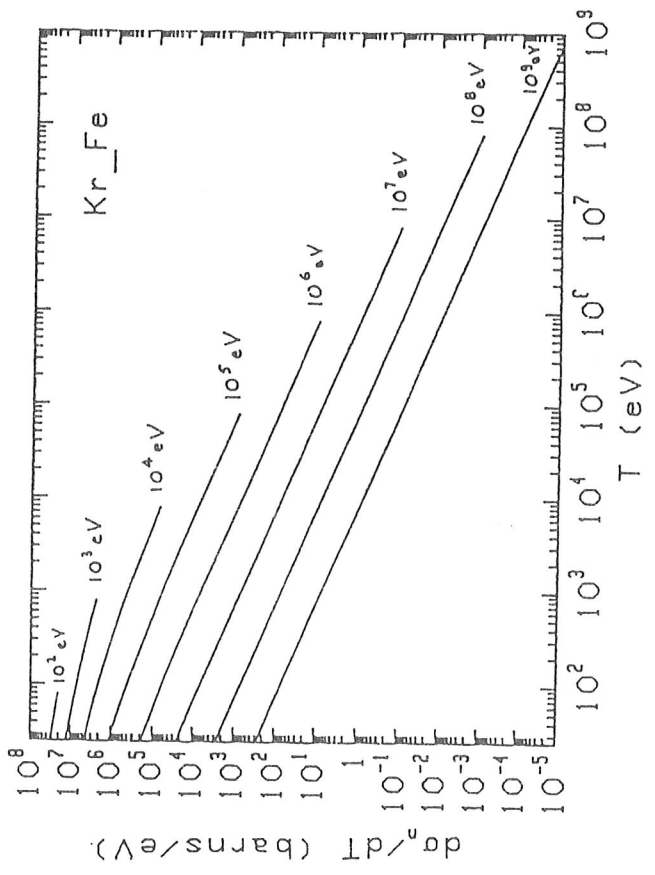
Rutherford  
Mott

$$T_m = \frac{2E(E + 2mc^2)}{M_0c^2}$$

$$-\frac{dE}{dx} \sim 10^{-5} \text{ eV}/\text{\AA}$$

$\sigma_d \sim 100 \text{ barns}$

$\Rightarrow \lambda \sim 1 \text{ mm}$  entre 2 déplacements



# Neutrons

• collisions élastiques:

$$T_m = \frac{4A_2}{(A_2+1)^2} \cdot E \quad \# \quad \frac{4}{A_2} E$$

# collisions de sphères dures ( $\rightarrow$  auf resonance)

$$\frac{dT}{dT} = \frac{\sigma_0}{T_m}$$

$$\sigma_0 = 4\pi R^2 \approx 4\pi A_2^{2/3} (1.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm})^2$$

$$\approx 1 \text{ barn}$$

peu dépendant de l'énergie

• collisions inélastiques

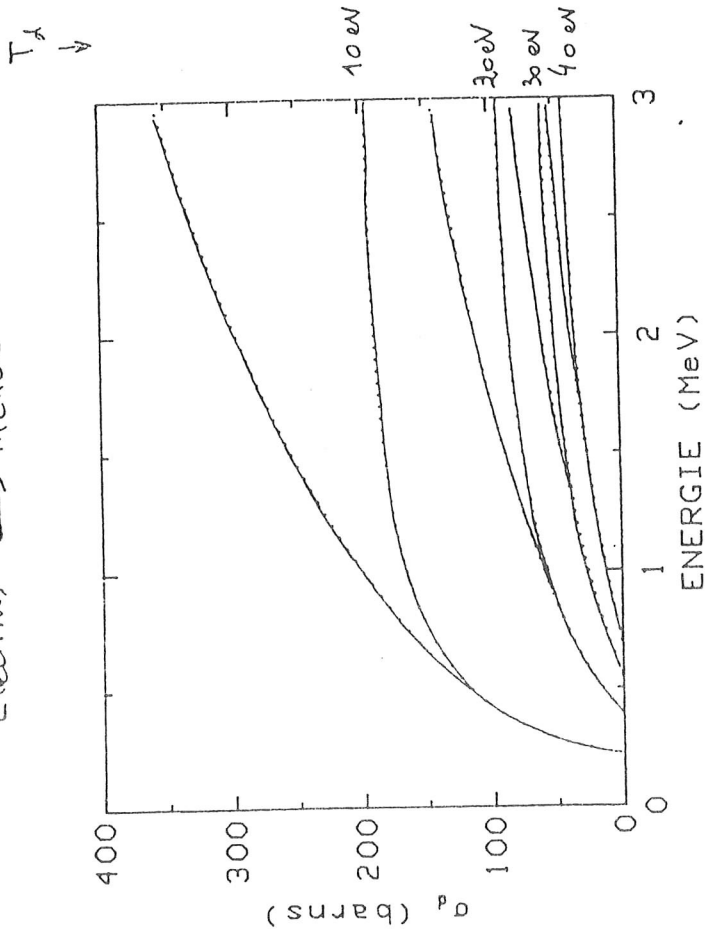
- réactions ( $m, n, \gamma$ )



$$T_m \# \frac{4E}{A_2} \left(1 - \frac{E_T}{2E}\right)$$

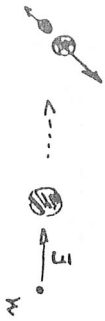
$$\frac{dT_i}{dT} \# \frac{\sigma_i}{T_m}$$

Electrons  $\rightarrow$  Nickel



vert: déplacements primaires seuls

rouge: déplacements primaires + cascades



$(n, \gamma)$  examples: Cu  $E_p = 388 \text{ eV}$   $\sigma = 3,8 \text{ barns}$   
 Cd  $E_p = 133 \text{ eV}$   $\sigma = 2,500 \text{ barns}$

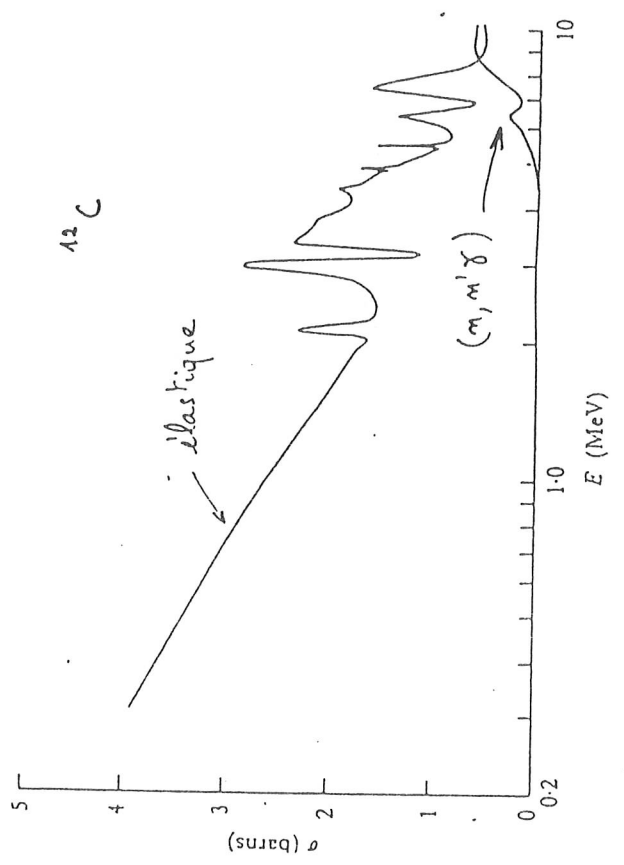
$$E_p = \frac{E_p^2}{2M_p c^2} (E_p + 2M_p c^2) + e^-(E_p)$$

$\hookrightarrow$   $\sigma$  goes to  $\approx 100 \text{ eV}$

$(n, p), (n, \alpha)$  : 2 ions dont un léger  
 exemples :

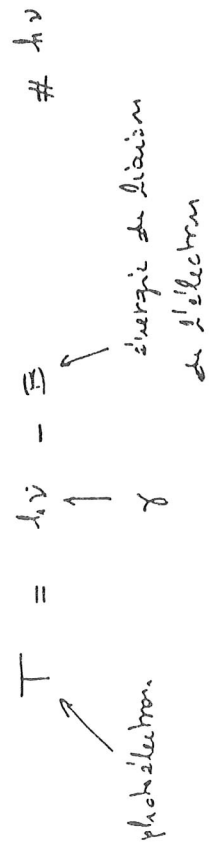
${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  :  $\alpha (2 \text{ MeV}) + {}^3\text{H} (2,7 \text{ MeV})$  950 barns  
 ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$  :  $\alpha (1,7 \text{ MeV}) + {}^7\text{Li} (1 \text{ MeV})$  3990 barns

$(n, fission)$  : 2 ions lourds  
 ${}^{235}\text{U}(n, fission)$  : FL (60 MeV) + F.L. (9,5 MeV) 582 barns



Gamma

• Effet photo-électrique



• Effet Compton

- avec moyen : T beaucoup trop petit  
- avec électrons : pour un élan des électrons



$$T = h\nu \frac{\alpha(1 - \cos\theta)}{1 + \alpha(1 - \cos\theta)}$$

$$\alpha = \frac{h\nu}{m c^2}$$

$$T_M = h\nu \frac{2\alpha}{2\alpha + 1}$$

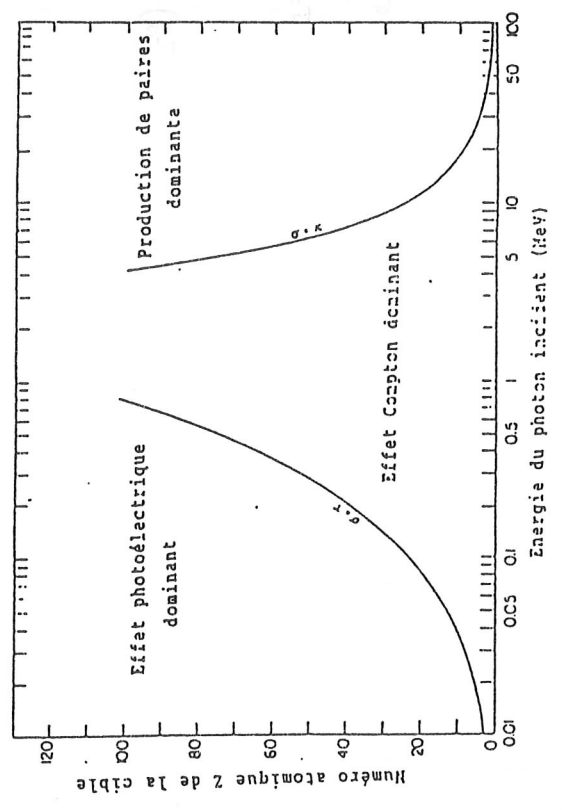
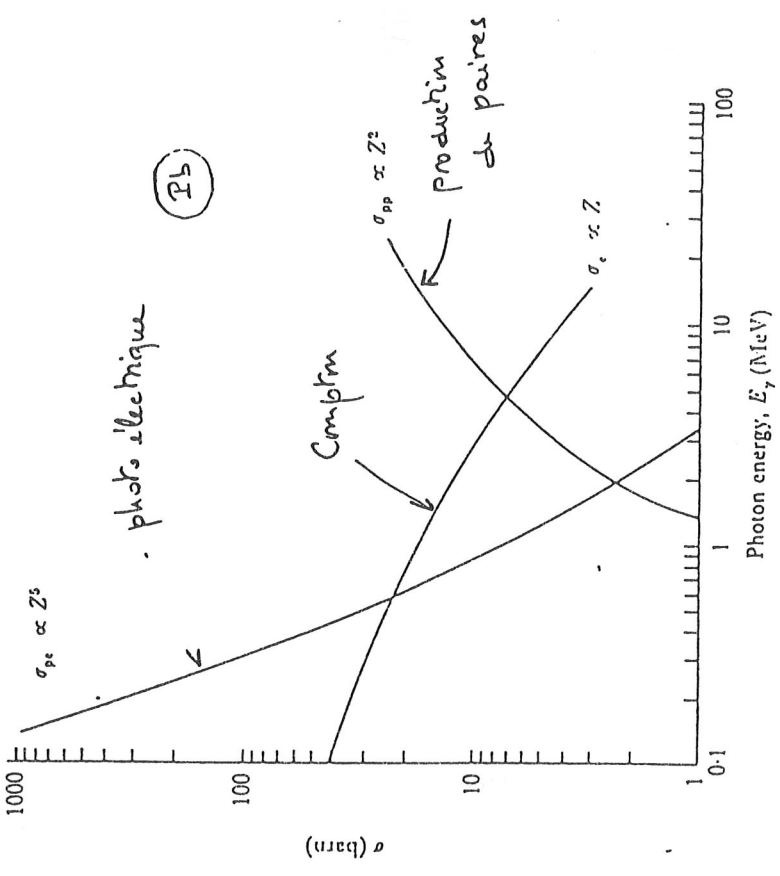
• Production de paire  $e^-e^+$

$$T^+ + T^- = E_\gamma - 2m c^2$$

• Réaction nucléaire : émission d'un photon

$$T = E_n \frac{A_1}{A_2} \sim 1.05 \text{ MeV}$$

au-dessus de  $E_\gamma \sim 1.05 \text{ MeV}$





si ralentissement électronique :

terme supplémentaire

$$n(E) = \dots + \int_0^{T_{me}} \omega_e dR \int_0^{T_{me}} \frac{d\sigma_e(E,T)}{dT} [n(T) + n(E-T)] dT - \left[ \int_0^{T_{me}} \omega_e dR \int_0^{T_{me}} \frac{d\sigma_e(E,T)}{dT} dT \right] n(E)$$

$$T \leq T_{me} = 2 m_0 v^2 \ll E$$

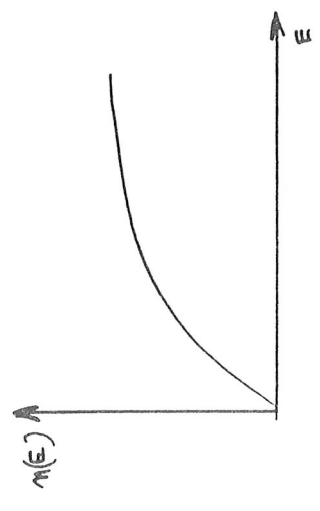
$$\Rightarrow n(E-T) = n(E) - T n'(E) - n'(E) S_e(E)$$

et il ne reste que  $\nearrow$  *puissance d'arrêt électronique*

$$\int_0^E \frac{d\sigma_e(E,T)}{dT} [2n(T) + n(E-T) - n(E)] dT = n'(E) S_e(E)$$

$$E \gg T_d \quad n(E) \approx 0.8 \frac{E}{2T_d} \approx \frac{1}{1 + E/E_1}$$

$$E_1 \sim 9 \text{ qus MeV}$$



• Déplacements primaires + cascades

Projectile d'énergie  $E \Rightarrow N(E)$

$\uparrow$   
nombre d'atomes déplacés

$$N(E) = \int_0^{T_{im}} \omega_{at} dR \int_0^{T_{im}} \frac{d\sigma_p(E,T)}{dT} [2n(T) + n(E-T) + n(T)] dT + \left[ 1 - \int_0^{T_{im}} \omega_{at} dR \int_0^{T_{im}} \frac{d\sigma_p(E,T)}{dT} dT \right] N(E)$$

+ ... termes liés aux collisions avec  $e^-$

$n(T)$  = terme de cascade calculé précédemment

$$0 \leq T \leq T_{im}$$

si  $T_{im} \ll E$  : masse du projectile

très différent de la masse de la cible

$$\Rightarrow \sigma_d(E) = \int_0^{T_{im}} \frac{d\sigma_p(E,T)}{dT} [2n(T) + n(T)] dT$$

Déplacements  $\longleftrightarrow$  défauts

En général :

nombre de déplacements  $\geq$  nombre de défauts créés

1 déplacement  $\longrightarrow$  1 défaut si :

- ce déplacement est "assez isolé" pour ne pas avoir d'effet de cascade due à des recombinaisons atomiques
- ce déplacement est "assez loin" des puits, dislocations, surfaces ...
- la température est "assez basse" pour éviter la migration et les recombinaisons thermiques.

## Bibliographie

- Effects of Radiation on Materials and Components  
Reinhold Publishing Corporation (1964) J.F. KIEFER, R.E. BOYMAN
- Défauts ponctuels dans les métaux  
Masson (1967) Y. QUÉRÉ
- Defects and radiation damage in metals  
Cambridge University Press (1969) M.W. THOMPSON
- Point defects in solids  
Gleason Press New York (1975) J.H. CRAWFORD, L.M. SLIFKIN
- Défauts Ponctuels dans les Solides  
Les Editions de l'Argique (1978) Ecole d'Et' de Comptons - 1977
- Point Defects in Semiconductors  
I. Theoretical aspects  
II. Experimental aspects  
Springer Verlag Berlin (1983) M. LANDO, J. BOURGOIN  
J. BOURGOIN, M. LANDO
- Point defects in Materials  
Academic Press (1986) F. AGUILLO-LOPEZ, C.R. CATLOW, B.D. TOWNSEND
- Matériaux sous irradiation  
Ecole d'Et' de Sciences - 1991  
Trans Tech Publications (in press) (1992)