

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université du 20 Août 1955 Skikda
Faculté des sciences



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Physique

Spécialité : **Physique des rayonnements**

Par : **BOUKHEMKHEM Wafa**

Thème

**Étude du comportement sous irradiation avec des ions
lourds des verres métalliques à base de zirconium**

Soutenue publiquement le 26/02/2024, devant le jury composé de :

Président	M. OTMANI Amara	Professeur, Université 20 Août 1955 Skikda
Directeur de thèse	M. IZERROUKEN Mahmoud	Directeur de recherche, CRND
Co-directeur de thèse	M. MEFTAH Ali	Professeur, Université 20 Août 1955 Skikda
Examineurs	M. KHARFI Fayçal	Professeur, Université Ferhat Abbas Sétif 1
	M. KABIR Abdenour	Professeur, Université 20 Août 1955 Skikda

Année universitaire : 2023 - 2024

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université du 20 Août 1955 Skikda
Faculté des sciences



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Physique

Spécialité : **Physique des rayonnements**

Par : **BOUKHEMKHEM Wafa**

Thème

**Étude du comportement sous irradiation avec des ions
lourds des verres métalliques à base de zirconium**

Soutenue publiquement le 26/02/2024, devant le jury composé de :

Président	M. OTMANI Amara	Professeur, Université 20 Août 1955 Skikda
Directeur de thèse	M. IZERROUKEN Mahmoud	Directeur de recherche, CRND
Co-directeur de thèse	M. MEFTAH Ali	Professeur, Université 20 Août 1955 Skikda
Examineurs	M. KHARFI Fayçal	Professeur, Université Ferhat Abbas Sétif 1
	M. KABIR Abdenour	Professeur, Université 20 Août 1955 Skikda

Année universitaire : 2023 - 2024

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude envers Dieu, qui m'a donné la santé, la patience et la volonté pour terminer ce modeste travail. Merci dieu.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma gratitude envers mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **IZERROUKEN Mahmoud**, directeur de recherche au centre de recherche nucléaire de Draria (CRND). Grâce à lui, j'ai eu l'opportunité de découvrir ce domaine de recherche et j'ai pu bénéficier de ses remarques fructueuses et de ses critiques constructives. Je suis particulièrement très reconnaissant pour sa patience, son soutien, et surtout son écoute attentive, ainsi que pour le temps qu'il m'a accordé tout au long de la préparation de la thèse malgré ses responsabilités. Que Dieu vous récompense de tous les bienfaits.

Je remercie également Monsieur **MEFTAH Ali**, Professeur à l'université de Skikda pour son co-encadrement, ses aides précieuses au cours de l'année théorique.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers les membres du jury, notamment envers Monsieur **OTMANI Amara**, Professeur à l'université de Skikda, qui a eu l'honneur de présider le jury de ma soutenance. Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **KHARFI Fayçal**, Professeur à l'université de Ferhat Abbas Sétif 1, et à Monsieur **KABIR Abdenour**, Professeur à l'université de Skikda, pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers nos collaborateurs de l'université catholique de Louvain, en Belgique. En particulier, je remercie Monsieur **PARDOEN Thomas**, Professeur à l'université Catholique de Louvain, et Monsieur **GHIDELLI Matteo** de l'université Sorbonne Paris Nord, pour leur contribution à la préparation des couches minces. Leurs efforts et leurs remarques ont été précieux pour mener à bien notre projet. Je tiens également à remercier l'ensemble de l'équipe pour les discussions instructives qui nous ont permis d'avancer dans le bon chemin.

J'exprime mes sincères gratitude envers l'équipe du Grand Accélérateur National des Ions Lourds (GANIL) pour avoir réalisé les irradiations aux ions Xe, qui ont été la base de cette étude.

La thèse résulte d'une collaboration collective. J'adresse donc mes remerciements à toutes les personnes qui ont contribué aux caractérisations présentées dans ce travail. Tout d'abord, je

tiens à exprimer ma gratitude envers le docteur **KHEREDDINE Abdel Yazid** et Madame **HAID Fadhela** au centre de développement des technologies avancées (CDTA). Monsieur le Professeur **AZIZI Amor** et le docteur **MESSAOUDI Yazid** de l'université Ferhat Abbas-Sétif 1 méritent également un grand merci. Ma reconnaissance va également à Monsieur **SARI Ali** au centre de recherche nucléaire à Birine (CRNB). Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers l'équipe du laboratoire de dosage, analyse chimique et de caractérisation à haute résolution (DAC-HR) de l'université Ferhat Abbas Sétif 1, ainsi qu'au docteur **DERKAOUI Khaled** au centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE).

Je tiens également à remercier tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, que ce soit de manière directe ou indirecte, ainsi qu'à mes collègues. Plus particulièrement, **BOUROUH Lamia** et **BEN SADALLAH Hayet** pour leur soutien tout au long de ces années de recherche.

Un grand merci très spécial du fond du cœur est adressé à ma très chère amie **MEHIDI Imane** pour sa présence inestimable lors de tous les moments difficiles.

Enfin, je voudrais exprimer toute ma profonde gratitude à ma famille : À mes chers parents – que Dieu les protège – ainsi qu'à mes sœurs et mes frères. Merci pour vos soutiens inestimables qui ont été la clé de ma réussite dans mes études durant ces dernières années. Je n'oublierai jamais vos encouragements constants. Je vous dis Merci infiniment.

Merci également à toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide, que ce soit de près ou de loin.

BOUKHEMKHEM Wafa

Résumé

Les films en verre métallique sont utilisés en tant que revêtements dans le domaine nucléaire, en raison de leurs performances avantageuses. Cependant, il est nécessaire d'étudier leur réponse à l'irradiation. L'objectif de cette thèse est d'étudier l'évolution du comportement du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ sous irradiation aux ions lourds du GANIL afin de simuler l'effet des irradiations neutroniques. Pour ce faire, le procédé de pulvérisation cathodique magnétron est utilisé pour la préparation des films minces de verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$. Ensuite, l'irradiation a été effectuée par des ions $^{129}Xe^{23+}$ d'une énergie de 0.71 MeV/u équivalent de produit de fission, dans une plage de fluence allant de 5×10^{12} à 8×10^{13} ions cm^{-2} en régime du pouvoir d'arrêt électronique. Les caractéristiques structurales, morphologiques et mécaniques des échantillons déposés et irradiés ont été évaluées à l'aide de diverses techniques, à savoir, la diffraction des rayons X en incidence rasante (GI-XRD), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la microscopie électronique à balayage (SEM) et la nanoindentation. De plus, une simulation après irradiation a également été réalisée avec le modèle de la pointe thermique inélastique (i-TS).

L'irradiation par les ions Xe a permis de réduire la rugosité des films de verre métallique, ce qui a renforcé leur résistance à la corrosion. L'analyse des données obtenues par l'AFM a révélé que les changements morphologiques observés à la surface après irradiation jusqu'à une fluence de 2×10^{13} ions cm^{-2} pouvaient être attribuées à une transition entre un mécanisme d'écoulement visqueux et un mécanisme d'évaporation-condensation. La structure amorphe des films est restée inchangée après l'irradiation. L'analyse par nanoindentation a montré la réduction de la dureté avec l'augmentation de la fluence jusqu'à 4×10^{13} ions cm^{-2} , attribuée à la création de défauts de volume libre. Ensuite, les propriétés mécaniques ont légèrement augmenté à une fluence de 8×10^{13} ions cm^{-2} . De plus, le calcul du modèle de la pointe thermique inélastique a prédit la formation d'une trace avec un rayon de 7 nm.

Mots clés : $Zr_{70}Ni_{30}$ verre métallique, irradiation ionique, diffraction des rayons X en incidence rasante (GI-XRD), microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage (SEM), nanoindentation, modèle de la pointe thermique inélastique.

Abstract

Metallic glass films are used as coatings in the nuclear field due to their advantageous performances. However, it is necessary to study their response to irradiation. The objective of this thesis is to study the evolution of the behavior of $Zr_{70}Ni_{30}$ metallic glass film under heavy ion irradiation at GANIL to simulate the effects of neutron irradiation. The magnetron sputtering process is used to prepare thin films of $Zr_{70}Ni_{30}$ metallic glass. Subsequently, irradiation is performed using $^{129}Xe^{23+}$ ions with an energy of 0.71 MeV/u, equivalent to fission products, in a fluence range from 5×10^{12} to 8×10^{13} ions cm^{-2} in the electronic stopping power regime. The structural, morphological, and mechanical characteristics of the deposited and irradiated samples are evaluated using various techniques, including grazing incidence X-ray diffraction (GI-XRD), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and nanoindentation. Furthermore, simulation was also performed using the inelastic thermal spike (i-TS) model.

Irradiation with Xe ions reduced the roughness of the metallic glass films, which enhanced their corrosion resistance. Analysis of the data obtained by AFM revealed that the morphological changes observed on the surface after irradiation up to a fluence of 2×10^{13} ions cm^{-2} could be attributed to a transition between a viscous flow mechanism and an evaporation-condensation mechanism. The amorphous structure of the films remained unchanged after irradiation. Nanoindentation analysis showed softening with increasing fluence up to 4×10^{13} ions cm^{-2} , attributed to the creation of free volume defects. Furthermore, the mechanical properties slightly increased at a fluence of 8×10^{13} ions cm^{-2} . However, inelastic thermal spike (i-TS) model calculations predicted the formation of a track with a radius of 7 nm.

Keywords : $Zr_{70}Ni_{30}$ metallic glass, ion irradiation, grazing incidence X-ray diffraction (GI-XRD), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), nanoindentation, inelastic thermal spike (i-TS) model.

الملخص

تستخدم الأفلام الزجاجية المعدنية بمثابة طلاء في المجال النووي، نظراً لأدائها المفيد. ومع ذلك، فمن الضروري دراسة استجابتها للتشعيع. الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة تطور سلوك الزجاج المعدني $Zr_{70}Ni_{30}$ تحت تشعيع الأيونات الثقيلة لـ GANIL من أجل محاكاة تأثير التشعيع النيوتروني. للقيام بذلك، يتم استخدام عملية الرش الكاثودي المغناطيسي لإعداد الأغشية الرقيقة الزجاجية المعدنية $Zr_{70}Ni_{30}$ بعد ذلك، تم إجراء التشعيع بواسطة أيونات $^{129}Xe^{23+}$ بطاقة $0.71MeV/u$ تعادل شظايا الانشطار، في مجال التأثير الإشعاعي 5×10^{12} إلى 8×10^{13} أيونات. سم² في نظام فقدان الطاقة الإلكترونية. تم تقييم الخصائص الهيكلية والمورفولوجية والميكانيكية للعينات المترسبة والمشعة باستخدام تقنيات مختلفة، وهي انعراج الأشعة السينية، ومجهر القوة الذرية، مطيافية الأشعة السينية الضوئية، المجهر الإلكتروني الماسح و المسافة البادئة النانوية. بالإضافة إلى ذلك، تم إجراء محاكاة بعد التشعيع أيضاً باستخدام نموذج الإرتفاع الحراري غير المرن.

قلل التشعيع بأيونات Xe من خشونة الأفلام الزجاجية المعدنية، مما زاد من مقاومتها للتآكل. كشف تحليل بيانات AFM أن التغيرات المورفولوجية التي لوحظت على السطح بعد التشعيع حتى التأثير الإشعاعي 2×10^{13} أيونات. سم² يمكن أن تعزى إلى الانتقال بين آلية التدفق اللزج وآلية التبخر والتكثيف. ظل الهيكل غير المتبلور للأفلام دون تغيير بعد التشعيع. أظهر تحليل المسافة البادئة النانوية تليين مع زيادة التأثير الإشعاعي حتى 4×10^{13} أيونات. سم² مما يشير إلى إنشاء عيوب الحجم الحر. علاوة على ذلك، مع زيادة التأثير الإشعاعي إلى 8×10^{13} أيونات. سم²، تزيد الأيونات من الخواص الميكانيكية قليلاً. بينما، تنبأ حساب الارتفاع الحراري غير المرن عن تكوين مسار يبلغ نصف قطره 7 نانومتر.

الكلمات المفتاحية : زجاج معدني $Zr_{70}Ni_{30}$ ، تشعيع أيوني، انعراج الأشعة السينية، مجهر القوة الذرية، مطيافية الأشعة السينية الضوئية، المجهر الإلكتروني الماسح، المسافة البادئة النانوية، النموذج الحراري غير المرن.

Publications et communications par ordre chronologique

1. Publications internationales

- Boukhemkhem, W., Izerrouken, M., Ghidelli, M., Pardoën, T., Sari, A., Khereddine, A. Y., and Meftah, A. Swift heavy ion irradiation effect on structural, morphological and mechanical properties of Zr₇₀Ni₃₀ metallic glass. *Physica Scripta*, 98(8) : 085311, 2023. DOI :10.1088/1402-4896/ace387

2. Communications nationales et internationales

- Boukhemkhem Wafa, Izerrouken Mahmoud and Meftah Ali. Revue bibliographique du comportement sous irradiation neutronique de SS304, 316 et Al 6061, 4^{ème} Rencontre Scientifique sur l'Irradiation des Matériaux de Réacteurs de Recherche (**IMRR 2019**), 25-27 Novembre 2019, CRND, Draria, Alger. www.imrr.dz
- Boukhemkhem Wafa, Izerrouken Mahmoud and Meftah Ali. Effect of swift heavy ion irradiation on structural and mechanical properties of Zr-Ni thin film metallic glass, International Conference on Energy and Material Sciences (**EMS'2022**), 16-17 Novembre 2022, Université du 20 Août 1955 Skikda, Skikda-Algérie, <http://fs.univ-skikda.dz/EMS2022/index.html>
- Boukhemkhem Wafa, Izerrouken Mahmoud and Meftah Ali. Modeling of ion track in amorphous metallic glass under ion irradiation, 3rd International Conference on Radiations and Applications (**ICRAA'3**), 21-23 Novembre 2022, Algiers, Algérie, <https://icraa.net>
- Boukhemkhem Wafa, Izerrouken Mahmoud and Meftah Ali. Swift heavy ions induced degradation of structural and mechanical properties of Zr-Ni thin film metallic glass, Séminaire National de la Physique, Chimie et leurs applications (**NSPCA'23**), 6-7 Mars 2023, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi, Bordj-Bou-Arredj-Algérie, <https://sites.google.com/univ-bba.dz/nspca23>

Table des matières

Liste des figures	x
Liste des tableaux	xiv
Liste des abréviations	xv
Introduction générale	1
Références bibliographiques	5
Chapitre I: Généralités sur l'interaction des ions avec la matière	6
I.1. Introduction	6
I.2. Classification des rayonnements	6
I.2.1. Rayonnements non-ionisants	6
I.2.2. Rayonnements ionisants	7
I.3. Intérêt d'utiliser un faisceau des ions lourds	8
I.4. Grandeurs d'interaction ion-matière	8
I.4.1. Fluence et flux de particules	8
I.4.2. Pouvoir d'arrêt	9
I.4.3. Notion de parcours des ions	10
I.5. Processus d'interaction des ions lourds avec la matière	10
I.5.1. Collisions élastiques	11
I.5.2. Collisions inélastiques	12
I.5.2.1. Domaine de haute vitesse	13
I.5.2.2. Domaine de vitesse intermédiaire	14
I.5.2.3. Domaine de faible vitesse	14
I.6. Création de défauts par irradiation ionique	16
I.6.1. Création de défauts par collision nucléaire	16
I.6.2. Création de défauts par collision électronique	17

I.7. Modèles de création des défauts	18
I.7.1. Modèle de la pointe thermique	18
I.8. Modélisation des dommages	20
I.8.1. Code SRIM/ TRIM	21
I.8.2. Nombre de déplacements par atome	21
I.9. Conclusion	22
Références bibliographiques	23
Chapitre II: Étude bibliographique	
II.1. Introduction	27
II.2. Concepts de base sur les verres métalliques	27
II.3. Structure et modèles atomiques des verres métalliques	28
II.4. Propriétés générales des verres métalliques	32
II.5. Verres métalliques à base de Zirconium	33
II.6. Comportement des verres métalliques à base de zirconium sous irradiation	34
II.6.1. Évolution des modifications structurales sous irradiation	34
II.6.2. Évolution des propriétés mécaniques sous irradiation	42
II.7. Conclusion	44
Références bibliographiques	46
Chapitre III: Procédures d'élaboration et techniques de caractérisation	
III.1. Introduction	54
III.2. Présentation des verres métalliques binaires $Zr_{70}Ni_{30}$	54
III.3. Technique d'élaboration des échantillons	56
III.3.1. Principe de la pulvérisation cathodique	56
III.3.2. Mécanisme de croissance des couches minces	58
III.4. Dispositif et conditions d'irradiation	59
III.5. Techniques expérimentales de caractérisation	61
III.5.1. Diffraction des rayons X en incidence rasante (GI-XRD)	62
III.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)	64
III.5.2.1. Fonction de densité spectrale de puissance (PSD)	66

III.5.3. Microscopie électronique à balayage (SEM)	68
III.5.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	70
III.5.5. Essai de nanoindentation	71
III.6. Conclusion	76
Références bibliographiques	77
Chapitre IV: Résultats et interprétations	81
IV.1. Introduction	81
IV.2. Simulation de l'endommagement par le logiciel SRIM	81
IV.3. Application du modèle de la pointe thermique	84
IV.4. Analyse des résultats expérimentaux	88
IV.4.1. Caractérisation du matériau $Zr_{70}Ni_{30}$ élaboré avant irradiation	88
IV.4.2. Caractérisation du matériau $Zr_{70}Ni_{30}$ sous irradiation ionique	90
IV.4.2.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X (GI-XRD)	90
IV.4.2.2. Caractérisation morphologique par AFM	93
IV.4.2.3. Analyse par spectroscopie de photonélectrons X (XPS)	98
IV.4.2.4. Caractérisation mécanique des échantillons $Zr_{70}Ni_{30}$	100
IV.5. Conclusion	104
Références bibliographiques	106
Conclusion générale et perspectives	112

Liste des figures

Figure I.1:	Classification des rayonnements.	7
Figure I.2:	(a) Schéma représentatif de la longueur totale du trajet R et de la distance projetée R_p pour un ion incident sur une surface cible. (b) Simulation par le code SRIM de la trajectoire des ions $^{129}\text{Xe}^{23+}$ traversant une cible de $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$	11
Figure I.3:	Représentation schématique de l'interaction ion-matière par les deux processus de collisions électroniques et nucléaires jusqu'à son implantation	12
Figure I.4:	Évolution de la perte d'énergie nucléaire et électronique en fonction : (a) de l'énergie de l'ion incident (b) du parcours des ions dans une cible de $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$. Les courbes sont déduites du code de calcul SRIM-2008.	15
Figure I.5:	Représentation schématique en géométrie cylindrique du transfert d'énergie induit par l'irradiation ionique de MeV dans un matériau solide par rapport au trajet de l'ion incident selon le modèle de la pointe thermique.	19
Figure II.1:	Illustration les trois types d'alliages vitreux de type métal-métal, Pd-métalloïde et métal-métalloïde	28
Figure II.2:	Schéma illustrant la structure amorphe et la fonction de distribution radiale correspondante, les pics à petit r indiquent la présence d'un ordre local	29
Figure II.3:	Cinq types de polyèdres de Bernal : (a) Tétraèdre, (b) Octaèdre, (c) Prisme trigonal, (d) Ante prisme d'Archimède, (e) Dodécaèdre tétragonal.	31
Figure II.4:	Représentation schématique en 2D d'un empilement de clusters denses au sein du verre dans les plans : (a) (100) et (b) (110). Les cercles en pointillés représentent un chevauchement entre les clusters α et β	32
Figure II.5:	Représentation schématique de défauts ponctuels créés par le déplacement d'un seul atome sous irradiation électronique de MeV : (a) Au sein d'une structure cristalline (b) Au sein d'une structure amorphe.	36

Figure II.6:	Schéma des sites non remplis au niveau atomique : (a) Au sein d'une structure cristalline. (b) Au sein d'une structure amorphe.	37
Figure III.1:	(a) Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique magnétron, (b) Cible utilisée avec six tranches de Ni insérées dans la matrice de Zr	57
Figure III.2:	Représentation schématique des différents modes de croissance des films minces.	59
Figure III.3:	Plan de l'installation du GANIL et les aires d'expériences. Le cercle en pointillés rouges indique la ligne d'irradiation IRRSUD utilisée durant ce travail.	60
Figure III.4:	Porte d'échantillon utilisé pour l'irradiation des couches $Zr_{70}Ni_{30}$ au GANIL. À gauche : porte-échantillon assemblé. À droite : pièces à monter.	61
Figure III.5:	Photographie d'un diffractomètre de rayons X (Centre de recherche nucléaire de Birine, Ain Oussera - Djelfa).	63
Figure III.6:	Photographie de microscopie à force atomique (Univ. Ferhat Abbas, Sétif 1).	66
Figure III.7:	Exemple typique de la relation entre la rugosité d'un bord de ligne et sa courbe de PSD.	67
Figure III.8:	Représentation schématique montrant les principaux composants d'un microscope électronique à balayage.	69
Figure III.9:	Photographie de microscopie électronique à balayage (Univ. Ferhat Abbas, Sétif 1).	69
Figure III.10:	Photographie d'un spectromètre XPS (Centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique - Alger).	71
Figure III.11:	Représentation du principe de la nanoindentation (a) Courbe charge-déplacement, (b) Schéma géométrique du processus d'indentation illustrant un cycle de charge et décharge. P_{max} : force maximale appliquée, h_{max} : déplacement maximum, h_p : profondeur plastique, h_r : profondeur résiduelle et h_s : profondeur sous la surface sans contact avec l'indenteur.	72

Figure III.12: Photographie d'un nanoindentation (Centre de développement des technologies avancées (CDTA) - Alger).	75
Figure III.13: Courbes d'indentation multicycles du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ à différentes charges et un temps de maintien de cinq secondes.	76
Figure IV.1: Résultats de simulation de l'interaction des ions Xe avec le verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ par le code SRIM-2008 : (a) Distribution des ions incidents et (b) Distribution des lacunes induites dans la couche.	82
Figure IV.2: (a) Évolution du déplacement par atome (dpa), et (b) Distribution des ions Xe implantés, dans le verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ en fonction de la profondeur de pénétration des ions à différentes fluences d'irradiation.	83
Figure IV.3: Évolution de la température électronique au cours du temps dans le verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$, pour différentes distances r par rapport à l'axe de l'ion incident	85
Figure IV.4: Évolution de la température atomique au cours du temps dans le verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$, pour différentes distances r par rapport à l'axe de l'ion incident.	86
Figure IV.5: Variation du rayon de la trace dans un film mince de $Zr_{70}Ni_{30}$ en fonction de la perte d'énergie électronique. Les points colorés sont les valeurs du rayon des traces calculées pour les différentes énergies des ions de Xe indiquées dans la légende. La ligne en rouge indique l'ajustement de ses points en utilisant un polynôme de deuxième degré.	88
Figure IV.6: Caractérisation des films $Zr_{70}Ni_{30}$ avant irradiation : (a) Spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante dans la plage de 2θ de 20° à 80° . La ligne en pointillés indique le centre de la bosse à 37° , (b) Images AFM en 2D et 3D, (c) Image SEM du film, (d) Micrographie SEM en coupe transversale et (e) Spectre EDS du film, accompagné d'un tableau indiquant la composition du film.	89
Figure IV.7: Diagrammes de diffraction des rayons X en incidence rasante (GI-XRD) du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ avant et après irradiation avec des ions $^{129}Xe^{23+}$ à une énergie de $0.71MeV/u$ à différentes fluences. La ligne verticale en pointillés indique la position de la bande. La ligne rouge représente l'ajustement Lorentzien des données expérimentales.	91

Figure IV.8: Images AFM en deux et à trois dimensions du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ irradié à différentes fluences : (a) 5×10^{12} Xe cm^{-2} , (b) 1×10^{13} Xe cm^{-2} , (c) 2×10^{13} Xe cm^{-2} , (d) 4×10^{13} Xe cm^{-2} et (e) 8×10^{13} Xe cm^{-2}	93
Figure IV.9: Variation de la rugosité (RMS) en fonction de la fluence d’irradiation pour $Zr_{70}Ni_{30}$. La ligne en pointillés est destinée à guider l’œil. Les barres d’erreur pour la rugosité représentent les écarts-types obtenus à partir de différentes mesures expérimentales.	94
Figure IV.10: Variation de la densité spectrale de puissance (PSD) en fonction de la fréquence spatiale de surface pour le film $Zr_{70}Ni_{30}$: (a) Non irradié, et irradié à différentes fluences de (b) 5×10^{12} Xe cm^{-2} , (c) 1×10^{13} Xe cm^{-2} , (d) 2×10^{13} Xe cm^{-2} , (e) 4×10^{13} Xe cm^{-2} et (f) 8×10^{13} Xe cm^{-2} . La ligne en pointillés rouges représente l’ajustement linéaire des données. La ligne en pointillés bleus indique la séparation des zones (1) et (2).	96
Figure IV.11: Spectres généraux de l’XPS du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ avant et après irradiation à différentes fluences d’irradiation.	99
Figure IV.12: Courbes force-déplacement illustrant la reproductibilité des tests de nanoindentation avec l’indenteur Berkovich sur les films minces de $Zr_{70}Ni_{30}$ avant et après irradiation ionique.	100
Figure IV.13: Variation de la dureté (H) et du module de Young (E) du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ en fonction de la fluence d’irradiation. Les barres d’erreur indiquent les écarts-types.	101
Figure IV.14: Dépendance du changement de dureté ΔH par irradiation ionique en fonction de la dose d’irradiation dans le verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$. La ligne rouge représente l’ajustement linéaire des données expérimentales. La ligne en pointillés rouges indique la dépendance de la dose dans le régime de dose élevée.	103

Liste des tableaux

Tableau II.1: Récapitulatif de l'ensemble des résultats des expériences d'irradiation électronique réalisées sur les verres métalliques binaires à base de Zr.	35
Tableau II.2: Récapitulatif des caractéristiques mécaniques obtenues à l'aide d'essais de nanoindentation.	43
Tableau III.1: Structure atomique de $Zr_{70}Ni_{30}$	55
Tableau III.2: Paramètres et corrections géométriques caractérisant les trois types d'indenteurs les plus utilisés en nanoindentation.	73
Tableau IV.1: Valeurs de dpa correspondant à chaque fluence dans le $Zr_{70}Ni_{30}$	82
Tableau IV.2: Paramètres utilisés pour la simulation par le code de calcul.	84
Tableau IV.3: Variation de la position et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande amorphe des films minces $Zr_{70}Ni_{30}$ avant et après irradiation à différentes fluences.	92
Tableau IV.4: Valeurs de la rugosité (RMS) et de la pente des courbes de densité spectrale (PSD) des films minces de $Zr_{70}Ni_{30}$ avant et après irradiation à différentes fluences.	97
Tableau IV.5: Énergie de liaison et pourcentage atomique des éléments à la surface des films minces de $Zr_{70}Ni_{30}$ avant et après irradiation ionique à différentes fluences.	99
Tableau IV.6: Propriétés mécaniques du film mince de $Zr_{70}Ni_{30}$ avant et après irradiation ionique à partir des expériences de nanoindentation.	101

Liste des abréviations

ABWR	Advanced Boiling Water Reactors	1
AFM	Atomic Force Microscopy	64
AIEA	Agence Internationale de l'Énergie Atomique	2
APWR	Advanced Pressurized Water Reactor	1
BCC	Body Centered Cubic	36
BSE	Back-Scattered Electrons	68
CANDU	Canada Deuterium Uranium	1
CCP	Cubic Close-Packed	31
CDTA	Centre de Développement des Technologies Avancées	74
CEA	Centre Énergie Atomique	57
CRNB	Centre de Recherche Nucléaire de Birine	63
CRND	Centre de Recherche Nucléaire de Draria	i
CRTSE	Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Énergétiques	71
CSM	Continuous Stiffness Measurement	74
CSRO	Chemical Short-Range Orders	55
CSS	Cyclotron à Secteurs Séparés	59
DAC-HR	Dosage Analyse et Caractérisation à Haute Résolution	70
dpa	Displacement Per Atom	21
DRPHS	Dense Random Packing of Hard Spheres	30
DSC	Differential Scanning Calorimetry	55
ECP	Efficient Cluster Packing	30
ECR	Electron Cyclotron Resonance	59
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy	69
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	70
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure	55
FCC	Face Centered Cubic	36

FWHM	Full Width at Half Maximum	91
GANIL	Grand Accélérateur National des Ions Lourds	i
GI-XRD	Grazing Incidence X-ray Diffraction	63
HCP	Hexagonal Close-Packed	31
HE	Haute Énergie	60
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy	29
i-TS	inelastic Thermal Spike	18
ISO	International Organization for Standardization	75
LCIMN	Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure	66
MAC	Mass Absorption Calculator	63
MG	Metallic Glass	27
MRO	Medium-Range Order	29
NBED	Nano Beam Electron Diffraction	32
NHT	Nano Hardness Tester	74
OMS	Organisation Mondiale de la Santé	2
PAS	Positron Annihilation Spectroscopy	39
PKA	Primary Knocked Atom	16
PSD	Power Spectral Density	66
PTA	Plateforme Technologique Amont	57
PWR	Pressurized Water Reactors	1
RDF	Radial Distribution Function	29
RDP	Random Dense Packing	30
RMS	Root Mean Square	64
SEM	Scanning Electron Microscopy	68
SE	Secondary Electrons	68
SGTE	Scientific Group Thermodata Europe	85
SME	Sortie Moyenne Énergie	60
SRIM	Stopping and Range of Ions in Matter	10
SRO	Short-Range Order	29

STEM-EDS	Scanning Transmission Electron Microscopy and Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy	40
TEM	Transmission Electron Microscope	34
TRIM	Transport of Ions in Matter	21
WSxM	Windows Scanning x Microscope	66
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	70
XRD	X-Ray Diffraction	29

Introduction générale

La technologie des réacteurs nucléaires a été développée à des fins de recherche depuis les années 1940. La fission nucléaire a été utilisée pour la première fois en 1951 pour produire de l'électricité [1]. Depuis lors, de nombreux systèmes de réacteurs nucléaires ont été développés et améliorés pour produire plus d'électricité avec une densité énergétique élevée. Les centrales nucléaires continuent d'être une source d'énergie majeure utilisée par de nombreux pays industrialisés pour produire une part importante de leur électricité. En outre, l'énergie nucléaire est largement reconnue comme la meilleure alternative en termes de production d'énergie à faible émission de carbone, ce qui en fait une source privilégiée d'énergie. Grâce à sa capacité à générer une quantité importante d'électricité sans émission de dioxyde de carbone, elle joue un rôle important dans la réduction des émissions de gaz à effet de serre responsables du changement climatique.

Les réacteurs de deuxième et troisième génération sont les plus couramment utilisés. Les réacteurs de la génération II incluent les réacteurs à eau pressurisée (PWR, *Pressurized Water Reactors* en anglais), les réacteurs à eau lourde canadiens (CANDU, *Canada Deuterium Uranium* en anglais). Les réacteurs de troisième génération sont améliorés pour prolonger leur durée de vie opérationnelle, tels que les réacteurs à eau bouillante avancés (ABWR, *Advanced Boiling Water Reactors* en anglais) et les réacteurs à eau pressurisée avancés (APWR, *Advanced Pressurized Water Reactors* en anglais). De nouveaux types de réacteurs émergent également dans le monde [2].

Les chercheurs travaillent actuellement sur le développement des réacteurs de future, les réacteurs de quatrième génération (IV), à l'horizon 2040-2050 [3, 4]. Ces études portent sur différents axes clés : **i)** assurer la sûreté et la sécurité des centrales nucléaires, **ii)** garantir la disponibilité des ressources en combustible, **iii)** gérer efficacement la production de déchets nucléaires, et **iv)** renforcer la résistance à la prolifération. L'objectif commun de ces efforts est de favoriser le développement durable de l'énergie nucléaire.

Le choix du matériau de structure et du composant des réacteurs nucléaires est crucial. Les radiations énergétiques, les hautes températures, les hautes pressions et les milieux corrosifs sont des conditions de fonctionnement extrêmement sévères pour ces matériaux [5]. L'action

des rayonnements consiste particulièrement à de forte dose d'irradiation de rayons gamma, neutrons thermiques et neutrons rapides ($E_n > 0.1$ MeV) et ions lourds (produits de fissions). Les dommages dépendent généralement de l'énergie déposée dans le milieu traversé et du type de rayonnement incident. Pour cette raison, on fait intervenir des grandeurs associées à l'irradiation. Le déplacement par atome (dpa, *Displacement Per Atom* en anglais) est utilisé pour estimer les dommages causés par l'irradiation et détermine le nombre de fois qu'un atome cible se déplace.

Pendant le fonctionnement des réacteurs nucléaires, les radiations peuvent provoquer des défauts dans les matériaux de structures et des composants, ce qui a un impact significatif sur leurs propriétés physiques, mécaniques, et autres, réduisant ainsi la durée de vie des centrales nucléaires. En conséquence, les matériaux de structures et composants des réacteurs nucléaires doivent être plus performants et extrêmement résistants aux radiations. Il s'agit d'un problème qui reste une préoccupation majeure pour les scientifiques depuis longtemps. De plus, l'organisation mondiale de la santé (OMS) et l'agence internationale de l'énergie atomique (AIEA) font partie des organismes mondiaux de sécurité qui exigent des mesures de sécurité et de sûreté plus strictes des fabricants de réacteurs nucléaires, prenant en compte des accidents nucléaires dans le monde tels que Three Miles Island (1979, États-Unis), Tchernobyl (1986, Union soviétique) et Fukushima Daiichi (2011, Japon) [6].

Les matériaux de structures et composants utilisés jusqu'à présent sont les alliages métalliques cristallins, notamment l'alliage de zirconium (Zr-2, Zr-4, Zr-Nb), les aciers inoxydables (304, 304L, 316, 316L) [5, 7, 8] et les alliages d'aluminium [9]. Les verres métalliques ont des propriétés mécaniques et chimiques intéressantes car ils ont une structure amorphe sans défauts cristallins comme les joints de grains et les dislocations. Ainsi, ces matériaux sont considérés comme des candidats prometteurs pour des applications dans des conditions d'irradiation, telles que les réacteurs nucléaires et l'aérospatiale, et ils ont suscité une grande attention de recherche. Par exemple, le verre métallique $U_{60}Fe_{27.5}Al_{12.5}$ a montré une performance anti-corrosion élevée, ce qui semble être une alternative prometteuse, notamment dans le domaine nucléaire [10]. Les verres métalliques sont également proposés comme blindage très efficace pour les neutrons [11]. D'autres résultats prometteurs ont montré que l'alliage à base de fer ($Fe_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Gd_2$), conçu pour l'absorption des neutrons, a l'avantage d'utiliser comme un revêtement dans les conteneurs pour de stockage des déchets nucléaires [12].

Peu de recherches ont été publiées sur le comportement des verres métalliques amorphes sous irradiation, contrairement aux alliages métalliques cristallins qui ont été largement étudiés.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du développement d'une base de données sur l'évolution des matériaux de structure des réacteurs de recherche sous irradiation. L'accent est mis sur l'étude de l'effet d'irradiation ionique sur les propriétés mécaniques et structurales des verres métalliques. Nous avons pris comme exemple le $Zr_{70}Ni_{30}$. L'objectif de ce travail est de comprendre le mécanisme responsable des changements de propriétés dans ces matériaux et de déterminer leur application potentielle dans le domaine nucléaire, notamment comme revêtements pour les composants des réacteurs nucléaires. De plus, des calculs de modèle de la pointe thermique sont effectués pour mettre en évidence l'impact de la perte d'énergie électronique et étudier la formation de traces dans le verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$.

Dans ce travail, les irradiations ont été effectuées avec des ions lourds de $^{129}Xe^{23+}$ de 93.2 MeV (équivalent produit de fission) à des fluences comprises entre 5×10^{12} et 8×10^{13} Xe cm^{-2} à température ambiante. Après irradiation, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées. Les couches de $Zr_{70}Ni_{30}$ utilisées dans ce travail ont été élaborées en utilisant la pulvérisation cathodique magnétron en collaboration avec l'université de Louvain, Belgique.

Ce manuscrit de la thèse est structuré en quatre chapitres, qui s'organisent de la façon suivante :

Le premier chapitre sera consacré à décrire la physique de l'interaction ion-matière en mettant l'accent sur les ions lourds, y compris la cinématique d'interaction et le transfert d'énergie aux atomes cibles, ainsi que les paramètres relatifs à l'irradiation. Une attention particulière est portée sur les types des dommages causés par l'irradiation. En terminant ce chapitre par une présentation du modèle de la pointe thermique utilisé.

Le deuxième chapitre commencera par une présentation générale des verres métalliques, ainsi que de leur structure et de leurs propriétés intéressantes. La deuxième partie du chapitre sera consacrée à l'état des connaissances sur l'impact de l'irradiation sur les propriétés des verres métalliques et présentera une étude bibliographique disponible dans la littérature sur le comportement sous irradiation des verres métalliques à base de Zr.

Le troisième chapitre présentera le matériau étudié ainsi que les conditions expérimentales et le dispositif d'irradiation utilisés. De plus, nous présenterons la méthode d'élaboration de nos échantillons $Zr_{70}Ni_{30}$ en couches minces ainsi que les différentes techniques de caractérisation

utilisées dans ce travail, notamment la diffraction des rayons X sous faible incidence (GI-XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM), le microscope à force atomique (AFM), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la nanoindentation.

Le dernier chapitre comprendra les résultats obtenus et leurs interprétations. On aborde d'abord les résultats obtenus par le modèle de la pointe thermique, puis les résultats de la caractérisation structurale, morphologique et mécanique avant et après irradiation, seront présentés, discutés et interprétés.

À la fin de ce travail, une conclusion générale est présentée qui résume les résultats obtenus et les perspectives sur le sujet.

Références bibliographiques

- [1] et CERA, W. Thirsty Energy : Water and Energy in the 21st Century. In World Economic Forum and Cambridge Energy Research Associates, 2008.
- [2] Goldberg, S. and Rosner, R. Nuclear reactors : Generation to generation. American academy of arts and sciences Cambridge, 2011.
- [3] Schulenberg, T. The fourth generation of nuclear reactors : Fundamentals, types, and benefits explained. Springer Nature, 2022.
- [4] Zohuri, B. Generation IV nuclear reactors. In Nuclear reactor technology development and utilization, pages 213–246. Elsevier, 2020.
- [5] Zinkle, S. J. and Was, G. Materials challenges in nuclear energy. *Acta Materialia*, 61(3) :735–758, 2013.
- [6] Steinhäuser, G., Brandl, A., and Johnson, T. E. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents : A review of the environmental impacts. *Science of the Total Environment*, 470 :800–817, 2014.
- [7] Busby, J. T. and Leonard, K. J. Space fission reactor structural materials : Choices past, present, and future. *JOM*, 59 :20–26, 2007.
- [8] Zinkle, S. J. and Busby, J. T. Structural materials for fission & fusion energy. *Materials Today*, 12(11) :12–19, 2009.
- [9] Farrell, K. Performance of aluminum in research reactors. In Konings, R. J., editor, *Comprehensive nuclear materials*, pages 143–175. Elsevier, Oxford, 2012.
- [10] Zhang, P., Pu, Z., Zhang, P., Huang, H., Cai, D., and Wang, Y. U-Fe-Al metallic glasses with superior glass forming ability and corrosion resistance. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(3) :6209–6216, 2020.
- [11] Khong, J., Daisenberger, D., Burca, G., Kockelmann, W., Tremsin, A., and Mi, J. Design and characterisation of metallic glassy alloys of high neutron shielding capability. *Scientific Reports*, 6(1) :1–10, 2016.
- [12] Blink, J., Farmer, J., Choi, J., and Saw, C. Applications in the nuclear industry for thermal spray amorphous metal and ceramic coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40 :1344–1354, 2009.

Généralités sur l'interaction des ions avec la matière

I.1. Introduction

Ce premier chapitre présente une brève introduction aux connaissances fondamentales concernant l'interaction des ions avec la matière, en mettant particulièrement l'accent sur l'interaction des ions lourds, dans le but d'expliquer le comportement du matériau étudié soumis à des irradiations ioniques, et de comprendre les résultats qui seront obtenus. Les principaux processus d'interaction avec la matière, à savoir les collisions élastiques avec le noyau de la cible et les collisions inélastiques avec les électrons, sont présentés, ainsi que les termes relatifs à l'irradiation, tels que la perte d'énergie et le parcours. Ensuite, les différents types de défauts (dommages) causés par ces deux processus sont décrits. Enfin, le modèle décrivant la formation de la trace est présenté.

I.2. Classification des rayonnements

En général, un rayonnement est un mode d'émission ou de la propagation d'énergie dans un milieu traversé, au cours du temps, sous la forme d'ondes électromagnétiques ou de particules. Les rayonnements peuvent être divisés en deux catégories distinctes en fonction de leurs effets sur la matière (**Figure I.1**) [1].

I.2.1. Rayonnements non-ionisants

Ce sont des rayonnements ayant une énergie insuffisante pour ioniser des atomes. À titre d'exemples, on peut citer les rayonnements ultraviolets, la lumière visible, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radio.

I.2.2. Rayonnements ionisants

Un rayonnement ionisant est défini comme une particule ou une onde électromagnétique ayant une énergie suffisante pour arracher un ou plusieurs électrons aux atomes de la matière traversée, en les transformant ainsi en ions positifs. Ces rayonnements peuvent être regroupés en deux types : les rayonnements directement ionisants et les rayonnements indirectement ionisants [1] :

- **Rayonnements directement ionisants** : Ce sont des particules chargées qui déposent leur énergie au milieu via des interactions coulombiennes avec les atomes du milieu. On peut distinguer les particules chargées légères, comme les électrons, les positrons, et les particules chargées lourdes, telles que les protons, les particules alpha, et les ions lourds [2].
- **Rayonnements indirectement ionisants** : Il s'agit de particules électriquement neutres désignées comme les rayonnements électromagnétiques (rayons x, rayons gamma) et les neutrons. Ces particules déposent leur énergie dans le milieu traversé en deux étapes consécutives. La première étape est la formation d'une particule chargée qui est libérée dans le milieu (les photons donnent des électrons ou des positrons, tandis que les neutrons libèrent des protons ou des ions plus lourds). La deuxième étape, correspond à l'interaction de la particule chargée libérée avec les atomes du milieu [2].

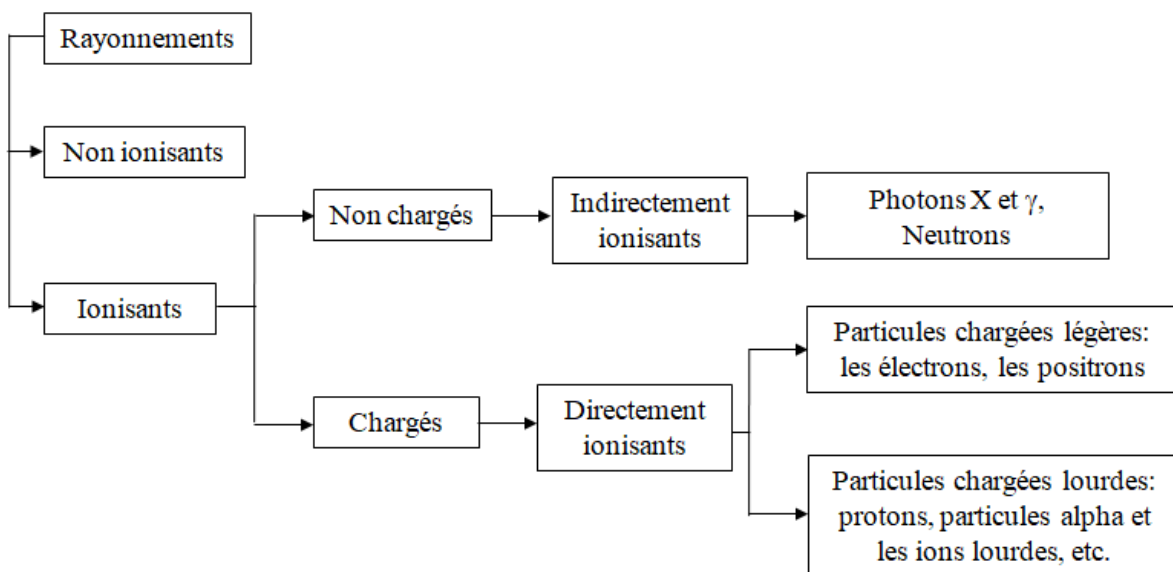


Figure I.1: Classification des rayonnements [2].

Dans cette étude, les ions lourds de Xénon ($^{129}\text{Xe}^{23+}$) sont les rayonnements utilisés. Nous nous intéresserons particulièrement dans ce qui suit à l'étude de l'interaction des ions lourds avec la matière.

I.3. Intérêt d'utiliser un faisceau des ions lourds

Depuis plus de 60 ans, l'irradiation de particules chargées est utilisée pour étudier les dommages causés dans les matériaux. La faible présence de radioactivité dans ce processus d'irradiation permet de caractériser les matériaux dans les laboratoires sans tenir en compte des précautions de la radioprotection. Cela a suscité un intérêt particulier pour l'utilisation des ions énergétiques afin de simuler les effets de l'irradiation neutronique sur les composants des réacteurs, tel que les aciers des cuves et la gaine du combustible, et les nouvelles conceptions de réacteurs. L'irradiation par les particules chargées offre une plateforme expérimentale flexible pour étudier la réponse de la matière pour les applications nucléaires et présente plusieurs avantages [3, 4] :

- Possibilité de contrôle des conditions d'irradiation, telles que la dose, le débit de dose et la température.
- Rapidité de réaliser une expérience d'irradiation à faible coût avec un taux de dommages plus important. Par exemple, une irradiation ionique peut atteindre un niveau de dommages de 1-100 dpa pendant une durée d'exposition de quelques heures ou plus, mais dans le cas des réacteurs rapides, un taux de 20 dpa peut nécessiter une irradiation d'une année entière.

I.4. Grandeurs d'interaction ion-matière

Un faisceau de rayonnement traversant une matière peut caractériser par différents paramètres :

I.4.1. Fluence et flux de particules

- On appelle la fluence des particules, exprimée en (nombre de particules m^{-2}), le nombre de particules incidentes dN qui traversant une surface infinitésimale de section da . Elle peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\phi = \frac{dN}{da} \quad (\text{I.1})$$

- Le flux, également appelé le débit de la fluence et noté (Φ), est la variation de la fluence en fonction du temps. Il correspond au nombre de particules pénétrant une surface cible par l'unité de temps, et s'exprime en nombre de particules / m².s. Il est donné par la relation suivante [5] :

$$\Phi = \frac{d\phi}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dN}{da} \right) \quad (\text{I.2})$$

I.4.2. Pouvoir d'arrêt

Le pouvoir d'arrêt désigne la capacité de la cible à ralentir l'ion incident (projectile) pendant son interaction. Cette grandeur représente la quantité d'énergie transférée et est souvent appelée le dépôt d'énergie. Le pouvoir d'arrêt (dE/dx) est couramment utilisé pour caractériser l'irradiation, définit comme la quantité d'énergie moyenne $\langle \Delta E \rangle$ transférée par l'ion à la cible sur une distance suffisamment petite δx , à un moment donné. Il est donné par la relation suivante [6] :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{\langle \Delta E \rangle}{\delta x} \quad (\text{I.3})$$

Le signe moins indique la diminution d'énergie.

Généralement, le pouvoir d'arrêt est une grandeur exprimée en keV/nm, qui peut aider à estimer les dommages produits sur le matériau cible lors d'une irradiation ionique. Cette grandeur dépend de la composition de la cible, des caractéristiques du projectile et de son énergie cinétique. Selon Lindhard et ses collaborateurs [7], le pouvoir d'arrêt total est donné par l'équation (I.4), et peut être décomposé en deux composantes : la perte d'énergie nucléaire $(\frac{dE}{dx})_n$ et la perte d'énergie électronique $(\frac{dE}{dx})_e$. Ces deux termes seront présentés plus en détail dans les **sections (I.5.1.) et (I.5.2.)**.

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \quad (\text{I.4})$$

En cas particulier, lorsque le matériau cible est constitué de plusieurs éléments, en calculant le pouvoir d'arrêt total à partir de la règle d'additivité de Bragg. Cette règle stipule que le pouvoir d'arrêt total est la somme linéaire des pouvoirs d'arrêt des éléments qui composent la cible, et il est donné par [8] :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{composé}} = \sum_{i=1}^n w_i \left(\frac{dE}{dx}\right)_i = \sum_{i=1}^n w_i \left(\left(\frac{dE}{dx}\right)_n^i + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e^i \right) \quad (\text{I.5})$$

Où $w_i = \frac{m_i}{M}$ est la fraction molaire de chaque élément i dans le matériau ($\sum_{i=1}^n w_i = 1$), m_i est la masse de l'élément i et M est la masse totale du composé.

I.4.3. Notion de parcours des ions

La profondeur de pénétration, ou la portée R des ions dans la matière, est définie comme la distance traversée par l'ion dans la matière avant qu'il ne s'arrête complètement. Elle est donnée par l'expression suivante [9] :

$$R = \int_0^R dx = \int_{E_0}^0 \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE = \int_{E_0}^0 \frac{dE}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e} \quad (\text{I.6})$$

Avec E_0 : Énergie initiale de l'ion incident lorsqu'il pénètre dans la matière.

La trajectoire des ions se répartit de manière aléatoire dans la matière, ce qui permet de l'estimer avec le logiciel SRIM (SRIM, *Stopping and Range of Ions in Matter* en anglais), basant sur la méthode de Monte Carlo, plus de détails sur la théorie sont trouvés dans les références [10, 11].

Lorsque les ions pénètrent un matériau, leurs interactions avec les atomes et les électrons se produisent de manière aléatoire, ce qui entraîne une distribution aléatoire de la perte d'énergie et des distances parcourues au sein de la matière (**Figure I.2**). Dans ce travail, le paramètre le plus important est la profondeur de pénétration projetée R_p , plutôt que la distance totale traversée par l'ion, désignée par R .

I.5. Processus d'interaction des ions lourds avec la matière

Il existe généralement plusieurs mécanismes de perte d'énergie pour les ions qui traversent un matériau cible [13] :

- **Excitation et ionisation** : Il s'agit du principal mécanisme de perte d'énergie des ions à grande vitesse. Les ions en mouvement transfèrent leur énergie aux électrons de la cible, ce qui entraîne la transition de certains atomes de la cible vers des états excités ou ionisés. La perte d'énergie due à l'excitation et à l'ionisation est également appelée perte d'énergie électronique, ou perte d'énergie inélastique.

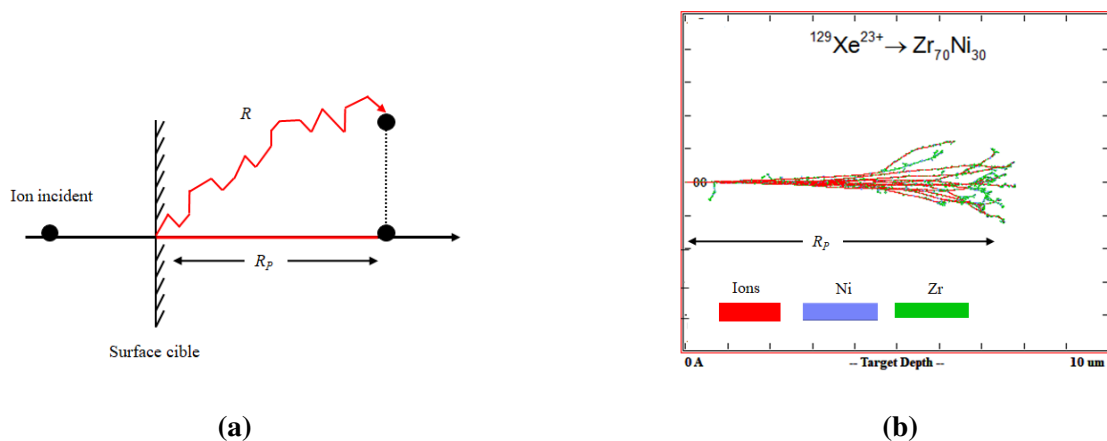


Figure I.2: (a) Schéma représentatif de la longueur totale du trajet R et de la distance projetée R_p pour un ion incident sur une surface cible [12]. (b) Simulation par le code SRIM de la trajectoire des ions $^{129}\text{Xe}^{23+}$ traversant une cible de $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$.

- **Collisions nucléaires :** C'est le principal mécanisme de perte d'énergie des projectiles à faible vitesse. Par le biais d'impacts élastiques, les projectiles transfèrent leur énergie aux atomes cibles. Ces derniers appelés noyaux de recul. La perte d'énergie nucléaire et la perte d'énergie élastique sont deux noms qui désignent la même chose : la perte d'énergie qui se produit lorsque les nucléons entrent en collision.
- **Émission de photons :** Ce mécanisme n'est significatif qu'aux vitesses relativistes. Les projectiles émettent alors des photons en raison de leur freinage dans le milieu (Bremsstrahlung).
- **Réactions nucléaires :** Pour certaines combinaisons très spécifiques de projectile, d'énergie et de cible, une réaction nucléaire peut se produire.

Les deux premiers mécanismes seront présentés dans la suite de cette étude (**Figure I.3**). L'amplitude de perte d'énergie de ces mécanismes dépend fortement de la nature de la cible, de la masse et de l'énergie du projectile incident.

I.5.1. Collisions élastiques

Les collisions élastiques de l'ion incident avec les noyaux des atomes transfèrent directement l'énergie du projectile au noyau de la cible, ce qui décrit la perte d'énergie nucléaire qui prédomine aux faibles énergies (généralement inférieures à 10 keV/u), conduisant à une cascade de déplacements [15, 16] (voir **section I.6.1**). La perte d'énergie nucléaire est donnée par [17] :

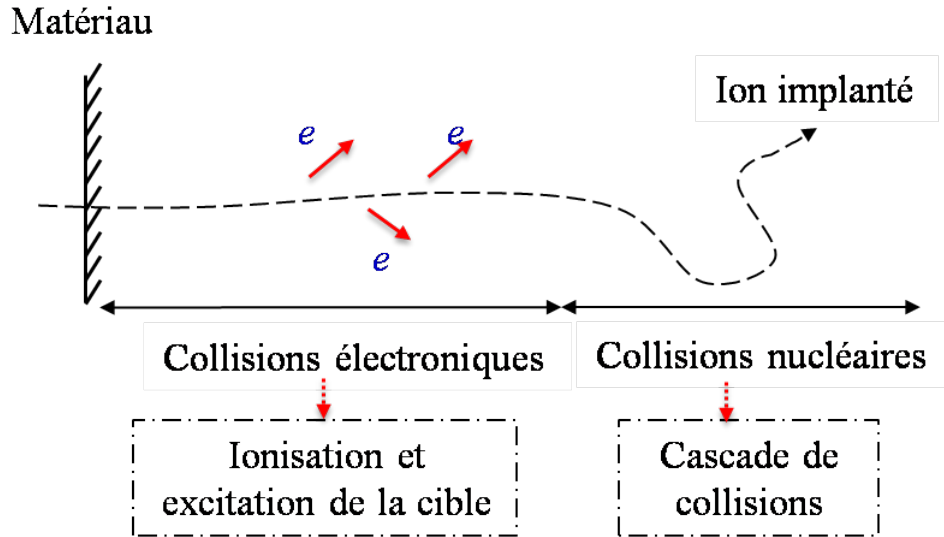


Figure I.3: Représentation schématique de l'interaction ion-matière par les deux processus de collisions électroniques et nucléaires jusqu'à son implantation [14].

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_n = N \left(\frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{2\pi}{M_2 v_1^2} \ln \frac{T_{\max}}{T_{\min}} \quad (\text{I.7})$$

Où N : Nombre d'atomes par unité de volume dans le milieu ;

q_1 et v_1 : Sont respectivement la charge et la vitesse du projectile ;

q_2 et M_2 : Sont respectivement la charge et la masse de la cible, supposée au repos ;

T_{\min} : Énergie minimale transférée à la cible lors de la collision ;

T_{\max} : Énergie maximale transférée à la cible dans le cas d'un choc frontal.

L'expression du pouvoir d'arrêt nucléaire décrite ci-dessus n'est qu'une estimation approximative, car elle repose sur l'utilisation d'un potentiel coulombien surestimé, qui ne tient pas compte de l'effet d'écran des électrons orbitaux de la cible et du projectile. L'ajustement de la perte d'énergie nucléaire basé sur le modèle de Thomas-Fermi, prend en considération cet effet d'écran, comme décrit dans la référence [18].

I.5.2. Collisions inélastiques

Lorsque le projectile incident entre en collision avec les électrons de la cible, il peut induire des modifications des configurations électroniques de la particule cible ainsi que du projectile lui-même. Ces types de collisions sont désignés comme étant inélastiques, car l'énergie cinétique totale n'est pas préservée. Elles sont prédominantes pour les énergies plus élevées (généralement >100 keV/u). La quantité Q , qui évalue le caractère inélastique de la diffusion, intervient dans la

relation suivante décrivant l'énergie cinétique avant et après la collision [16, 19].

$$E_1 = E_2' + E_1' + Q \quad (\text{I.8})$$

Où E_1 et E_1' sont respectivement l'énergie de l'ion incident avant et après la collision inélastique, E_2' l'énergie de l'électron cible après la collision.

Au cours de ce processus, plusieurs phénomènes peuvent intervenir tel que : l'excitation et l'ionisation de l'atome cible ainsi que l'excitation du projectile, l'ionisation ou la capture électronique du projectile. Le dépôt inélastique met en jeu l'ensemble de ces processus, dont l'importance relative dépend des conditions de départ, y compris la nature du projectile et de la cible, ainsi que la vitesse des deux corps. Par la comparaison de la vitesse de l'ion incident v_1 de numéro atomique Z_1 avec celle de l'électron de la cible ($Z_1^{2/3} v_0$), où $v_0 = 2.2 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ représente la vitesse de Bohr. On peut distinguer trois régions de vitesse [15] :

- Régime de grande vitesse $v_1 \gg Z_1^{2/3} v_0$;
- Régime de vitesse intermédiaire $v_1 \sim Z_1^{2/3} v_0$;
- Régime de faible vitesse $v_1 \ll Z_1^{2/3} v_0$.

I.5.2.1. Domaine de haute vitesse

Dans ce domaine, l'ion incident a perdu tous ses électrons, et peut être considéré comme un ion de charge ponctuelle égale à $Z_1 e$, le ralentissement électronique se fait principalement par l'excitation et l'ionisation des atomes de la cible [19]. La perte d'énergie le long du parcours diminue et s'exprime par la formule suivante de Bethe :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = N \frac{4\pi Z_1^2 e^4}{m_e v_1^2 (4\pi\epsilon_0)^2} Z_2 \ln \left[\frac{2m_e v_1^2}{I} \right] \quad (\text{I.9})$$

Où N est le nombre d'atomes de la cible par unité de volume, Z_2 est le numéro atomique ou la charge de la cible, m_e la masse de l'électron, et I est l'approximation de la valeur moyenne du potentiel d'ionisation donnée par la relation : $I=10 Z_2 \text{ eV}$.

Cette approche est valable pour la vitesse élevée non relativiste des ions incidents. Cependant, l'approximation de Bethe et Bloch a développé une formule finale pour prendre en compte les effets relativistes, de charge effective, de couche profonde et de densité. Ces effets sont décrits en détail dans la référence [20].

I.5.2.2. Domaine de vitesse intermédiaire

Lorsque la vitesse de l'ion incident se situe dans la gamme intermédiaire (c'est-à-dire $v_1 = Z_1^{2/3} v_0$), il y a une compétition entre les processus d'ionisation et de capture d'électrons. L'ion n'est alors plus complètement épluché. Du fait que sa charge est plus faible, son pouvoir d'arrêt est inférieur à celui prédit par la formule de Bethe. Lorsque l'ion rentre dans le domaine des basses vitesses, le pouvoir d'arrêt électronique atteint une valeur maximale appelée le pic de Bragg, puis décroît en $E^{1/2}$. Dans ce cas, il n'existe pas de formulation simple pour le décrire [15, 21].

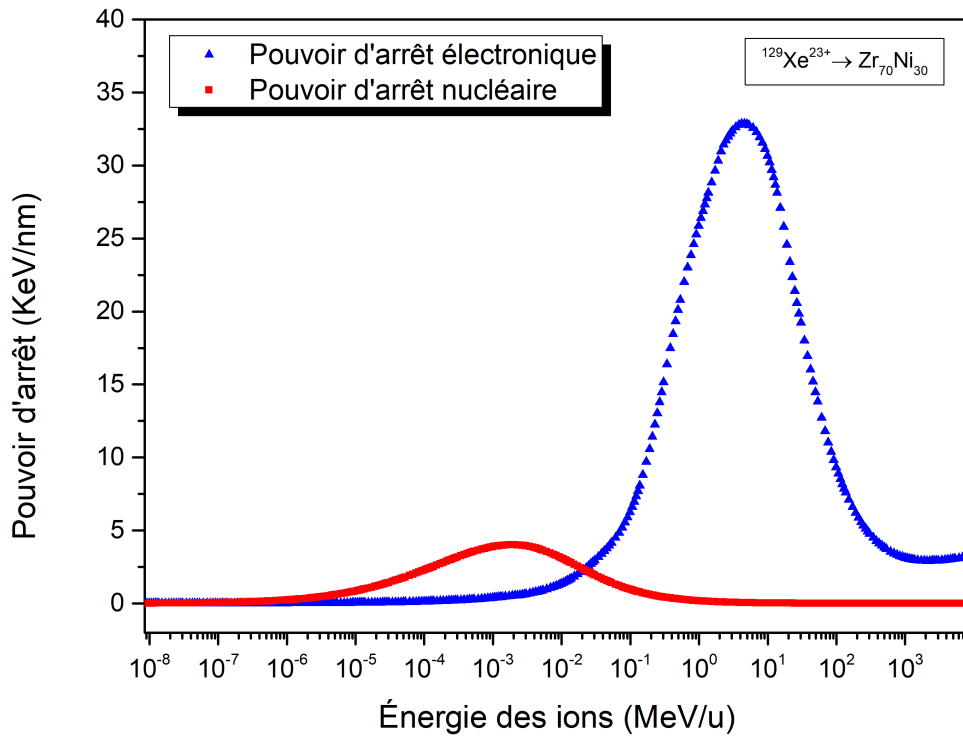
I.5.2.3. Domaine de faible vitesse

Dans ce cas, les électrons du solide ont une vitesse supérieure à celle de l'ion incident, et la période de collision entre les deux partenaires devient beaucoup plus longue. Au cours de collision, les nuages électroniques de l'atome cible et du projectile se recouvrent, créant ainsi une quasi-molécule, cela peut entraîner un réarrangement temporaire des niveaux électroniques. La quantité d'énergie perdue est proportionnelle à la vitesse de l'ion. À faible vitesse, il existe de nombreuses formulations approximatives du pouvoir d'arrêt [15, 19], le modèle de Lindhard et Scharff [22] est l'une de ces formulations, qui s'écrit la perte d'énergie électronique sous la forme :

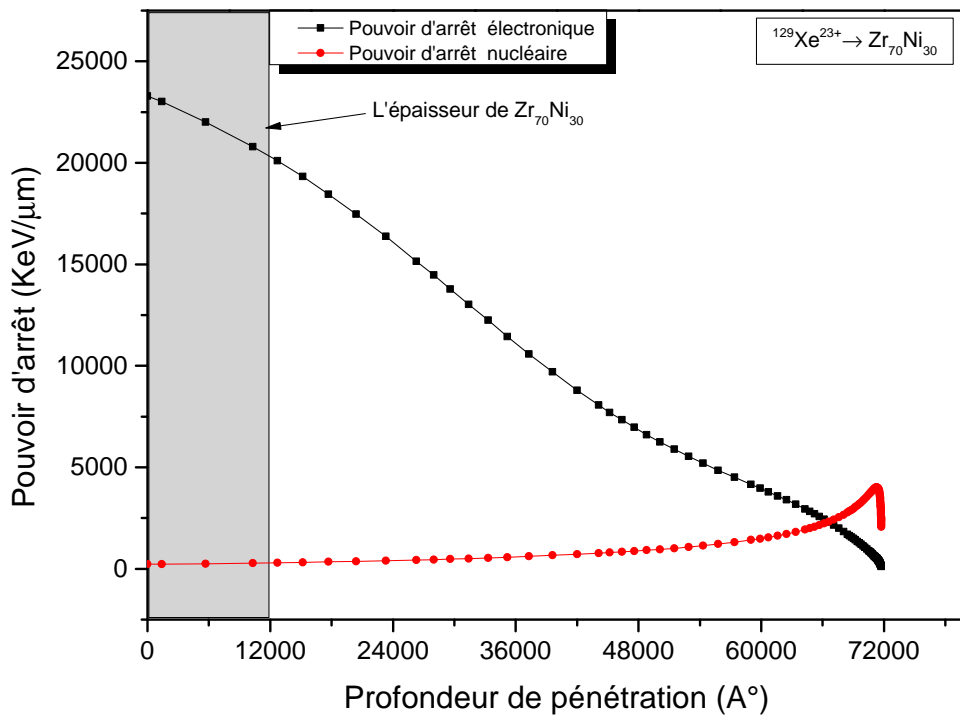
$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = 8\pi e^2 a_0 N \frac{Z_1^{7/6} Z_2}{\left(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}\right)^{3/2}} \frac{v_1}{v_0} \quad (\text{I.10})$$

Où $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$ est le rayon de Bohr et égal à 0.5 Å.

L'évolution de la perte d'énergie nucléaire et électronique dans la cible de $Zr_{70}Ni_{30}$ en fonction de l'énergie de l'ion incident et de leur parcours sont respectivement illustrées dans les **figures I.4.a** et **I.4.b**. Nous avons clairement constaté que dans la zone d'irradiation considérée, la perte d'énergie électronique était plus élevée que la perte d'énergie nucléaire. Cela signifie que la majorité du transfert d'énergie se fait par les processus d'excitations électroniques et d'ionisations, qui sont très importants devant les chocs nucléaires. En effet, le rapport $\frac{(dE/dX)_e}{(dE/dX)_n}$ est égal à 102.7, mais l'endommagement induit dans la matière par les collisions nucléaires ne doit pas être négligé et doit être pris en considération.



(a)



(b)

Figure I.4: Évolution de la perte d'énergie nucléaire et électronique en fonction (a) de l'énergie de l'ion incident, et (b) du parcours des ions dans une cible de $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$. Les courbes sont déduites du code de calcul SRIM-2008.

I.6. Création de défauts par irradiation ionique

La compréhension des défauts qui se produisent lors de l'interaction d'un ion avec un solide a une grande importance, car cela permet d'expliquer les changements ultérieurs dans les propriétés du matériau.

I.6.1. Création de défauts par collision nucléaire

Pendant le processus de collision nucléaire, quand un ion énergétique traverse une matière cible, il peut déloger les atomes cibles de leurs sites, créant ainsi le premier atome frappé (PKA, *Primary Knocked Atom* en anglais) par une collision directe. Si l'énergie de l'ion incident est suffisante, il peut ensuite devenir à son tour un projectile et continuer à déplacer d'autres atomes de leurs sites. Ce processus est appelé cascade de déplacements et l'énergie nécessaire pour déplacer l'atome de son site est appelée énergie seuil de déplacement E_d . La probabilité qu'un projectile d'énergie E entre en collision avec un atome cible en traversant une épaisseur de dx est donnée par l'expression suivante [9] :

$$P(E) = N\sigma(E)dx \quad (\text{I.11})$$

Où N : est la densité atomique de la cible et $\sigma(E)$ la section efficace totale de collision.

Dans la théorie proposée par Kinchin et Pease (K-P) [23], une relation linéaire a été établie entre le nombre de paires de Frenkel produites et l'énergie initiale d'un atome primaire ou PKA soumis à une irradiation énergétique. Cette relation est très utile pour estimer le nombre moyen de déplacements atomiques et s'exprime sous la forme suivante :

$$\text{Le nombre moyen de déplacements} = \begin{cases} 0, & E < E_d \\ 1, & E_d < E < 2E_d \\ \frac{E}{2E_d}, & 2E_d < E \end{cases} \quad (\text{I.12})$$

Selon ce modèle, il existe trois possibilités de déplacement :

- Lorsqu'un atome reçoit une quantité d'énergie supérieure à celle nécessaire pour le déplacer ($E > E_d$), il est déplacé de sa position initiale et devient à son tour un PKA. En revanche, si ($E < E_d$) l'atome reste en place.

- Si le PKA transfère l'énergie à un atome du réseau et que cette énergie est supérieure à E_d mais inférieure à $2E_d$, l'atome sera déplacé, mais le PKA initial aura une énergie inférieure à E_d . Dans ce cas, l'atome heurté se déplace de sa position dans le réseau, mais le PKA tombe dans la position vacante, dissipant son énergie cinétique résiduelle sous forme de chaleur. Ce processus est appelé « collision de remplacement ». Cependant, si le PKA transfère une quantité d'énergie inférieure à $2E_d$ à l'atome du réseau, l'atome en collision ne sera pas déplacé, laissant le PKA comme seul atome déplacé avec une énergie insuffisante pour déplacer un autre atome. Dans ce cas, la collision de PKA produit un seul atome mobile avec une énergie inférieure à celle du PKA initiale.
- Si l'énergie du PKA initial est supérieur à $2E_d$, le PKA est capable de générer plus d'un déplacement. Dans ce cas, le noyau frappé a suffisamment d'énergie pour déplacer d'autres noyaux, formant ainsi une cascade de collisions ($\frac{E}{2E_d}$).

Il est intéressant de noter une autre caractéristique importante des déplacements dans les matériaux, à savoir le pic thermique (thermal spike). Lorsque la cascade de déplacements diminue, les atomes en mouvement n'ont plus suffisamment d'énergie pour provoquer de nouveaux déplacements, et cette énergie est alors redistribuée aux atomes voisins sous forme de vibrations du réseau, générant ainsi une augmentation locale de la température. Cette période de dissipation de l'énergie peut durer plusieurs picosecondes [9]. Les détails des défauts engendrés par l'irradiation dans les verres métalliques seront abordés dans le chapitre suivant.

I.6.2. Création de défauts par collision électronique

Comme mentionné précédemment, l'énergie cinétique totale du système n'est pas conservée lors des chocs inélastiques, ce qui peut engendrer plusieurs phénomènes collectifs, notamment l'excitation des atomes cibles et du projectile, ainsi que l'ionisation des atomes cibles. Par conséquent, le transfert d'énergie provoque un changement localisé considérable de la trajectoire des ions incidents, créant une zone fortement endommagée appelée « trace ». Cette zone peut avoir des propriétés distinctes du reste du matériau non endommagé [24–26]. En raison de cette structure particulière, la zone est plus sensible à certaines attaques chimiques, ce qui permet de la révéler [27]. Elle peut apparaître dans les cristaux [24, 28] ainsi que dans les matériaux amorphes [29].

I.7. Modèles de création des défauts

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la manière dont l'énergie des ions incidents est transformée par le biais de la perte d'énergie électronique, induisant ainsi des dommages dans les matériaux. Parmi ces modèles on peut citer : le modèle de l'explosion coulombienne [30] et le modèle de la pointe thermique [31]. Dans ce qui suit, nous allons décrire le modèle de la pointe thermique, utilisé dans ce travail pour prédire la création de la trace et d'estimer leur taille dans les verres métalliques. Au sein de la cible métallique, les électrons peuvent se déplacer librement dans la structure et former ce qu'on appelle un plasma d'électrons, qui agit comme un écran de protection autour de la trajectoire de l'ion. Ce processus est appelé « blindage plasmonique ». La restauration de la neutralité électrique ne prend que 10^{-16} secondes, en raison de ce blindage plasmonique. Cela signifie que la trajectoire ionique ne reste pas chargée électriquement pendant de longues périodes après l'interaction avec la cible métallique, limitant alors la possibilité de voir des effets significatifs de l'explosion coulombienne [32].

I.7.1. Modèle de la pointe thermique

Le modèle de la pointe thermique (i-TS, *Inelastic-Thermal Spike* en anglais) a été proposé par Desauer et al. en 1923 [33]. Il est basé sur la transformation de l'énergie de la particule incidente en énergie thermique. Le dépôt d'énergie se thermalise par l'interaction avec les électrons de la cible (processus d'ionisation et d'excitation électronique) en un temps de l'ordre de 10^{-15} s. Par la suite, ces électrons cèdent leur énergie au réseau atomique via l'interaction électron-phonons dans un temps de l'ordre de 10^{-12} s. Ce transfert se fait très proche de la trajectoire de l'ion incident et est gouverné par le couplage électron-phonon. Lorsque des ions à haute énergie interagissent avec un matériau, une augmentation locale de température peut se produire, ce qui peut entraîner la fusion d'une région cylindrique le long de la trajectoire de l'ion. Ce processus est suivi d'un refroidissement ultrarapide, qui peut geler le matériau et l'endommager, créant ainsi une trace. Le processus de création de la trace peut être décrit en quatre étapes successives d'après le modèle de la pointe thermique, comme on peut le constater dans le schéma descriptif présenté dans la **figure I.5**.

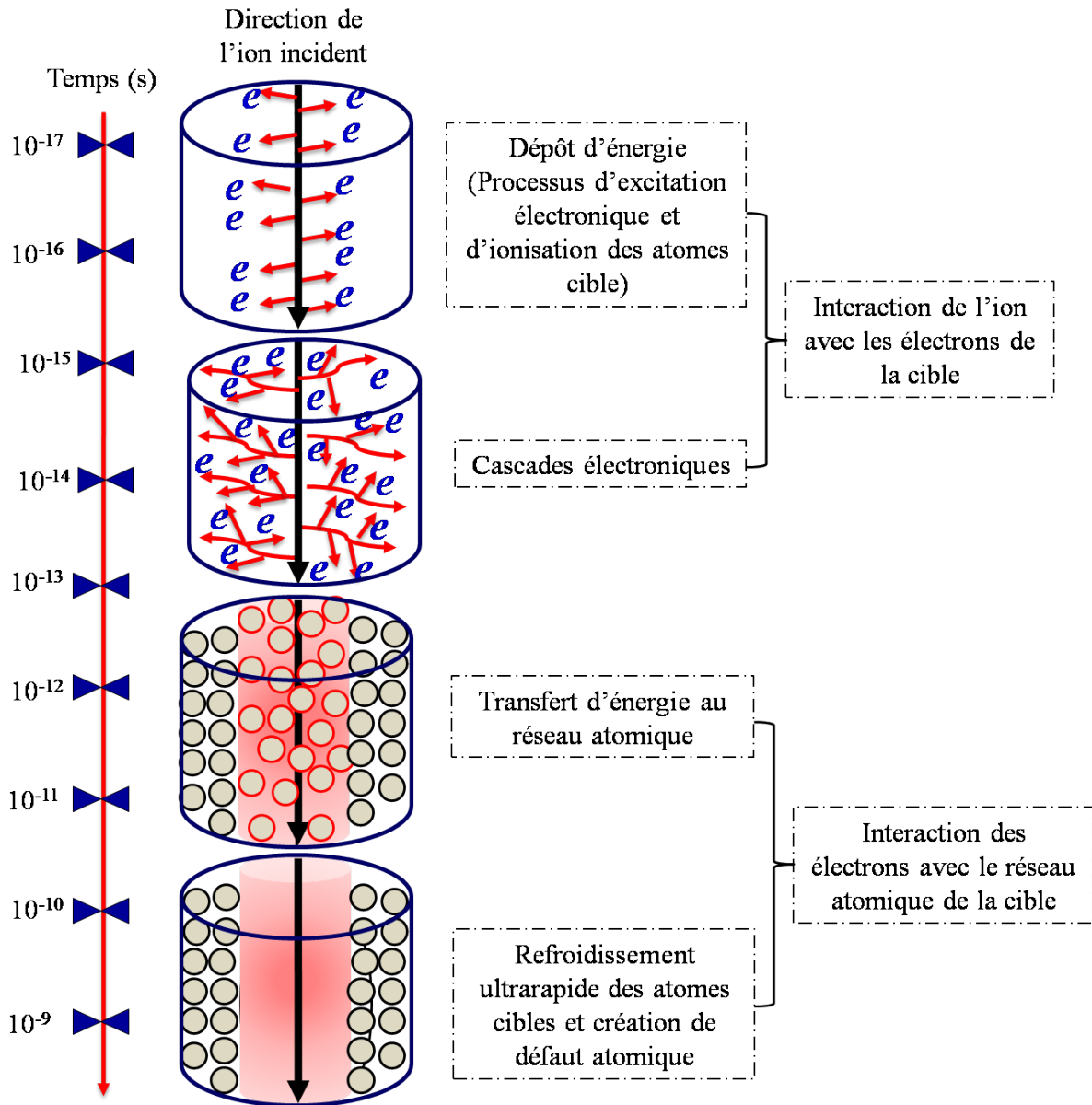


Figure I.5: Représentation schématique en géométrie cylindrique du transfert d'énergie induit par l'irradiation ionique de MeV dans un matériau solide par rapport au trajet de l'ion incident selon le modèle de la pointe thermique.

Au cours de ce processus, l'évolution de la température dans les deux sous-systèmes, électronique (indice e) et atomique (indice a), est décrite par la diffusion de l'énergie thermique. Cela est donnée par les deux équations différentielles suivantes [34, 35] :

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial r} \right] - g(T_e - T_a) + A(r, t) \quad (\text{I.13})$$

$$C_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r K_a(T_a) \frac{\partial T_a}{\partial r} \right] + g(T_e - T_a) \quad (\text{I.14})$$

Avec :

t et r : Variables de temps et d'espace dans la région cylindrique ;

T_e : Température électronique en K ;

T_a : Température du réseau atomique en K ;

C_e : Chaleur spécifique électronique en $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$;

C_a : Chaleur spécifique du matériau $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$;

K_e : Conductivité thermique des électrons en $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

K_a : Conductivité thermique du réseau atomique en $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

$A(r,t)$: Énergie déposée sur les électrons par l'ion incident à l'instant t dans un rayon r en $\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$;

g : Constante de couplage électron-phonon en $\text{W} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$.

La solution numérique de ces deux systèmes d'équations permet d'obtenir l'évolution de la température atomique et électronique en fonction du temps (t) et à une distance (r) de la trajectoire de l'ion : $T_a(t,r)$ et $T_e(t,r)$. La trace est définie dans le modèle de la pointe thermique comme étant la zone radiale qui contient suffisamment d'énergie pour atteindre la température de fusion du matériau. Cette région est caractérisée par une valeur seuil du pouvoir d'arrêt électronique. Selon les travaux de Trautmann et al. [36], la taille des traces augmente avec l'augmentation de la valeur de S_e . En outre, la vitesse des ions a également un impact sur les dimensions des traces. Ceci s'explique par le fait que le profil de dépôt d'énergie varie en fonction de la vitesse des ions. En effet, les ions plus lents produisent des traces plus grandes que les ions plus rapides ayant la même perte d'énergie électronique [37].

I.8. Modélisation des dommages

L'étude des paramètres d'irradiation des matériaux est d'une grande importance en science de l'interaction des ions avec la matière. Parmi ces paramètres, on peut citer la profondeur de pénétration, le nombre d'ions implantés et les dommages induits dans le matériau. Le code SRIM est largement utilisé pour effectuer ces calculs et est considéré comme l'un des outils les plus performants dans ce domaine de recherche. Il est facile à installer et à utiliser sous le système d'exploitation Windows, et applicable à n'importe quel type d'ion avec des énergies allant de quelques dizaines d'eV à 1 GeV dans n'importe quel matériau [38].

Dans notre étude, les deux interfaces TRIM/SRIM développées par Ziegler et Biersack [39] ont été utilisées pour simuler l'irradiation dans le matériau étudié.

I.8.1. Code SRIM/ TRIM

Le logiciel SRIM est basé sur l'approximation de collision binaire pour modéliser la pénétration des ions incidents dans un matériau. Cela implique qu'un nombre N de particules individuelles entrent en collision avec les atomes cibles, induisant une série de collisions binaires indépendantes. Les positions des atomes cibles sont sélectionnées par un algorithme de Monte-Carlo, en considérant que le matériau est complètement amorphe.

Les principaux paramètres d'entrée du programme comprennent l'énergie et le nombre d'ions incidents simulés dans le calcul, ainsi que les propriétés des matériaux étudiés, telles que la stœchiométrie, la densité et l'épaisseur du matériau. SRIM permet de réaliser des calculs selon deux modes différents : « Ion Distribution and Quick Calculation of Damage » et « Detailed Calculation with Full Damage Cascades ». Dans le premier mode, seul le chemin de l'ion incident est suivi et le nombre de défauts est estimé en utilisant l'équation de Kinchin-Pease pour chaque atome primaire déplacé, comme expliqué précédemment en fonction de son énergie de recul. Dans le second mode, tous les atomes déplacés de toutes les générations (primaire, secondaire, etc.) ayant une énergie supérieure à l'énergie seuil sont également suivis jusqu'à que leur énergie devienne inférieure à E_d [38]. On peut alors déterminer les paramètres suivants :

- La trajectoire des ions dans la cible ;
- Les valeurs du pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique dans la cible.

TRIM (TRIM, *Transport of Ions in Matter* en anglais) est une autre interface logicielle du SRIM qui permet de simuler le parcours d'un ion dans un matériau, de modéliser les distributions 3D finales d'ions dans la cible et de prédire tous les phénomènes cinétiques associés à la perte d'énergie de l'ion dans le matériau, tels que les dommages causés à la cible, la pulvérisation. Cette interface est capable de suivre en détail toutes les cascades d'atomes induites par la collision des ions avec la matière [40].

I.8.2. Nombre de déplacements par atome

Le nombre de déplacements par atome (dpa, *displacement per atom* en anglais) est défini comme le nombre de fois qu'un atome est déplacé dans un volume donné par rapport au nombre d'atomes dans ce même volume pour une fluence donnée. C'est un paramètre utile pour comparer

les dommages causés par différentes conditions d'irradiation, telles que le type d'ion et son énergie. Les modifications des propriétés des matériaux induites par l'irradiation sont ainsi spécifiées en fonction du dpa. Cette grandeur physique est approximativement calculée en utilisant la formule suivante [5, 41] :

$$dpa = \overbrace{\left(\frac{\text{vacancies}}{\text{ions} \times \text{\AA}} \right)}^{\text{vacancy.txt}} \times \left(\frac{10^8 (\text{\AA}/\text{cm}) \times \phi (\text{ions}/\text{cm}^2)}{N_{atom} (\text{atoms}/\text{cm}^3)} \right) = \left(\frac{\text{vacancies}}{\text{atoms}} \right) \quad (\text{I.15})$$

Ainsi, la concentration des ions (C) en fonction de la profondeur est déterminée pour chaque fluence donnée à partir de la formule suivante :

$$C(\%) = \overbrace{\left(\frac{\text{atoms}/\text{cm}^3}{\text{atoms}/\text{cm}^2} \right)}^{\text{range.txt}} \times \left(\frac{\phi (\text{ions}/\text{cm}^2)}{N_{atom} (\text{atoms}/\text{cm}^3)} \right) \times 100 = \left(\frac{\text{ions}}{\text{atoms}} \right) \times 100 \quad (\text{I.16})$$

Où : ϕ et N_{atom} sont respectivement la fluence et la densité atomique.

La distribution en profondeur des lacunes créées par chaque atome cible ainsi que la distribution des ions sont résumées dans les deux fichiers texte de sortie de SRIM, nommés respectivement VACANCY.txt et RANGE.txt. Dans un matériau composé, le nombre total de lacunes créées est la somme totale de celles engendrées par chaque atome cible à une profondeur donnée.

I.9. Conclusion

Ce premier chapitre est un rappel aux connaissances fondamentales concernant l'interaction des ions lourds avec la matière. Nous avons brièvement donné les définitions des grandeurs physiques relatives à l'irradiation des matériaux, les processeurs d'interaction et les types de dommages sont présentés. Ces éléments nous permettront de décrire et de comprendre le comportement du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ sous irradiation ionique.

Références bibliographiques

- [1] Jimonet, C. and Métivier, H. Collectif : Principes de radioprotection : Réglementation. EDP Sciences, 2007.
- [2] Podgorsak, E. B. et al. Radiation oncology physics. IAEA Vienna, 2005.
- [3] Was, G. and Averback, R. Radiation damage using ion beams. In Comprehensive nuclear materials, pages 195–221. Elsevier Ltd, 2012.
- [4] Fluss, M. J., Hosemann, P., and Marian, J. Charged-particle irradiation for neutron radiation damage studies. Characterization of Materials, pages 1–17, 2012.
- [5] Métivier, H. Radioprotection et ingénierie nucléaire. EDP Sciences, Les Ulis, 2006.
- [6] Lou, Y. Comportement des silices mésoporeuses sous irradiations ioniques. PhD thesis, Université Montpellier, 2016.
- [7] Lindhard, J., Nielsen, V., Scharff, M., and Thomsen, P. Integral equations governing radiation effects. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, 33(10) :1–42, 1963.
- [8] Rauschenbach, B. Low-energy ion irradiation of materials : fundamentals and application, volume 324. Springer Nature, 2022.
- [9] Nastasi, M., Mayer, J., and Hirvonen, J. K. Ion-solid interactions : fundamentals and applications. Cambridge University Press, 1996.
- [10] Ziegler, J. F. SRIM-2003. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, 219 :1027–1036, 2004.
- [11] Manoyan, J. Z. J., Ziegler, J., and Manoyan, J. The Stopping of Ions in Compounds. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 35 :215–228, 1988.
- [12] Was, G. S. Fundamentals of radiation materials science : Metals and alloys. springer, 2016.
- [13] Chu, W.-K. 2. Energy loss of high-velocity ions in matter. In Methods in experimental physics, volume 17, pages 25–72. Elsevier, 1980.
- [14] Davoisne, C. Évolution des silicates dans les milieux interstellaires, circumstellaires et cométaires : Le rôle de l’irradiation et de la température. PhD thesis, Lille 1, 2006.
- [15] Lemaignan, C. Science des matériaux pour le nucléaire. In Science des matériaux pour le nucléaire. EDP Sciences, 2004.
- [16] Avasthi, D. K. and Mehta, G. K. Swift heavy ions for materials engineering and nanostructuring, volume 145. Springer Science & Business Media, 2011.

- [17] Lehman, C. Interaction of radiation with solids and elementary defect production. North-Holland, Amsterdam, 1977.
- [18] Biersack, J. P. Range of recoil atoms in isotropic stopping materials. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 211 :495–501, 1968.
- [19] Audren, A. Effets d’irradiation et diffusion des produits de fission (césium et iode) dans le carbure de silicium. PhD thesis, Université de Caen, 2007.
- [20] Meftah, A. Dommage induit par les ions lourds rapides dans les isolants par dépôt d’énergie électronique. PhD thesis, Caen, 1993.
- [21] Hazem, R. Etude des défauts créés par irradiation aux ions lourds rapides et leurs effets sur la propriété photocatalytique des couches minces de TiO₂. PhD thesis, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2014.
- [22] Lindhard, J., Scharff, M., and Schiøtt, H. E. Range concepts and heavy ion ranges, volume 33. Munksgaard Copenhagen, 1963.
- [23] Kinchin, G. and Pease, R. The displacement of atoms in solids by radiation. *Reports on Progress in Physics*, 18(1) :1–51, 1955.
- [24] Barbu, A., Dunlop, A., Lesueur, D., and Averback, R. Latent tracks do exist in metallic materials. *Europhysics Letters*, 15(1) :37, 1991.
- [25] Rizza, G., Dunlop, A., Jaskierowicz, G., and Kopcewicz, M. High electronic excitation-induced crystallization in Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉ amorphous alloy : I. Irradiation with swift heavy monoatomic projectiles. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(9) :1547, 2004.
- [26] Sall, M., Monnet, I., Moisy, F., Grygiel, C., Jublot-Leclerc, S., Della-Negra, S., Toulemonde, M., and Balanzat, E. Track formation in III-N semiconductors irradiated by swift heavy ions and fullerene and re-evaluation of the inelastic thermal spike model. *Journal of Materials Science*, 50 :5214–5227, 2015.
- [27] Yasuda, N., Uchikawa, K., Amemiya, K., Watanabe, N., Takahashi, H., Nakazawa, M., Yamamoto, M., and Ogura, K. Estimation of the latent track size of CR-39 using atomic force microscope. *Radiation Measurements*, 34(1-6) :45–49, 2001.
- [28] Kamarou, A., Wesch, W., Wendler, E., Undisz, A., and Rettenmayr, M. Radiation damage formation in InP, InSb, GaAs, GaP, Ge, and Si due to fast ions. *Physical Review B*, 78(5) :054111, 2008.

- [29] Rodriguez, M., Afra, B., Trautmann, C., Toulemonde, M., Bierschenk, T., Leslie, J., Giulian, R., Kirby, N., and Kluth, P. Morphology of swift heavy ion tracks in metallic glasses. *Journal of Non-crystalline Solids*, 358(3) :571–576, 2012.
- [30] Fleischer, R., Price, P., and Walker, R. Ion explosion spike mechanism for formation of charged-particle tracks in solids. *Journal of Applied Physics*, 36(11) :3645–3652, 1965.
- [31] Toulemonde, M., Dufour, C., and Paumier, E. Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors. *Physical Review B*, 46(22) :14362, 1992.
- [32] Volkov, A. E. and Borodin, V. A. Effects of relaxation of electronic excitations from swift heavy ions in amorphous targets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 193(1-4) :381–390, 2002.
- [33] Desauer, F. and Z. The Thermal Spike Model. *Physik*, 38(12), 1923.
- [34] Toulemonde, M., Trautmann, C., Balanzat, E., Hjort, K., and Weidinger, A. Track formation and fabrication of nanostructures with MeV-ion beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 216 :1–8, 2004.
- [35] Toulemonde, M., Dufour, C., Meftah, A., and Paumier, E. Transient thermal processes in heavy ion irradiation of crystalline inorganic insulators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 166 :903–912, 2000.
- [36] Trautmann, C., Toulemonde, M., Schwartz, K., Costantini, J., and Müller, A. Damage structure in the ionic crystal LiF irradiated with swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 164 :365–376, 2000.
- [37] Meftah, A., Brisard, F., Costantini, J., Hage-Ali, M., Stoquert, J., Studer, F., and Toulemonde, M. Swift heavy ions in magnetic insulators : A damage-cross-section velocity effect. *Physical Review B*, 48(2) :920, 1993.
- [38] Nordlund, K., Sand, A. E., Granberg, F., Zinkle, S. J., Stoller, R., Averback, R. S., Suzudo, T., Malerba, L., Banhart, F., Weber, W. J., et al. Primary radiation damage in materials. Report prepared by the OECD/NEA Working Party on Multiscale Modelling of Fuels and Structural Materials for Nuclear Systems, Expert Group on Primary Radiation Damage Nuclear Science NEA/NSC/DOC, 9, 2015.

- [39] Ziegler, J., Biersack, J., and Littmark, U. The stopping and ranges of ions in solids. Pergamon Press, New York, 1985. « <http://www.srim.org/> ».
- [40] Ziegler, J. F., Biersack, J. P., and Ziegler, M. D. SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter, chapter 8 - TRIM - Setup and Input * Transport of Ions in Matter, pages 2–35. SRIM Co., 2008.
- [41] Egeland, G., Valdez, J., Maloy, S., McClellan, K., Sickafus, K., and Bond, G. Heavy-ion irradiation defect accumulation in ZrN characterized by TEM, GIXRD, nanoindentation, and helium desorption. *Journal of Nuclear Materials*, 435(1-3) :77–87, 2013.

Étude bibliographique

II.1. Introduction

Ce deuxième chapitre a pour objectif de présenter l'état des connaissances sur les verres métalliques et leurs comportements sous irradiation. Il est divisé en deux parties distinctes : la première partie a pour but de mettre en évidence les connaissances de base concernant les verres métalliques, notamment leur définition générale, les différents types de verres métalliques, leur structure ainsi que les différentes propriétés intéressantes. La deuxième partie est consacrée à une étude bibliographique du comportement structural et mécanique sous irradiation des verres métalliques à base de zirconium, qui nous intéressera plus particulièrement dans ce travail. Cela permet de décrire l'effet du dépôt d'énergie sur l'endommagement du matériau, ainsi que la dégradation et les changements des différentes propriétés. Tout cela contribuera à une meilleure compréhension du comportement des verres métalliques sous irradiation.

II.2. Concepts de base sur les verres métalliques

Un matériau métallique amorphe est communément appelé « verre métallique », ou metallic glass (MG) en anglais, il se caractérise par une structure amorphe dont les principaux constituants sont des éléments métalliques qui permettent l'établissement de liaisons métalliques. Ces matériaux ne présentent qu'un ordre atomique à courte distance entre les atomes sur l'échelle de la taille atomique. Cela se traduit par : **i)** l'absence de raies de diffraction et la présence de halos diffuse sur un diffractogramme des rayons X, et **ii)** la présence de cercles concentriques sur le cliché de diffraction électronique [1].

Les verres métalliques peuvent être obtenus par un refroidissement extrêmement rapide afin d'éviter la cristallisation pendant la solidification de la matière et réduire l'organisation des atomes [2]. Les premiers travaux sur les verres métalliques sont limités aux systèmes binaires. Ainsi, on peut généralement les diviser en deux grandes catégories [3, 4] :

- Verres métalliques de type métal-métalloïde : Leur composition de base est $M_{1-x}N_x$ dans la gamme de x est entre 15 à 20%. Ils sont formés par des métaux de transition (M) tels que Fe, Co, Ni, ou des métaux nobles tels que Pd, Au et Pt avec les métalloïdes (N) tels que B, C, P, Ge et Si. Par exemple : $Fe_{80}B_{20}$, $Pd_{80}Si_{20}$.
- Verres métalliques de type métal-métal : Les métaux peuvent être soit des métaux de transition, métaux de terres rares, métaux alcalins ou des éléments tels que l'uranium, neptunium et plutonium. Exemples : $Ca_{67}Al_{33}$, $Nb_{60}Ni_{40}$, $Zr_{70}Ni_{30}$. Ce dernier est le type de verre métallique qui nous intéresse dans notre travail.

Au fur et à mesure de nombreuses études, on peut distinguer deux grandes catégories de verres métalliques à savoir : les verres métalliques massifs avec une épaisseur minimale de 1 mm, et les verres métalliques en couches minces [5]. Cependant, les progrès des travaux de recherche les plus courants menés par Inoue et al. [6], ont permis de regrouper les verres métalliques massifs en trois groupes à savoir : métal-métal, métal-métalloïde et Pd-métalloïde [7, 8]. Les configurations atomiques pour ces trois structures sont présentées dans la **figure II.1**. Cette classification est basée sur la composition chimique des verres métalliques et la capacité à la vitrification d'un groupe d'atomes avec d'autres, pour former une structure vitreuse avec des alliages ternaires, quaternaires ou plus par différentes compositions.

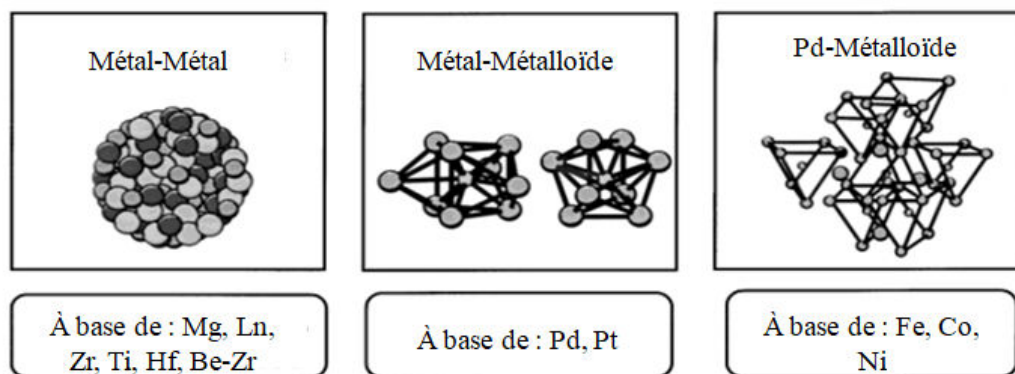


Figure II.1: Illustration les trois types d'alliages vitreux de type métal-métal, Pd-métalloïde et métal-métalloïde [8].

II.3. Structure et modèles atomiques des verres métalliques

Il existe deux méthodes pour obtenir des informations essentielles sur la structure des verres métalliques :

- **Méthodes expérimentales :** À titre d'exemple, on peut citer la diffraction des rayons X (XRD, *X-Ray Diffraction* en anglais) [9], le microscope électronique à transmission en haute résolution (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy* en anglais) [10], la diffraction synchrotron [11] et la diffusion des neutrons [12].
- **Méthodes de simulation :** Elles consistent la simulation de Monte-Carlo [13] et la dynamique moléculaire [14, 15].

Ces méthodes sont très efficaces pour l'étude de la structure des verres métalliques. En particulier, la fonction de distribution radiale (RDF, *Radial Distribution Function* en anglais), définie par $F(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$, est obtenue par la transformation de Fourier des données de diffraction, où $\rho(r)$ est le nombre d'atomes par unité de volume à la distance r d'un atome de référence donné (**Figure II.2**). Cette fonction permet de décrire le nombre d'atomes situés dans une sphère de rayon r centrée sur l'atome de référence. Le premier pic correspond à l'ordre à courte portée (SRO, *Short-Range Order* en anglais), c'est-à-dire les premiers voisins les plus proches [16], indiquant un arrangement local, tandis que les caractéristiques structurales au-delà du premier pic jusqu'à une distance de 1-2 nm sont désignées sous le nom d'ordre à moyenne portée (MRO, *Medium-Range Order* en anglais). La fonction de distribution radiale converge progressivement vers l'unité pour des distances plus grandes, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'ordre à longue portée [17]. Zhang et al. [18] ont calculé les valeurs moyennes des rayons atomiques pour différents alliages amorphes.

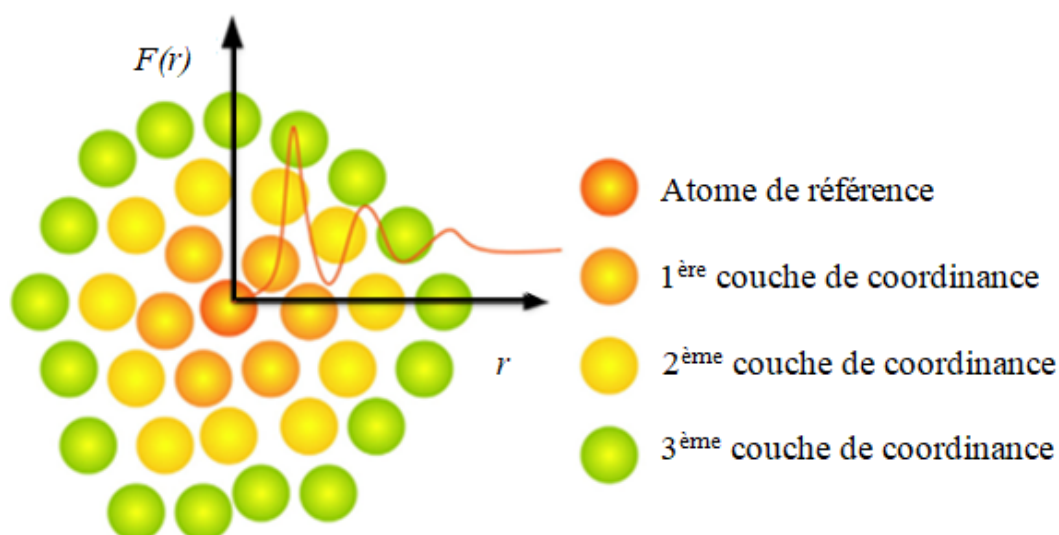


Figure II.2: Schéma illustrant la structure amorphe et la fonction de distribution radiale correspondante, les pics à petit r indiquent la présence d'un ordre local [18].

La fonction de distribution radiale est un outil important qui consiste à fournir une représentation moyenne de la position probable pour trouver des atomes et de leur nombre de voisins dans un matériau. D'une part, cette fonction est unidimensionnelle et fournit des informations quantitatives qui permettent de décrire uniquement la structure à l'échelle atomique des systèmes non cristallins [16, 19]. D'autre part, elle devient insuffisante pour bien comprendre la structure des verres métalliques complexes qui contiennent plusieurs éléments. Pour cette raison, certains chercheurs ont développé des modèles de structure atomique pour améliorer la compréhension de ces matériaux. Ces modèles peuvent être classés en plusieurs catégories, que nous décrirons brièvement dans les paragraphes suivants.

Le premier à avoir proposé un modèle décrivant la structure monoatomique des liquides a été Bernal en 1959 [20]. Ce modèle contient principalement de cinq polyèdres de Bernal (**Figure II.3**) [21], caractérisés par des arêtes de longueur égale. Ces polyèdres se combinent entre eux pour former l'assemblage le plus compact possible d'un empilement dense et aléatoire (RDP, *Random Dense Packing* en anglais). Ensuite, il a également proposé une approche basée sur l'empilement dense aléatoire de sphères dures (DRPHS, *Dense Random Packing of Hard Spheres* en anglais) en 1960 [22]. Ce modèle est simpliste et considère les atomes comme des sphères dures incompressibles, sans interactions entre elles, empilées les unes sur les autres. La répartition des atomes en utilisant l'un des cinq types de polyèdres, permet d'empêcher l'ordre à longue distance.

Bien que ce modèle soit satisfaisant pour les métaux et les alliages monoatomiques avec des tailles atomiques comparables, il présente certaines limites. En particulier, il ne tient pas compte de l'ordre à courte ou à moyenne portée (SRO ou MRO) dans les systèmes polyconstitués des verres métalliques. De plus, il est évident qu'il n'est pas adapté pour décrire les alliages binaires de type métal-métalloïde [23].

Quelques années plus tard, Wang [24] a proposé que les verres métalliques soient construits à partir de différents clusters qui sont plus denses par rapport aux cinq polyèdres de base de Bernal. Ces clusters sont considérés comme l'unité structurale de base des verres métalliques [25]. En outre, la représentation des verres métalliques par l'assemblage des clusters atomiques permet de prendre en compte l'ordre à courte et à longue portée. Par ailleurs, Miracle et ses collaborateurs [26, 27] ont développé un autre modèle appelé l'empilement efficace des clusters (ECP, *Efficient Cluster Packing* en anglais). Ce modèle consiste un empilement compact des

clusters atomiques, disposés selon deux types de structures régulières : cubique à faces centrées (CCP, *Cubic Close-Packed* en anglais) et hexagonale compacte (HCP, *Hexagonal Close-Packed* en anglais). Ces structures offrent l'empilement le plus efficace possible des amas sphériques.

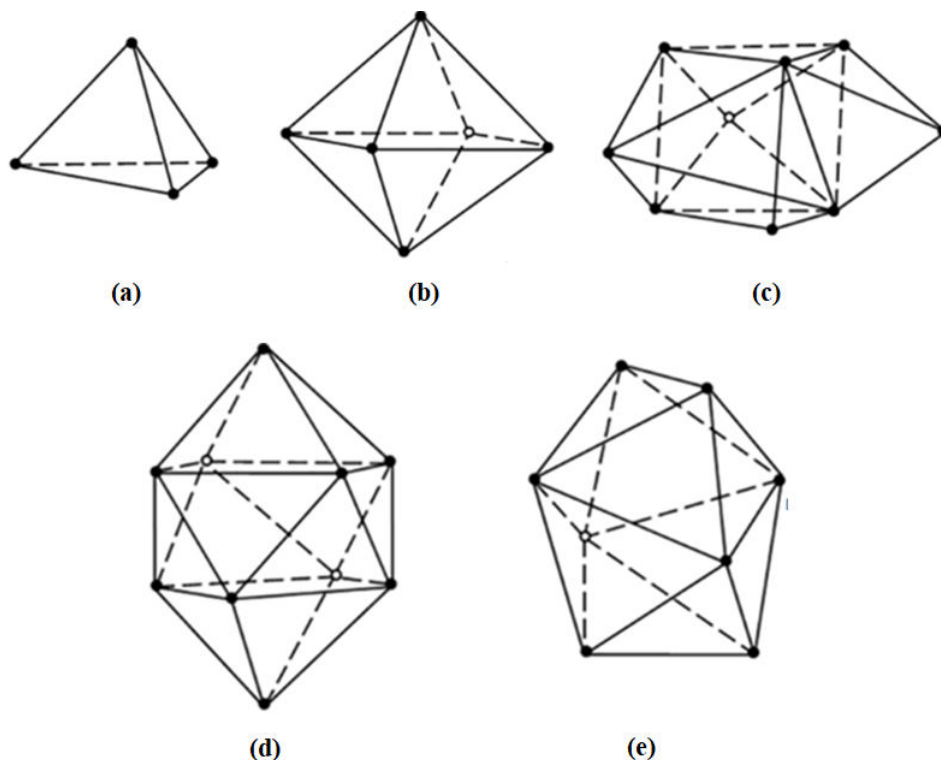


Figure II.3: Cinq types de polyèdres de Bernal : (a) Tétraèdre, (b) Octaèdre, (c) Prisme trigonal, (d) Ante prisme d'Archimède, (e) Dodécaèdre tétragonal [21].

La **figure II.4** illustre dans le plan (100), un exemple d'empilement compact de cluster dans le cas d'un empilement cubique à faces centrées. Chacun des clusters formés est constitué d'un atome de soluté (α) entouré par un ensemble d'atomes de solvant (Ω). En outre, deux solutés de topologie distincte peuvent situer au niveau des clusters, ce qui est directement lié à la géométrie du système atomique : un atome de soluté secondaire (β) qui occupe les interstices octaédriques et un soluté tertiaire (γ) qui occupe les interstices tétraédriques. Dans ce modèle, la mise en commun des sommets, des bords ou des faces entre deux clusters voisins, conduit à un ordre à moyenne portée et un empilement dense.

La brève description des modèles cités dans ces paragraphes permet de décrire la structure des verres métalliques, où la répartition des atomes est irrégulière et très similaire à celle d'un liquide. Par conséquent, les verres métalliques n'ont pas d'ordre à longue distance, ce qui entraîne un excès de volume appelé « volume libre ». Ce volume libre correspond au volume

supplémentaire par rapport à l'état compact maximal [2] :

$$x = \frac{V - V^*}{V^*} \quad (\text{II.1})$$

Où V et V^* sont respectivement le volume du verre métallique et le volume à l'état compact.

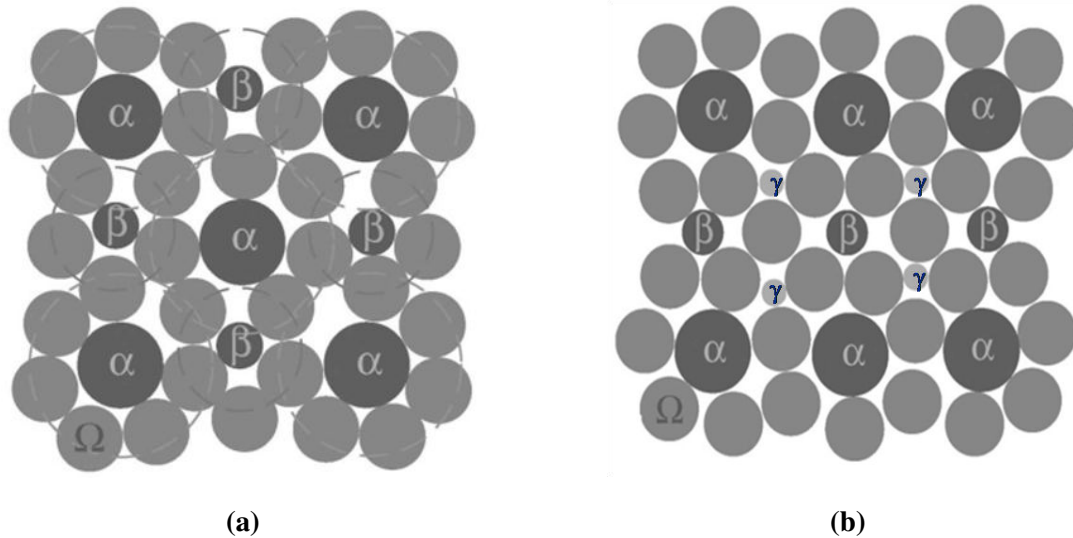


Figure II.4: Représentation schématique en 2D d'un empilement de clusters denses au sein du verre dans les plans : (a) (100) et (b) (110). Les cercles en pointillés représentent un chevauchement entre les clusters α et β [27].

La simulation numérique effectuée par différentes méthodes permet aussi de valider le modèle de la structure des verres métalliques basé sur l'ordre à courte et à moyenne portée. Ce modèle semble mieux adapté pour expliquer les observations expérimentales. Plus récemment, les expériences de diffraction d'électrons par nano faisceau (NBED, *Nano Beam Electron Diffraction* en anglais), utilisant un faisceau d'électrons d'un diamètre inférieur au nanomètre, peuvent fournir directement un aperçu de la structure atomique des verres métalliques [28], permettant ainsi de mieux comprendre leurs propriétés et les mécanismes de leur formation.

II.4. Propriétés générales des verres métalliques

Klement et al. [29] ont été les premiers à obtenir un verre métallique par refroidissement rapide d'un alliage binaire Au-Si à l'état liquide en 1960. Ensuite, de nombreuses études ont contribué à la découverte d'autres verres métalliques à base de magnésium, de zirconium, de fer, ou encore à base de palladium, etc., dans de nombreux systèmes d'alliages (binaires,

ternaires, quaternaires et même quinquaires) [30]. Cela a attiré l'attention des chercheurs pour caractériser ces matériaux et déterminer leurs propriétés intéressantes, qui sont brièvement rappelées ci-dessous :

- Les verres métalliques ont une structure amorphe, c'est-à-dire désordonnée, avec une absence d'ordre atomique à longue distance. Ils sont caractérisés par la présence d'une température de transition vitreuse.
- Ils possèdent des propriétés mécaniques exceptionnelles, une très haute résistance à la rupture, et une dureté élevée due à une forte valeur d'élasticité ($\sim 2\%$), qui est proche de la valeur théorique ($\sigma_y = E/20$), accompagnée d'une bonne ténacité. En outre, les verres métalliques ont un coefficient de Poisson relativement élevé, variant entre 0.35 et 0.37 [31, 32].
- L'absence de défauts tels que les joints de grains, les dislocations, etc., reflète une bonne résistance à la corrosion de ce type de matériaux [33].
- Les matériaux amorphes ont une meilleure résistivité électrique par comparaison avec celle des matériaux cristallins [31].
- Les verres métalliques ont une grande teneur en métaux de transition ou en terres rares présentent des propriétés magnétiques très intéressantes, notamment une perméabilité plus élevée et une coercivité plus faible. En particulier, les verres métalliques à base de fer, de cobalt et de nickel sont de meilleurs ferromagnétiques doux [34, 35].

II.5. Verres métalliques à base de Zirconium

Plusieurs études dans la littérature ont montré la grande possibilité de former des verres métalliques à base de zirconium dans divers systèmes d'alliage [36]. En particulier les alliages binaires Zr-Cu et Zr-Ni sont considérés comme les prototypes spécifiques pour la formation de divers alliages à base de Zr, notamment : Zr-Al-Cu ($Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{27.5}$), Zr-Al-Ni ($Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$), Zr-Al-Ni-Cu ($Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$, $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$), Zr-Nb-Al-Ni-Cu ($Zr_{57}Nb_5Al_{10}Ni_{12.6}Cu_{15.4}$) et Zr-Ti-Al-Ni-Cu ($Zr_{52.5}Ti_5Al_{10}Ni_{14.6}Cu_{17.9}$) [37]. En effet, les verres métalliques à base de zirconium connaissent un essor du point de vue des propriétés mécaniques : une résistance mécanique élevée (2-3 GPa), une limite élastique élevée (2 %), une bonne résistance à la rupture (40-50 MPa. $m^{1/2}$), et une résistance élevée à la corrosion [31, 38]. Par conséquent, ces matériaux pourraient être considérés comme des candidats potentiels pour être utilisés en tant que matériaux de structure dans l'industrie nucléaire, où ils sont soumis à un

environnement d'irradiation très sévère. Il est donc essentiel d'étudier leur comportement sous irradiation. Dans ce qui suit, nous allons résumer quelques travaux disponibles dans la littérature discutant de l'endommagement des verres métalliques par irradiation.

II.6. Comportement des verres métalliques à base de zirconium sous irradiation

À notre connaissance, il existe peu de recherches sur le comportement des verres métalliques binaires à base de Zr sous irradiation. Cependant, l'effet de l'irradiation sur les systèmes composés de plus de deux éléments a été étudié au cours des dernières décennies dans des conditions d'irradiations variées (énergie, type de particules incidentes, flux, etc.). Deux axes principaux peuvent être distingués dans la littérature : le premier est l'effet d'irradiation sur la microstructure, tandis que le second est dédié à l'évolution des propriétés mécaniques après irradiation. Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter certains résultats remarquables des travaux publiés concernant l'étude du comportement de différents types de verres métalliques à base de Zr soumis à des irradiations avec des ions, des électrons et des neutrons.

II.6.1. Évolution des modifications structurales sous irradiation

Les travaux menés par Tyagi et al. [39, 40] ont été parmi les premiers à étudier le verre métallique $\text{Ni}_{33}\text{Zr}_{67}$ irradié avec des ions d'hélium d'énergie de 100 keV à température ambiante pour des fluences comprises entre 6×10^{16} et 6×10^{18} ions cm^{-2} . Ils ont montré que la formation de bulles d'hélium dans le matériau varie selon la valeur de la fluence : à faible fluence ($\leq 5 \times 10^{17}$ ions cm^{-2}), aucune bulle d'hélium n'est observable, tandis qu'au-delà de la fluence de 1×10^{18} ions cm^{-2} , la formation de bulles d'hélium a été observée par microscopie électronique en transmission (TEM, *Transmission Electron Microscopy* en anglais). La taille de ces bulles varie de 20 à 50 Å avec une densité d'environ 10^{19} cm^{-3} , entraînant également une cristallisation partielle similaire à celle obtenue par l'irradiation avec des ions d'argon (100 keV) et d'hélium (50 keV). D'autre part, la dégradation de la surface est très clairement observée à forte fluence ($>1 \times 10^{18}$ ions cm^{-2}).

En ce qui concerne la caractérisation structurale des autres verres métalliques binaires, nous avons reporté dans le **tableau II.1** les résultats de quelques travaux expérimentaux réalisés dans la littérature sur les verres métalliques irradiés avec un faisceau d'électrons.

Tableau II.1: Récapitulatif de l'ensemble des résultats des expériences d'irradiation électronique réalisées sur les verres métalliques binaires à base de Zr.

Échantillons	Conditions d'irradiation			Type de cristallisation	Réfs
	Énergie (MeV)	Température (K)	Flux d'électrons $e/m^2.s$		
$Zr_{66.7}Cu_{33.3}$	2	298	1.4×10^{24} - 4×10^{24}	fcc- Zr_2Cu	[41]
	1	103		fcc- Zr_2Cu	[42]
	1	298	1.1×10^{24} - 3.5×10^{24}		
	2	103			
	2	298			
	2	298	1.1×10^{24} - 4×10^{24}	fcc- Zr_2Cu	[43]
	2	298	3.3×10^{23} - 1.2×10^{25}	fcc- Zr_2Cu	[44]
2	552 602	2.8×10^{24} - 3×10^{24}	C 11_b - Zr_2Cu *	[45]	
$Zr_{66.7}Ni_{33.3}$	2	103	5×10^{24} - 1.1×10^{25}	fcc-solution solide	[46]
		298	1.6×10^{24} - 1.1×10^{25}	fcc-solution solide	[37]
$Zr_{80}Pt_{20}$	2	298	3.7×10^{24} - 9.8×10^{24}	Deux types : fcc-solution solide **	[47]
$Zr_{66.7}Pd_{33.3}$	2	20		bcc	[48]
		103	7.7×10^{24} et 9.8×10^{24}	fcc 2 + bcc	
		298		fcc 1 et fcc 2	
		298	3×10^{28} ***	fcc 1 et fcc 2	[49]

*Intermétallique composé, avec une structure cubique complexe.

** Deux types de précipitation de solution solide fcc 1 et fcc 2 sont formées avec des paramètres de réseau différents.

*** C'est la fluence

D'après le **tableau II.1**, l'irradiation électronique provoque la transformation de la structure amorphe en une structure nanocristalline, et la formation de différentes phases cristallines est observée sous diverses conditions d'irradiation. Parmi ces phases, on peut citer le composé

intermétallique fcc-Zr₂Cu avec une structure cubique à faces centrées (FCC, *Face Centered Cubic* en anglais), également nommée phase de Laves, et a une stœchiométrie de Zr₂Cu. Il existe également une solution solide à structure cubique à faces centrées (fcc-solution solide), et une structure cubique centrée (BCC, *Body Centered Cubic* en anglais).

Dans une structure cristalline, lorsqu'un électron de haute énergie traverse un milieu, l'ensemble des collisions permet d'engendrer une cascade de déplacements au sein du matériau, ce qui conduit à la création d'une paire de Frenkel (lacune, interstitielle). Cependant, dans le cas des verres métalliques, il semble avoir une fluctuation de densité au sein du matériau, ce qui entraîne la formation de paires de défauts de type volume libre et de type anti-volume libre [47, 50], comme indiqué sur la **figure II.5**.

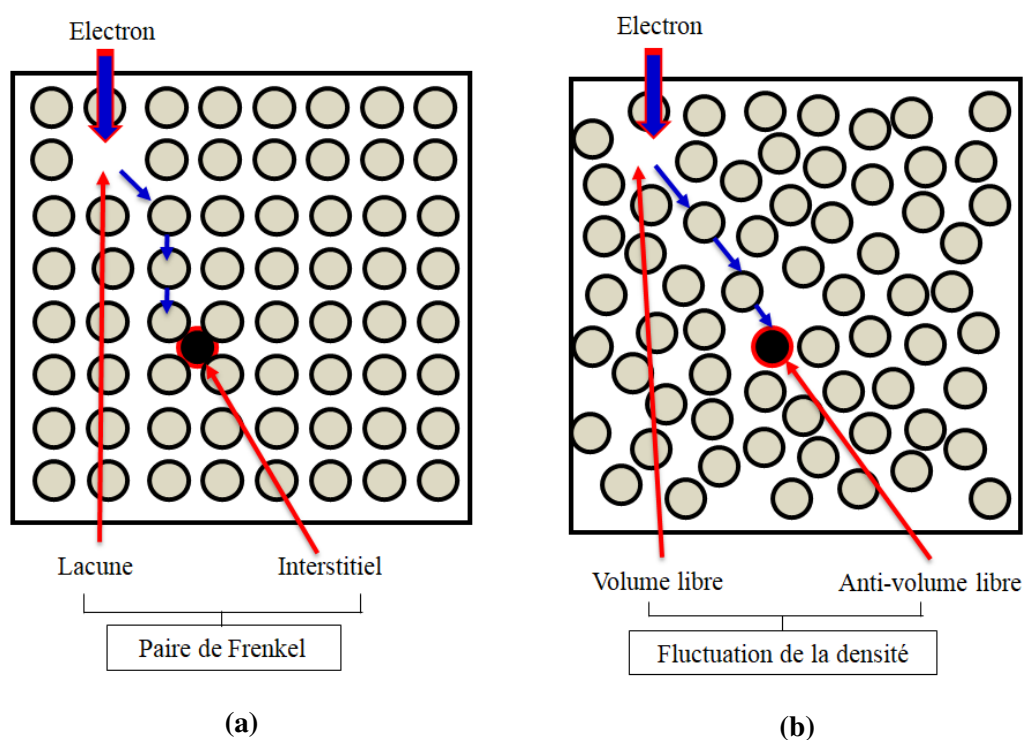


Figure II.5: Représentation schématique de défauts ponctuels créés par le déplacement d'un seul atome sous irradiation électronique de MeV : (a) Au sein d'une structure cristalline (b) Au sein d'une structure amorphe [50].

Le volume libre est une caractéristique structurelle des verres métalliques et semble similaire à un site vacant, appelé aussi lacune dans une structure cristalline [42], mais avec un volume plus petit que celui d'un atome. Petrusenko et al. [51] ont également montré que

l'irradiation électronique à 2.5 MeV peut créer de tels défauts dans les verres métalliques $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ et $Zr_{52.5}Ti_5Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}$.

Il est intéressant de souligner qu'une irradiation peut créer dans les verres métalliques des régions où des atomes manquent, autrement dit des espaces non remplis ou vides, d'une taille approximative d'un volume atomique. Ces espaces sont parfois appelés des défauts de type vacant plutôt que des sites vacants (ou lacunes) [52, 53]. Cette dernière notion est bien identifiée en cristallographie. La **figure II.6** présente un schéma illustrant la formation de ces espaces non remplis dans une structure cristalline et amorphe sous irradiation.

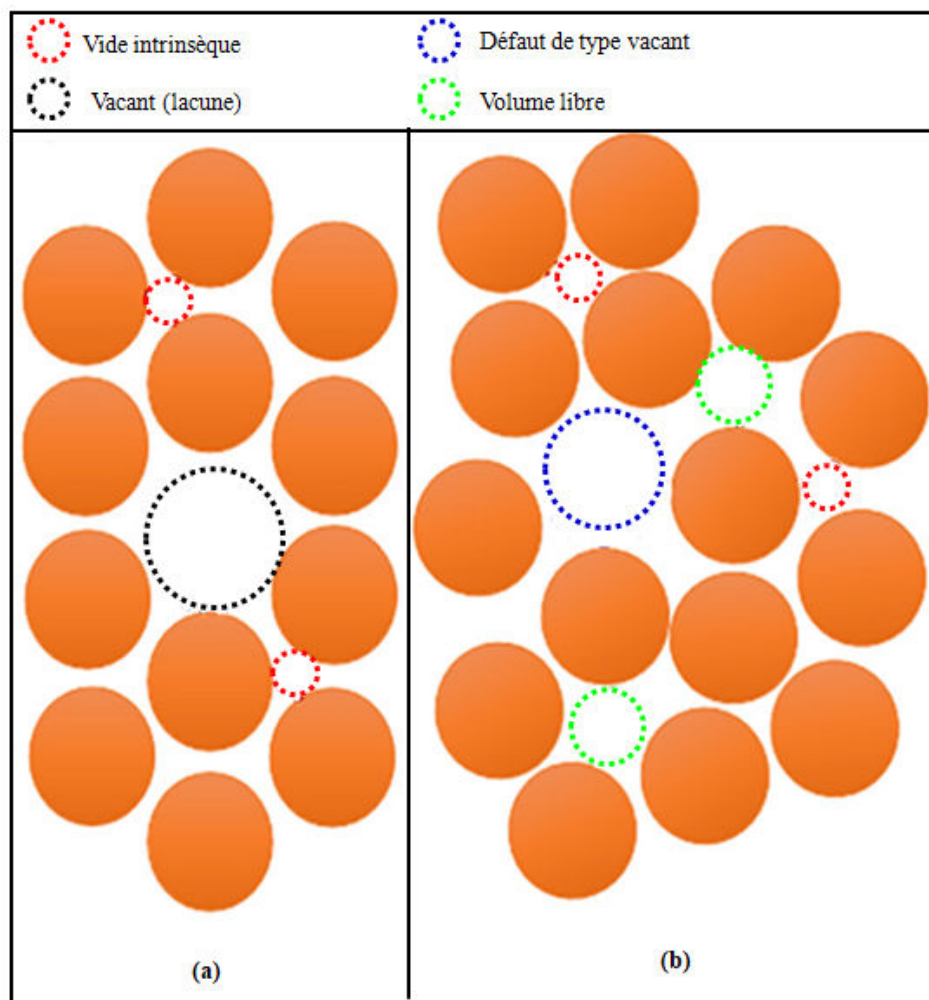


Figure II.6: Schéma des sites non remplis au niveau atomique : (a) Au sein d'une structure cristalline. (b) Au sein d'une structure amorphe [54].

Des études ont été menées pour examiner les changements structuraux induits par les irradiations dans l'alliage amorphe Zr_2Cu en utilisant la simulation de dynamique moléculaire.

L'irradiation neutronique conduit à la présence de défauts de type vacant en raison des cascades de collisions, mais ils sont instables et ne durent que très peu de temps (quelques dizaines de secondes). Par ailleurs, les volumes libres dans l'alliage amorphe peuvent éliminer les défauts de type vacant provoqués par les irradiations en se transformant en grands volumes libres à proximité. Ensuite, une redistribution de ces volumes libres s'opère, entraînant un réarrangement qui conduit à une structure stabilisée. Ces résultats suggèrent que les alliages amorphes présentent une grande résistance aux irradiations par rapport aux alliages cristallins [55, 56].

Un effet similaire a été observé par Yang et al. [57] qui ont découvert l'effet d'auto-guérison des lacunes induites par l'irradiation dans l'alliage amorphe. Les défauts de type lacunes dans une structure amorphe n'ont aucune destination spécifique vers laquelle se déplacer, car il n'y a pas de réseau cristallin, et en particulier pas de joint de grain pour se dissoudre. Par conséquent, il n'y a probablement pas de priorité pour qu'un des atomes voisins entre seul dans le défaut de type vacant et laisse un nouveau défaut de type vacant à proximité, comme la migration d'une lacune dans les cristaux. En d'autres termes, un défaut de type vacant ne se déplace pas à l'aide d'un seul atome, mais est un arrêt pour que certains des atomes voisins se rapprochent simultanément plus près de lui et l'écrasent, jusqu'à ce qu'il y ait un nouvel équilibre de structure et d'énergie. Par conséquent, ce défaut de type vacant disparaît plutôt que de se déplacer, ce qui entraîne une guérison complète. Par ailleurs, les auteurs ont également démontré que la réponse à l'auto-guérison des défauts induits par l'irradiation dépend de la microstructure et de la composition des alliages.

Dans un système amorphe [41, 42], les défauts peuvent entraîner une diffusion atomique, qui se traduit par la migration des particules et peut conduire à la formation de précipités en phase stable ou métastable. La diffusion atomique peut être décomposée en deux temps : dans un premier temps, lors de collisions entre les électrons de haute énergie et les atomes cibles, une grande quantité de déplacements atomiques est générée, provoquant des fluctuations de densité. Par ailleurs, pour les structures amorphes à base de Zr, une énergie de 2 MeV est suffisante pour provoquer une diffusion atomique [41]. Puis, dans un second temps, une fois qu'un nombre suffisant de défauts est atteint, la diffusion se poursuit et se fait ensuite grâce au déplacement des atomes. Ce deuxième mécanisme, complémentaire au premier, dépend essentiellement de la température d'irradiation. En revanche, Nagase et al. [41, 42] ont supposé dans leur analyse que la cristallisation sous irradiation électronique au sein d'une structure amorphe est généralement

favorisée par deux paramètres tels que la diffusion atomique ainsi que la grande stabilité présentée dans les phases cristallines.

Les mêmes auteurs [41, 58] ont étudié l'effet d'irradiation sur le comportement de l'alliage amorphe $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ en utilisant une irradiation électronique de 200 keV avec un flux compris entre 1.4×10^{24} et $4.0 \times 10^{24} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Ils ont observé la précipitation de nanoparticules fcc- Zr_2Cu à l'aide de la microscopie électronique en transmission (TEM). Des études ont été effectuées sur l'alliage amorphe $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ irradié avec des ions Xe d'énergie de 2.5 et 200 MeV (fluence : Xe (2.5 MeV) = $1 \times 10^{14} \text{ ions cm}^{-2}$ et Xe (200 MeV) = $1 \times 10^{13} \text{ ions cm}^{-2}$) [59] ainsi qu'avec des ions I^{3+} de 10 MeV à une fluence de $4 \times 10^{13} \text{ ions cm}^{-2}$ et $3 \times 10^{14} \text{ ions cm}^{-2}$ à température ambiante [60]. Ces auteurs ont observé pour les deux types d'irradiation l'absence de cristallisation à l'aide de la diffraction des rayons X. Les résultats obtenus par la spectroscopie d'annihilation de positons (PAS, *Positron Annihilation Spectroscopy* en anglais) ont montré une diminution du volume libre, principalement due à la perte d'énergie par excitation électronique (collision inélastique) [60].

Plusieurs travaux ont été publiés sur l'irradiation du composé quaternaire $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$. Nagata et al. [61] ont rapporté que la cristallisation ne pouvait pas être observée après irradiation avec différents ions : H^+ , Cu^+ , Ag^+ et Au^+ possédant une énergie comprise entre 150 et 500 keV à différentes fluences allant jusqu'à $8 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$. Ces résultats sont en contradiction avec les observations effectuées en microscopie électronique en transmission (TEM) par Carter et al. [62]. Ils ont adopté les mêmes conditions d'irradiation (fluence : Cu (1MeV) = $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$) que Nagata et al., mais ils ont pu montrer la formation de précipités tels que $Cu_{10}Zr_7$ et $(Ni_x, Cu_{1-x}) Zr_2$ ayant des tailles différentes (5-10 nm et 50-100 nm) lors de l'irradiation. Ainsi, ils ont supposé dans leurs analyses que la technique de la diffraction des rayons X ne pouvait pas fournir d'informations précises sur la formation des phases nanocristallines, ce qui limite l'interprétation des résultats dans l'article [61]. En effet, Nagata et al. [63] ont réalisé une autre étude expérimentale qui a confirmé les résultats de Carter et al. Ils ont clairement montré la présence des précipités fcc- Zr_2Ni et fcc- Zr_2Cu d'une taille de 50 nm à une fluence de $4 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$. Cependant, Fu et al. [64] et Shah et al. [65] ont expérimentalement observé que la structure amorphe d'un même matériau reste inchangée lorsqu'il est soumis respectivement à une irradiation par des électrons (200 keV) et à des rayons gamma (1.25 MeV).

D'autre part, Chen et al. [66] ont utilisé une spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie couplée à un microscope électronique en transmission à balayage (STEM-EDS, *Scanning Transmission Electron Microscopy and Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy* en anglais) pour montrer qu'une irradiation aux ions Xe^{26+} de 7 MeV dans un alliage amorphe $\text{Zr}_{50.7}\text{Al}_{12.3}\text{Cu}_{28}\text{Ni}_9$ entraîne une diffusion atomique anisotrope, conduisant à la formation de phases cristallines $(\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x})_{10}\text{Zr}_7$ et $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ en forme d'aiguille le long du plan (311). Cette diffusion atomique est assez similaire à celle observée dans l'étude de Chen et al. [67] sous irradiation avec des ions Ar de 70 keV à une fluence de 1.43×10^{16} ions cm^{-2} , qui a révélé une précipitation des phases cristallines de 10 à 30 nm de diamètre, constituées soit d'une phase fcc-Cu, soit d'une phase fcc-AlNi₃, ou bien les deux. Ainsi, des régions enrichies et appauvries en Cu et Ni sont également observées, avec des diamètres respectifs de 30 à 50 nm et de 5 à 20 nm. Selon les auteurs, les phases cristallines peuvent être envisagées comme les points de départ pour la formation de régions où le cuivre (Cu) et le nickel (Ni) sont respectivement enrichis et appauvris.

Des études expérimentales [68, 69] ont également été réalisées sur des échantillons de $\text{Zr}_{64}\text{Cu}_{17.8}\text{Ni}_{10.7}\text{Al}_{7.5}$ irradiés avec des ions d'hélium d'une énergie de 200 keV à différentes fluences. Les analyses de diffraction des rayons X ont révélé une structure amorphe après irradiation. Wang et al. [69], ont constaté l'apparition de bulles d'hélium à la surface du matériau à une fluence de 2×10^{18} ions cm^{-2} , réparties sur une profondeur allant de 1.2 à 1.5 μm de la surface, correspondant à la valeur du parcours des ions, en se basant sur l'observation en microscopie électronique en transmission. La croissance et la coalescence de ces bulles ont également été observées. De plus, Ils ont remarqué que la rugosité de surface augmente au début de l'irradiation, puis diminue à haute fluence ($\geq 2 \times 10^{18}$ ions cm^{-2}). Ces résultats ont clairement démontré la grande résistance de ce type de matériau à l'irradiation par des ions d'hélium par rapport aux échantillons de tungstène et à d'autres verres métalliques.

D'autre part, Hu et al. [70] ont démontré que l'alliage $\text{Zr}_{47.9}\text{Ti}_{0.3}\text{Ni}_{3.1}\text{Cu}_{39.3}\text{Al}_{9.4}$ irradié par des ions Cl^{4+} de 20 MeV à une fluence variant de 4.8×10^{14} à 1.61×10^{16} ions cm^{-2} , conserve sa structure amorphe jusqu'à une forte fluence (soit environ 17dpa), et aucun dommage n'est visible à la surface irradiée par rapport à celle du verre métallique $\text{Ti}_{40}\text{Zr}_{25}\text{Be}_{30}\text{Cr}_5$. Les mêmes observations ont été obtenues sur le même échantillon irradié par des ions d'hélium de 30 keV à une fluence de 3×10^8 ions cm^{-2} [71]. Cependant, la surface du matériau irradiée est

très peu affectée par la formation de quelques bulles d'hélium. Ces études ont donc confirmé que le verre métallique à base de Zr possède une grande résistance à l'irradiation.

Sharma et al. [72] ont étudié l'impact de l'irradiation avec des ions de Ni^{7+} de 100MeV sur une couche de $\text{Zr}_{59}\text{Nb}_3\text{Cu}_{20}\text{Al}_{10}\text{Ni}_8$ pour deux fluences intermédiaires (1×10^{13} ions cm^{-2} et 1×10^{14} ions cm^{-2}). À faible fluence, la structure amorphe est maintenue, tandis qu'à forte fluence (1×10^{14} ions cm^{-2}), une structure nanocristalline est obtenue, ce qui ne permet pas d'améliorer la résistance à la corrosion de ce type de matériau.

En ce qui concerne la diffusion induite dans les verres métalliques sous irradiation, Averback et ses collaborateurs ont mené plusieurs études. Dans leur première étude [73], ils ont étudié la diffusion de deux traceurs, le cuivre (Cu) et l'or (Au) dans deux systèmes amorphes, $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ et $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$. Ils ont trouvé que les coefficients de diffusion du cuivre (Cu) et de l'or (Au) dans les alliages amorphes irradiés augmentent, ce qui indique que l'irradiation entraîne une amélioration considérable de la diffusion atomique. Cependant, cette amélioration ne s'accompagne pas de cristallisation. Le même résultat a été rapporté dans une autre étude menée par Averback et son équipe [74], où ils ont utilisé la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford sur l'alliage amorphe $\text{Ni}_{47}\text{Zr}_{53}$ avant et après irradiation aux ions Kr de 1 MeV. L'absence de cristallisation peut s'expliquer par le fait que les atomes de Ni diffusent d'autant plus que les atomes de Zr qui restent pratiquement immobiles sous irradiation. Cette conclusion est également approuvée par l'étude d'Ahn et al. [75], dans laquelle ils ont montré que la mobilité des atomes dans un alliage amorphe Zr-Ni varie en fonction de la taille de l'atome diffusant : lorsque le rayon atomique augmente, la mobilité diminue significativement.

Selon les études [57, 76, 77], l'irradiation des verres métalliques entraîne deux phénomènes. Le premier résulte en une augmentation du désordre au sein de la structure amorphe, ce qui diminue la densité du matériau et augmente le volume libre. Lorsque les atomes sont déplacés suite aux collisions entre les neutrons et les atomes des verres métalliques, des défauts de type vacant sont créés, ce qui introduit un volume libre supplémentaire et crée un espace ouvert pour la migration atomique. Le second phénomène correspondant à l'inverse, c'est-à-dire la relaxation du matériau sous irradiation. Cette relaxation se traduit par une diminution du désordre structural, engendrant une augmentation de la densité, et cette dernière est induite par une réduction du volume libre.

De plus, selon les études de Nagase et al. [78], trois mécanismes peuvent expliquer la cristallisation induite par l'irradiation : **i)** l'augmentation de l'énergie libre du système, qui atteint une valeur seuil en raison de la formation de défauts d'irradiation tels que le volume libre et l'anti-volume libre au sein du matériau, **ii)** la formation aléatoire d'un amas cristallin à proximité des défauts en raison d'une réduction de la déformation locale, et **iii)** la diffusion atomique. Cependant, les travaux de Myers et al. [79] ont constaté que les changements structurels causés par l'élévation de l'énergie du système, entraînant des fluctuations de densité, jouent un rôle de plus en plus important dans la cristallisation des films irradiés.

II.6.2. Évolution des propriétés mécaniques sous irradiation

Dans la littérature, une grande attention est portée à l'impact de l'irradiation sur les propriétés mécaniques des verres métalliques à base de zirconium. Cela permet de comprendre l'influence des modifications structurales sur les différents paramètres mécaniques du matériau, notamment le module de Young et la dureté, qui sont généralement évalués à l'aide d'une micro-indentation Vickers, de l'essai de nanoindentation, et de la micro-compression, etc.

Plusieurs études expérimentales ont porté sur la réponse mécanique des verres métalliques à base de Zr sous irradiation, révélant une modification de leurs propriétés. Fukumoto et al. [80] ont montré que la structure amorphe du verre métallique $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ est conservée sous irradiation aux ions Xe^+ (100 et 200 MeV) à une fluence de 1×10^{14} ions cm^{-2} à température ambiante. Ils ont également observé une diminution de la dureté mesurée par micro Vickers ainsi qu'une réduction du volume libre lors de l'irradiation. Des résultats similaires ont été obtenus sur un même type d'échantillon par Onodera et al. [81], qui ont souligné encore que la chute de la dureté provient principalement d'un désordre atomique induit sous irradiation avec des ions lourds (fluence : Al (5 MeV) $= 3 \times 10^{14}$ ions cm^{-2}).

Le **tableau II.2** regroupe les valeurs expérimentales issues des études concernant les propriétés mécaniques de différents verres métalliques irradiés à température ambiante, disponibles dans la littérature. Ces études confirment la structure amorphe des verres métalliques à base de Zr et démontrent que leur irradiation entraîne une augmentation du volume libre, ce qui induit un adoucissement mécanique des matériaux. Cet effet est clairement mis en évidence par la diminution des valeurs des paramètres mécaniques. Des résultats similaires ont été rapportés par Sadeghilaridjani et al. [82], qui ont constaté une réduction des propriétés mécaniques, notamment une limite d'élasticité réduite de 13%, une dureté réduite de 16%, ainsi qu'une légère diminution

du module de Young, pour l'échantillon $Zr_{57}Nb_5Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al_{10}$ irradié avec des ions Ni^{2+} d'une énergie de 4.4 MeV à une fluence de 1.08×10^{17} ions cm^{-2} . De même, pour le verre métallique $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ irradié avec des ions Ni^+ , une réduction de la dureté de 17% et du module d'élasticité de 8% a été enregistrée à une dose de 1 dpa [83].

Tableau II.2: Récapitulatif des caractéristiques mécaniques obtenues à l'aide d'essais de nanoindentation.

Échantillons	Fluence (ions cm^{-2})	Dureté (GPa)	Module de Young (GPa)	Références
$Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$	0	7.64	115	[84]
	1.64×10^{14}	6.55	108	
	3.28×10^{14}	6.35	103	
$Zr_{55}Cu_{28}Al_{10}Ni_7$	0	7.52	94.1	[85]
	1×10^{16}	6.55	82.6	
$Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$	0	6.02	–	[86]
	2.78×10^{14}	5.25	–	
$Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ti_5$	0	6.9	102.2	[87]
	4.2×10^{13}	5.9	95.6	
	4.2×10^{14}	5.6	92.7	

Cependant, certains auteurs ont observé une augmentation des propriétés mécaniques des verres métalliques après l'irradiation, contrairement aux résultats précédents. Par exemple, Luo et al. [88] ont observé une augmentation du module de Young et de la dureté du verre métallique $Zr_{61.5}Cu_{21.5}Fe_5Al_{12}$ irradié avec des ions Ar^+ d'énergie de 300 keV à la fluence de 1×10^{16} ions cm^{-2} . Ils ont également observé la formation de phase cristallines d'environ 5 nm de taille. De la même manière, Iqbal et al. [89] ont étudié l'effet de l'irradiation ionique Au^+ de 10 keV à 2.7×10^{17} ions cm^{-2} sur les propriétés mécaniques de l'alliage amorphe $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$. Les mesures de nanoindentation ont révélé une augmentation des paramètres mécaniques (une augmentation de la dureté et du module de Young de 43% et 25% respectivement) due à la formation d'une petite quantité de phases cristallines $CuZr_2$. Des résultats similaires ont également été rapportés par Jia et al. [90] dans leur étude sur un échantillon de $Zr_{46}Cu_{37.636}Al_{8.364}Ag_8$ irradié avec des ions Ar et Ca de 10 keV pour une fluence de 8×10^{15} ions cm^{-2} .

D'autre part, Chen et al. [86] ont mis en évidence la formation de nanopréciipitation de bulles d'hélium d'une taille de 8.23 ± 1.84 nm, résultant d'une irradiation à forte fluence d'ions d'hélium (2.78×10^{16} ions cm^{-2}). Cette formation réduit le volume libre et modifie le comportement mécanique du verre métallique $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$. En conséquence, la plasticité du matériau diminue, tandis que la dureté augmente, atteignant une valeur de 6.06 ± 0.19 GPa. D'autre part Shah et al. [65], n'ont observé aucune modification significative, que ce soit à l'échelle structurelle ou mécanique pour un même échantillon irradié avec des rayons gamma ($E=1.25\text{MeV}$) à une fluence de 4.23×10^{17} photons cm^{-2} , ce qui suggère que ce type de matériau pourrait être adapté à des environnements soumis à des rayonnements gamma.

Cependant, certains travaux indiquent que la température d'irradiation est l'un des facteurs qui influencent les propriétés structurelles, mécaniques des verres métalliques à base de Zr. Brechtel et al. [91] ont étudié l'évolution de la microstructure et des propriétés mécaniques du verre métallique $\text{Zr}_{52.5}\text{Cu}_{17.9}\text{Ni}_{14.6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ irradié avec des ions Ni^{3+} de 8 MeV jusqu'à une dose de 10 dpa (2.4×10^{16} ions cm^{-2}) à différentes valeurs de température (25°C , 290°C et 360°C). À température élevée, ils ont constaté une cristallisation partielle due à l'effet thermique plutôt qu'aux dommages causés par les déplacements d'atomes pendant l'irradiation. Cela a entraîné un durcissement (augmentation de la dureté de 18%). Une tendance similaire a également été observée par Menéndez et al. [85] dans l'alliage amorphe $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{28}\text{Al}_{10}\text{Ni}_7$ qui a été irradié successivement par des ions d'argon de 200 keV à une fluence de 1×10^{16} ions cm^{-2} , puis par des ions de 75 keV avec une fluence de 5×10^{15} ions cm^{-2} à une température élevée de 620 K. La réponse de ce verre métallique dépend fortement de la température d'irradiation, et une certaine décomposition se produit généralement avant la nano cristallisation à la surface du verre métallique à des températures proches de la température de transition vitreuse.

II.7. Conclusion

En résumé, plusieurs familles de verres métalliques ont été développées afin d'être utilisées dans différents domaines. Les rappels sur la structure et les propriétés des verres métalliques nous ont permis de présenter le matériau qui fait l'objet de cette étude. Par ailleurs, les travaux disponibles dans la littérature consacrés à l'endommagement sous irradiation portent principalement sur les verres métalliques à base de zirconium massif. Très peu de travaux sont dédiés aux verres métalliques en couches minces. Il est donc nécessaire de mener des études supplémentaires pour mieux comprendre les modifications et les mécanismes responsables des

dommages causés aux verres métalliques à base de Zr. C'est dans cette optique que s'inscrit l'objectif de ce travail : étudier le comportement des verres métalliques binaires Zr-Ni en couches minces sous irradiation, en prévision d'une application dans le domaine nucléaire, comme revêtement des matériaux de structure et composants.

Références bibliographiques

- [1] Orveillon, G. Verres métalliques : Conception, synthèse et caractérisation des propriétés magnétiques et de transport. PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2008.
- [2] Nowak, S. Effet de la composition et de la technique d'élaboration sur le comportement mécanique des verres métalliques base zirconium. PhD thesis, Université Paris-Est, 2009.
- [3] Sachdev, S. Icosahedral ordering in supercooled liquids and metallic glasses. In Strandburg, K. J., editor, *Bond-orientational order in condensed matter systems*, pages 255–283. Springer, New York, 1992.
- [4] Suryanarayana, C. Metallic glasses. *Bulletin of Materials Science*, 6 :579–594, 1984.
- [5] Korkmaz, S. and Kariper, İ. A. Glass formation, production and superior properties of Zr-based thin film metallic glasses (TFMGs) : A status review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 527 :119753, 2020.
- [6] Inoue, A. Stabilization and high strain-rate superplasticity of metallic supercooled liquid. *Materials Science and Engineering : A*, 267(2) :171–183, 1999.
- [7] Inoue, A. and Takeuchi, A. Recent development and applications of bulk glassy alloys. *International Journal of Applied Glass Science*, 1(3) :273–295, 2010.
- [8] Inoue, A. and Takeuchi, A. Recent progress in bulk glassy alloys. *Materials transactions*, 43(8) :1892–1906, 2002.
- [9] Nassif, E., Lamparter, P., and Steeb, S. X-ray diffraction study on the structure of the metallic glasses $Mg_{84}Ni_{16}$ and $Mg_{30}Ca_{70}$. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 38(11) :1206–1209, 1983.
- [10] He, J., Kaban, I., Mattern, N., Song, K., Sun, B., Zhao, J., Kim, D. H., Eckert, J., and Greer, A. L. Local microstructure evolution at shear bands in metallic glasses with nanoscale phase separation. *Scientific reports*, 6(1) :1–8, 2016.
- [11] Michalik, S., Michalikova, J., Pavlovic, M., Sovak, P., Liermann, H.-P., and Miglierini, M. Structural modifications of swift-ion-bombarded metallic glasses studied by high-energy X-ray synchrotron radiation. *Acta Materialia*, 80 :309–316, 2014.
- [12] Fan, C., Liu, C., Chen, G., and Liaw, P. Quantitatively defining free-volume, interconnecting-zone and cluster in metallic glasses. *Intermetallics*, 57 :98–100, 2015.

- [13] Luo, S., Li, J., Cui, Y., and Liu, B. Glass-formation and atomic structures of $Cu_x(Zr_{0.22}Hf_{0.78})_{1-x}$ and $(Cu_{0.61}Hf_{0.39})_{1-x}Zr_x$ alloys investigated by Monte Carlo simulation. *Materials Letters*, 100 :130–132, 2013.
- [14] Wang, X., Yin, S., Cao, Q., Jiang, J., Franz, H., and Jin, Z. Atomic structure of binary $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ bulk metallic glass. *Applied Physics Letters*, 92(1) :011902, 2008.
- [15] Trady, S., Mazroui, M., Hasnaoui, A., and Saadouni, K. Molecular dynamics study of atomic-level structure in monatomic metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 443 :136–142, 2016.
- [16] Hajlaoui, K. Verres métalliques et leurs nanocomposites : déformation hétérogène. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG, 2005.
- [17] Cheng, Y. and Ma, E. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses. *Progress in Materials Science*, 56(4) :379–473, 2011.
- [18] Zhang, M., Wang, Y., and Dai, L. Bridging shear transformation zone to the atomic structure of amorphous solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 410 :100–105, 2015.
- [19] Waseda, Y. The structure of liquids, amorphous solids and solid fast ion conductors. *Progress in Materials Science*, 26(1) :1–122, 1981.
- [20] Bernal, J. D. A geometrical approach to the structure of liquids. *Nature*, 183 :141–147, 1959.
- [21] Bernal, J. Geometry of the structure of monatomic liquids. *Nature*, 185 :68–70, 1960.
- [22] Bernal, J. D. and Mason, J. Packing of spheres : Co-ordination of randomly packed spheres. *Nature*, 188(4754) :910–911, 1960.
- [23] Chen, M. Mechanical behavior of metallic glasses : Microscopic understanding of strength and ductility. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 38 :445–469, 2008.
- [24] Wang, R. Short-range structure for amorphous intertransition metal alloys. *Nature*, 278(5706) :700–704, 1979.
- [25] Yue, X., Inoue, A., Liu, C.-T., and Fan, C. The development of structure model in metallic glasses. *Materials Research*, 20 :326–338, 2017.
- [26] Miracle, D. B. A structural model for metallic glasses. *Nature Materials*, 3(10) :697–702, 2004.
- [27] Miracle, D. The efficient cluster packing model—An atomic structural model for metallic glasses. *Acta Materialia*, 54(16) :4317–4336, 2006.

- [28] Hirata, A., Guan, P., Fujita, T., Hirotsu, Y., Inoue, A., Yavari, A. R., Sakurai, T., and Chen, M. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. *Nature Materials*, 10(1) :28–33, 2011.
- [29] Klement, W., Willens, R., and Duwez, P. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. *Nature*, 187(4740) :869–870, 1960.
- [30] Inoue, A. Mechanical properties of Zr-based bulk glassy alloys containing nanoscale compound particles. *Intermetallics*, 8(5-6) :455–468, 2000.
- [31] Ashby, M. and Greer, A. L. Metallic glasses as structural materials. *Scripta Materialia*, 54(3) :321–326, 2006.
- [32] Basu, J. and Ranganathan, S. Bulk metallic glasses : A new class of engineering materials. *Sadhana*, 28 :783–798, 2003.
- [33] Scully, J. R., Gebert, A., and Payer, J. H. Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses. *Journal of Materials Research*, 22(2) :302–313, 2007.
- [34] Graham Jr, C. and Egami, T. Magnetic properties of amorphous alloys. *Annual Review of Materials Science*, 8(1) :423–457, 1978.
- [35] Suryanarayana, C. and Inoue, A. Metallic glasses. In Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry, pages 1–48. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA- Weinheim, 2012.
- [36] Buschow, K. Short-range order and thermal stability in amorphous alloys. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 14(3) :593, 1984.
- [37] Umakoshi, Y., Nagase, T., and Hosokawa, T. Electron irradiation induced crystallization Behavior in $Zr_{66.7}M_{33.3}$ (M= Cu, Ni, Pd) metallic glasses. *Materials Transactions*, 48(7) :1644–1650, 2007.
- [38] Inoue, A., Shen, B., and Nishiyama, N. Development and applications of late transition metal bulk metallic glasses. In Miller, M. and Liaw, P., editors, *Bulk metallic glasses*, pages 1–25. Springer US, Boston, MA, 2008.
- [39] Tyagi, A., Nandedkar, R., and Krishan, K. Effect of 100 keV helium ion bombardment on surface topography and microstructure of $Ni_{33}Zr_{67}$ glass. *Journal of Nuclear Materials*, 114(2-3) :181–189, 1983.
- [40] Tyagi, A. and Nandedkar, R. Helium irradiation of Ni-(Zr or Nb) metallic glasses : Blistering, flaking and bubble formation. *Journal of Nuclear Materials*, 132(1) :62–69, 1985.

- [41] Nagase, T. and Umakoshi, Y. Electron irradiation induced crystallization behavior in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ and $Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5}$ amorphous alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 352(1-2) :251–260, 2003.
- [42] Nagase, T. and Umakoshi, Y. Thermal stability and electron irradiation effect on Zr-based amorphous alloys. *Journal of Applied Physics*, 93(2) :912–918, 2003.
- [43] Nagase, T. and Umakoshi, Y. Electron irradiation induced crystallization of the amorphous phase in Zr-Cu based metallic glasses with various thermal stability. *Materials Transactions*, 45(1) :13–23, 2004.
- [44] Nagase, T. and Umakoshi, Y. Thermal crystallization and electron irradiation induced phase transformation behavior in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ metallic glass. *Materials Transactions*, 46(3) :616–621, 2005.
- [45] Nagase, T. and Umakoshi, Y. Electron-irradiation induced phase transformation of amorphous, supercooled liquid and crystalline phases in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ metallic glass. *Materials Transactions*, 47(6) :1469–1479, 2006.
- [46] Nagase, T., Nakamura, M., and Umakoshi, Y. Electron irradiation induced nano-crystallization in $Zr_{66.7}Ni_{33.3}$ amorphous alloy and $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ metallic glass. *Intermetallics*, 15(2) :211–224, 2007.
- [47] Nagase, T., Hosokawa, T., Takizawa, K., and Umakoshi, Y. Electron-irradiation-induced nano-crystallization in quasicrystal-forming Zr-based metallic glass. *Intermetallics*, 17(8) :657–668, 2009.
- [48] Nagase, T., Hosokawa, T., and Umakoshi, Y. Electron irradiation–induced phase transition of an amorphous phase and face-centered cubic solid solutions in $Zr_{66.7}Pd_{33.3}$ metallic glass. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 38 :223–235, 2007.
- [49] Nagase, T., Hosokawa, T., and Umakoshi, Y. Electron irradiation induced phase transformation in $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ and $Zr_{66.7}Pd_{33.3}$ metallic glass. *Scripta Materialia*, 53(12) :1401–1405, 2005.
- [50] Nagase, T. and Umakoshi, Y. Temperature dependence in density-fluctuation-induced crystallization in metallic glass by MeV electron irradiation. *Intermetallics*, 18(10) :1803–1808, 2010.
- [51] Petrusenko, Y., Bakai, A., Borysenko, V., Astakhov, A., and Barankov, D. Investigation of bulk metallic glass structure by means of electron irradiation. *Intermetallics*, 17(4) :246–248, 2009.

- [52] Egami, T., Maeda, K., and Vitek, V. Structural defects in amorphous solids A computer simulation study. *Philosophical Magazine A*, 41(6) :883–901, 1980.
- [53] Jing, H.-y., Li, M.-f., Wang, P.-w., Malomo, B., and Yang, L. Self-healing mechanisms of ZrCu nanocrystalline/amorphous laminated alloy under irradiation. *Materialia*, 20 :101227, 2021.
- [54] Xiong, F., Li, M.-f., and Yang, L. Effective self-healing behavior of amorphous-nanocrystalline alloy under neutron irradiation. *Computational Materials Science*, 176 :109532, 2020.
- [55] Wang, Y., Li, H., and Yang, L. Radiation-induced structural evolution in Zr₂Cu metallic glass. *Journal of Materials Science*, 53 :10979–10986, 2018.
- [56] Wang, Y., Li, M., and Yang, L. Element dependence of radiation-induced structural changes in metallic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 533 :119933, 2020.
- [57] Yang, L., Li, H., Wang, P., Wu, S., Guo, G., Liao, B., Guo, Q., Fan, X., Huang, P., Lou, H., et al. Structural responses of metallic glasses under neutron irradiation. *Scientific Reports*, 7(1) :16739, 2017.
- [58] Nagase, T. and Umakoshi, Y. Effect of electron irradiation on nano-crystallization in Zr_{66.7}Cu_{33.3} and Zr_{65.0}Al_{7.5}Cu_{27.5} amorphous alloys. *Materials Science and Engineering : A*, 343(1-2) :13–21, 2003.
- [59] Hori, F., Onodera, N., Fukumoto, Y., Ishii, A., Iwase, A., Kawasuso, A., Yabuuchi, A., Maekawa, M., and Yokoyama, Y. A study of defects in electron-and ion-irradiated ZrCuAl bulk glassy alloy using positron annihilation techniques. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 262, page 012025. IOP Publishing, 2011.
- [60] Onodera, N., Ishii, A., Ishii, K., Iwase, A., Yokoyama, Y., Saitoh, Y., Ishikawa, N., Yabuuchi, A., and Hori, F. Irradiation effect of swift heavy ion for Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ bulk glassy alloy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 314 :122–124, 2013.
- [61] Nagata, S., Higashi, S., Tsuchiya, B., Toh, K., Shikama, T., Takahiro, K., Ozaki, K., Kawatusra, K., Yamamoto, S., and Inouye, A. Ion irradiation effects on amorphization and thermal crystallization in Zr-Al-Ni-Cu alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 257(1-2) :420–423, 2007.

- [62] Carter, J., Fu, E., Martin, M., Xie, G., Zhang, X., Wang, Y., Wijesundera, D., Wang, X., Chu, W.-K., McDevitt, S. M., et al. Ion irradiation induced nanocrystal formation in amorphous $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ alloy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(17) :2827–2831, 2009.
- [63] Nagata, S., Sasase, M., Takahiro, K., Tsuchiya, B., Inouye, A., Yamamoto, S., and Shikama, T. Ion induced structural modification and nano-crystalline formation of Zr-Al-Ni-Cu metallic glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 267(8-9) :1514–1517, 2009.
- [64] Fu, E., Carter, J., Martin, M., Xie, G., Zhang, X., Wang, Y., Littleton, R., and Shao, L. Electron irradiation-induced structural transformation in metallic glasses. *Scripta Materialia*, 61(1) :40–43, 2009.
- [65] Shah, L., Bun, T., Nagata, S., and Shikama, T. The effects of gamma-ray on the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*, 6 :713–721, 2012.
- [66] Chen, H., Yan, L., Liu, R., Tang, M., Wang, G., Huang, H., Hai, Y., and Zhou, X. Anisotropic nanocrystallization of a Zr-based metallic glass induced by Xe ion irradiation. *Intermetallics*, 52 :15–19, 2014.
- [67] Chen, H., Cao, G., Liu, R., Wang, G., Yan, L., and Zhou, X. Ion irradiation induced element-enriched and depleted nanostructures in Zr-Al-Cu-Ni metallic glass. *Journal of Applied Physics*, 118(3) :035308, 2015.
- [68] Wang, B., Mei, X., Hou, W., Wang, Y., Wang, Z., and Dong, C. Behavior of high resistance to He^{2+} induced irradiation damage in metallic glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 312 :84–89, 2013.
- [69] Wang, B., Mei, X., Zhang, H., Hou, W., Wang, Y., Wang, Z., and Dong, C. Resistance to He^{2+} induced irradiation damage in metallic glass $Zr_{64}Cu_{17.8}Ni_{10.7}Al_{7.5}$. *Journal of Nuclear Materials*, 444(1-3) :342–348, 2014.
- [70] Hu, Z., Zhao, Z., Wu, Y., Lu, T., Xing, J., and Wei, B. Surface features of Zr-based and Ti-based metallic glasses by ion irradiation. *Vacuum*, 89 :142–146, 2013.
- [71] Li, F. J., Xing, J. S., Zhao, Z. Q., and Wei, B. C. Damage characteristics of Zr-based metallic glasses under helium ions irradiation. In *Materials Science Forum*, volume 849, pages 22–27. Trans Tech Publ, 2016.

- [72] Sharma, P., Dhawan, A., Naqvi, S. F., Sharma, S., et al. Effect of Ni ion irradiation on microstructure and corrosion properties of $Zr_{59}Nb_3Cu_{20}Al_{10}Ni_8$ amorphous alloy. *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, 56(12) :965–969, 2018.
- [73] Averback, R. and Hahn, H. Radiation-enhanced diffusion in amorphous Ni-Zr alloys. *Physical Review B*, 37(17) :10383, 1988.
- [74] Averback, R., Hahn, H., and Ding, F.-R. Ion beam mixing and radiation-enhanced diffusion in metallic glasses. *Journal of the Less Common Metals*, 140 :267–275, 1988.
- [75] Hahn, H. and Averback, R. Dependence of tracer diffusion on atomic size in amorphous Ni-Zr. *Physical Review B*, 37(11) :6533, 1988.
- [76] Brechtel, J., Wang, H., Kumar, N., Yang, T., Lin, Y.-R., Bei, H., Neuefeind, J., Dmowski, W., and Zinkle, S. J. Investigation of the thermal and neutron irradiation response of BAM-11 bulk metallic glass. *Journal of Nuclear Materials*, 526 :151771, 2019.
- [77] Sun, K., Wang, G., Wang, Y., Chen, H., Yan, L., Pauly, S., Wu, Y., Weber, H., Wang, Q., Huang, B., et al. Structural rejuvenation and relaxation of a metallic glass induced by ion irradiation. *Scripta Materialia*, 180 :34–39, 2020.
- [78] Nagase, T., Sanda, T., Nino, A., Qin, W., Yasuda, H., Mori, H., Umakoshi, Y., and Szpunar, J. A. MeV electron irradiation induced crystallization in metallic glasses : Atomic structure, crystallization mechanism and stability of an amorphous phase under the irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(3) :502–518, 2012.
- [79] Myers, M., Fu, E., Myers, M., Wang, H., Xie, G., Wang, X., Chu, W., and Shao, L. An experimental and modeling study on the role of damage cascade formation in nanocrystallization of ion-irradiated $Ni_{52.5}Nb_{10}Zr_{15}Ti_{15}Pt_{7.5}$ metallic glass. *Scripta Materialia*, 63(11) :1045–1048, 2010.
- [80] Fukumoto, Y., Ishii, A., Iwase, A., Yokoyama, Y., and Hori, F. Behavior of free volume in ZrCuAl bulk metallic glass after irradiation. In *Journal of Physics : Conference Series*, volume 225, page 012010. IOP Publishing, 2010.
- [81] Onodera, N., Ishii, A., Fukumoto, Y., Iwase, A., Yokoyama, Y., and Hori, F. Local structure and hardness change of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ bulk glassy alloy after heavy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 282 :1–3, 2012.
- [82] Sadeghilaridjani, M., Ayyagari, A., Muskeri, S., Hasannaemi, V., Jiang, J., and Mukherjee, S. Small-scale mechanical behavior of ion-irradiated bulk metallic glass. *JOM*, 72 :123–129,

2020.

- [83] Raghavan, R., Kombariah, B., Döbeli, M., Erni, R., Ramamurty, U., and Michler, J. Nanoindentation response of an ion irradiated Zr-based bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering : A*, 532 :407–413, 2012.
- [84] Bian, X., Wang, G., Chen, H., Yan, L., Wang, J., Wang, Q., Hu, P., Ren, J., Chan, K. C., Zheng, N., et al. Manipulation of free volumes in a metallic glass through Xe-ion irradiation. *Acta Materialia*, 106 :66–77, 2016.
- [85] Menéndez, E., Hynowska, A., Fornell, J., Suriñach, S., Montserrat, J., Temst, K., Vantomme, A., Baró, M., García-Lecina, E., Pellicer, E., et al. Influence of the irradiation temperature on the surface structure and physical/chemical properties of Ar ion-irradiated bulk metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 610 :118–125, 2014.
- [86] Chen, H., Hai, Y., Liu, R., Lei, Q., Ye, L., Xu, J., Wang, G., Yin, W., Yan, L., and Zhou, X. The microstructure and mechanical properties of He⁺ ion irradiated Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ bulk metallic glass. *Intermetallics*, 104 :52–58, 2019.
- [87] Perez-Bergquist, A. G., Bei, H., Leonard, K. J., Zhang, Y., and Zinkle, S. J. Effects of ion irradiation on Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ (BAM-11) bulk metallic glass. *Intermetallics*, 53 :62–66, 2014.
- [88] Luo, W., Yang, B., and Chen, G. Effect of Ar⁺ ion irradiation on the microstructure and properties of Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, 64(7) :625–628, 2011.
- [89] Iqbal, M., Akhter, J., Hu, Z., Zhang, H., Qayyum, A., and Sun, W. Mechanical properties and ion irradiation of bulk amorphous Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(24-25) :2452–2458, 2007.
- [90] Jia, H., Muntele, C. I., Huang, L., Li, X., Li, G., Zhang, T., He, W., and Liaw, P. K. A study on the surface structures and properties of Ni-free Zr-based bulk metallic glasses after Ar and Ca ion implantation. *Intermetallics*, 41 :35–43, 2013.
- [91] Brechtel, J., Agarwal, S., Crespillo, M., Yang, T., Bei, H., and Zinkle, S. Evolution of the microstructural and mechanical properties of BAM-11 bulk metallic glass during ion irradiation and annealing. *Journal of Nuclear Materials*, 523 :299–309, 2019.

Procédures d'élaboration et techniques de caractérisation

III.1. Introduction

Ce troisième chapitre est consacré à la présentation des conditions expérimentales utilisées au cours de cette étude. En premier lieu, nous allons décrire les conditions d'irradiation réalisées sur la ligne à basse énergie IRRSUD du GANIL. Ensuite, l'accent est mis sur la technique d'élaboration utilisée pour la préparation des films minces de $Zr_{70}Ni_{30}$. Enfin, les diverses techniques et dispositifs expérimentaux pour évaluer les propriétés des échantillons avant et après irradiation, sont présentées brièvement, à savoir la diffraction des rayons X sous faible incidence (GI-XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM), le microscope à force atomique (AFM), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la nanoindentation. Ces diverses techniques visent à caractériser les dommages provoqués par l'irradiation afin de mieux comprendre le comportement des films de $Zr_{70}Ni_{30}$.

III.2. Présentation des verres métalliques binaires $Zr_{70}Ni_{30}$

Le verre métallique binaire de composition $Zr_{70}Ni_{30}$ fait partie de la famille des matériaux amorphes du système Zr_x-Ni_{100-x} (x en pourcentage atomique). Ce dernier a attiré l'attention des chercheurs [1, 2] grâce à la possibilité d'obtenir des films minces amorphes avec une large gamme de compositions. Idrus et al. [3] ont été parmi les premiers à montrer dans leurs études, la possibilité d'obtenir des films minces amorphes de Ni-Zr avec des compositions allant de 7.5 à 80 % de Zr. Ainsi, le choix du système binaire Zr-Ni est motivé par le fait qu'il y a peu d'études et d'expériences disponibles dans la littérature.

La structure atomique de cette famille a été largement étudiée dans la littérature depuis plusieurs années [4–7]. Cependant, peu de travaux concernant la structure atomique du verre

métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ ont été rapportés dans la littérature en utilisant différentes techniques d'analyse [8–10]. Le **tableau III.1** présente les distances entre les atomes de Zr-Zr, Ni-Ni et Zr-Ni, ainsi que le nombre de coordinances. Cependant, les valeurs obtenues dans les références [8, 9] sont en bon accord avec celles rapportées par Yang et al. [10], quelles que soient les méthodes utilisées pour leur détermination. D'une part, par la simulation de dynamique moléculaire inversée couplée avec la spectroscopie d'absorption de rayons X (EXAFS, *Extended X-ray Absorption Fine Structure* en anglais), et d'autre part, par le modèle d'empilement dense des sphères dures.

Tableau III.1: Structure atomique de $Zr_{70}Ni_{30}$.

Distance (Å)			Coordinance			Références
Zr-Zr	Ni-Ni	Zr-Ni	Zr-Zr	Ni-Ni	Zr-Ni	
0.319	0.253	0.27	9.1	2	2.6	[8]
0.319	0.248	0.27	9.4	1.3	2.6	[9]
0.315	0.251	0.279	8.8	2.1	3	[10]
0.32	0.25	0.285	8.8	2.1	3	

Les travaux de Yang et al. [10] ont également permis de montrer que les clusters, tels que les polyèdres de type Kasper Z11 et les icosaèdres déformés sont les unités structurales de base correspondant à la structure de $Zr_{70}Ni_{30}$. De plus, l'étude d'Ichitsubo et al. [8] a également confirmé l'existence des ordres chimiques à courte portée (CSRO, *Chemical Short-Range Orders* en anglais) qui sont similaires à ceux de la phase cristalline tétragonale de type Zr_2Ni . Ceci peut s'expliquer par la présence d'une liaison chimique forte entre les atomes de Zr et de Ni, en raison d'une grande enthalpie négative de mélange entre le Zr et le Ni (- 49 kJ/mol) [11].

Le verre métallique binaire $Zr_{70}Ni_{30}$ est connu pour ses propriétés, notamment sa résistance élevée à l'oxydation par rapport aux autres verres métalliques [12, 13]. Il se caractérise par sa température de fusion ($T_f=1343$ K) [14]. Néanmoins, les données expérimentales rapportées dans la littérature montrent une certaine dispersion des valeurs de la température de transition vitreuse et de la cristallisation (T_g , T_x) mesurées par la calorimétrie différentielle à balayage (DSC, *Differential Scanning Calorimetry* en anglais). Ichitsubo et al. [8], ont constaté qu'au-delà d'une valeur de vitesse de chauffe d'environ 200°C/min, la valeur de T_g est d'environ 380°C, et la valeur de T_x est d'environ 395°C. Ces valeurs sont proches de celles obtenues pour différentes

vitesse de chauffe [15]. Cependant, Sato et al. [16] ont obtenu une température T_x de 656 K à partir de la courbe de DSC pour une vitesse de chauffe de 0.67 K/s. À la lumière des résultats précédents, on peut en déduire que la zone du liquide surfondu ($\Delta T_x = T_x - T_g$) est étroite, ce qui indique une faible stabilité thermique des couches de $Zr_{70}Ni_{30}$.

Au cours de cette étude, nous avons irradié des couches minces d'échantillons de $Zr_{70}Ni_{30}$. La taille des échantillons est généralement de quelques cm^2 . Cependant, la méthode de fabrication sera brièvement décrite dans les paragraphes suivants.

III.3. Technique d'élaboration des échantillons

III.3.1. Principe de la pulvérisation cathodique

La découverte du phénomène de la pulvérisation a été faite par William Robert Grove en 1852 [17]. Le principe de pulvérisation consiste à créer un plasma froid entre deux électrodes disposées en parallèle. L'une de ces électrodes, appelée anode, qui sert de support pour le substrat sur lequel est déposé le film mince, tandis que l'autre appelée cathode, est la cible qui porte le matériau à pulvériser. Lorsqu'un gaz neutre (Argon) est introduit dans l'enceinte du bâti de pulvérisation et qu'une polarisation négative de l'ordre de 1 à 3 kV est appliquée, une décharge électrique entre les deux électrodes se produit, générant un plasma composé principalement des électrons, d'ions Ar^+ , des photons et d'atomes neutres (Ar) [18].

Sous l'action du champ électrique, les ions positifs du plasma (Ar^+) sont alors accélérés en direction de la cathode et acquièrent de l'énergie cinétique qu'ils dissipent lorsqu'ils entrent en collision avec la surface de la cible. Entraînant différents mécanismes, tels que : **i**) l'éjection d'atomes sous forme d'espèces neutres due à la transformation de la quantité de mouvement, **ii**) l'implantation des ions, **iii**) la réflexion de l'ion incident neutralisé par le transfert de la charge, et **iv**) l'émission des électrons secondaires qui, lorsqu'ils passent à travers le plasma, ionisent les atomes du gaz inerte rencontré, ce qui maintient la décharge électrique, et l'ionisation des atomes d'Ar résiduels [18]. Les atomes pulvérisés se déposent progressivement sur le substrat pour créer la couche mince. La température du substrat, la puissance de l'alimentation électrique et la pression du gaz utilisé dans la chambre sont les trois paramètres les plus importants qui influent sur la qualité du dépôt [19].

Dans la configuration magnétron (**Figure III.1.a**), un champ magnétique est combiné de manière à être perpendiculaire au champ électrique au-dessus de la cathode. Cela provoque une

rotation hélicoïdale de la trajectoire des électrons secondaires, qui sont piégés devant la cible. Cette configuration augmente significativement le taux d'ionisation du gaz. En conséquence, elle présente deux avantages majeurs : elle accélère le processus de pulvérisation et de croissance des films, ce qui permet d'améliorer la qualité des films synthétisés. De plus, un système de refroidissement est installé au-dessous de la cathode pour minimiser l'échauffement de la cible pendant le bombardement ionique [19].

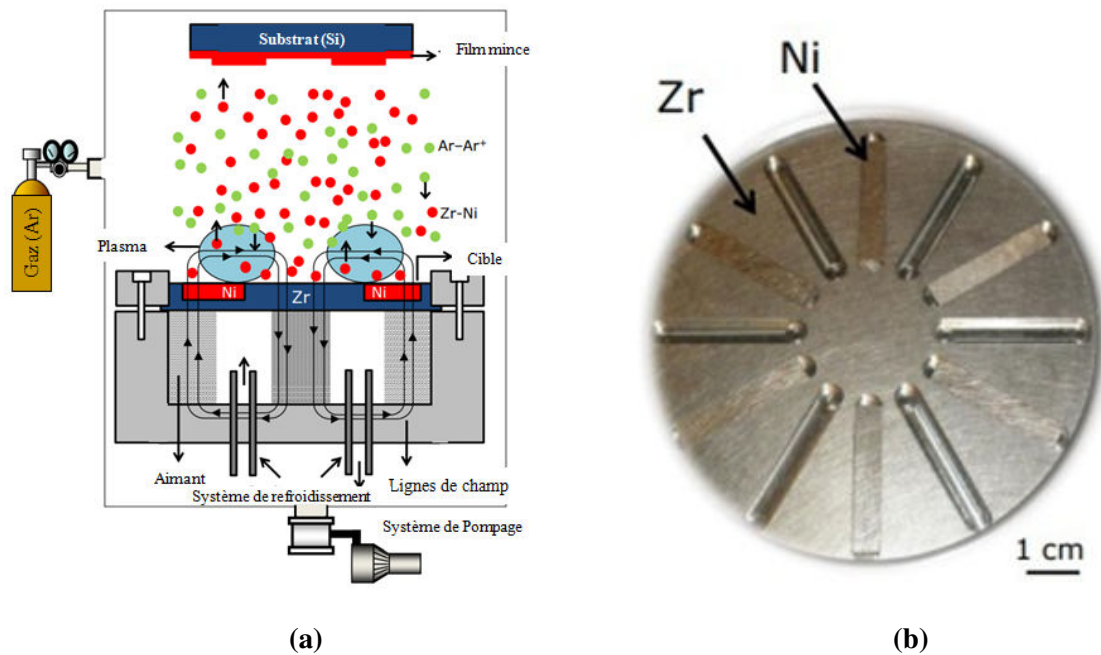


Figure III.1: (a) Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique magnétron, (b) Cible utilisée avec six tranches de Ni insérées dans la matrice de Zr [20].

Le dispositif expérimental utilisé pour élaborer les films minces est le système de pulvérisation cathodique en courant continu (Alliance Concept AC 450), situé au sein de la Plateforme Technologique Amont (PTA) sur le site du centre énergie atomique (CEA) à Grenoble. Il est intéressant de noter que le processus de dépôt a été effectué dans une salle blanche (classe 1000) pour minimiser la contamination de l'échantillon. La distance entre la cible et le substrat de silicium monocristallin (100) (ayant un diamètre de 7.62 cm) a été maintenue à 7 cm, avec une pression du gaz (argon) fixée à 0.3 Pa et une puissance en courant continu de 300 W. Ainsi, la cible utilisée ayant une grande pureté, composée de tranches rectangulaires de nickel de qualité pure (> 99.995 %) insérées dans une matrice de zirconium de haute pureté (> 99.95%) (**Figure III.1.b**). Premièrement, 12 rainures séparées par un angle de 30° ont été créées en

fraisant la plaque de Zr. La profondeur de la rainure est de 3 mm (la moitié de l'épaisseur) avec des bords latéraux arrondis qui permettent une insertion et un retrait faciles des tranches de Ni. Deuxièmement, 12 tranches rectangulaires de Ni ont été préparées par érosion par fil, ce qui permet un contrôle précis de la taille, surtout lorsqu'il s'agit de très petites dimensions. Leur épaisseur de 3 mm permet de les insérer dans les rainures de la matrice de Zr. De plus, nous avons sélectionné une longueur de 30.6 mm assurant l'intersection avec la circonférence d'érosion maximale [20]. La composition des films synthétisés est très homogène et proche de la composition $Zr_{70}Ni_{30}$.

III.3.2. Mécanisme de croissance des couches minces

Le mécanisme de formation d'une couche mince implique plusieurs étapes successives, qui se produisent typiquement de la manière suivante [21] :

- a. **Formation d'amas** : Après le contact des atomes incidents à la surface du substrat, ils deviennent des adatoms (atomes incidents adsorbés à la surface du substrat) par le transfert d'énergie cinétique au niveau du substrat. Ensuite, chaque adatome diffusé peut être désorbé par évaporation, éjecté par rétro-pulvérisation ou piégé sur d'autres adatoms pour former des amas (clusters).
- b. **Nucléation** : Les amas formés sont thermodynamiquement instables et favorisent naturellement la désorption et le développement tridimensionnel, ce qui conduit à la transformation des amas en îlots (ou germes).
- c. **Saturation** : Les îlots se développent progressivement sur le substrat en nombre et en taille jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Cet effet peut être effectué par deux façons distinctes : le premier est par la diffusion superficielle des adsorbées parallèlement au plan du substrat, tandis que le second résulte de la collision directe des atomes incidents sur les îlots dans le sens perpendiculaire à la surface.
- d. **Coalescence** : Dans cette étape, au cours du temps, les îlots commencent à se regrouper et à se superposer les uns aux autres, formant ainsi une couche sur la surface du substrat. Cela augmente la mobilité des atomes à adsorber et la température du substrat.

On peut distinguer alors trois modes correspondant à la croissance des couches minces, chacun étant basé sur un principe différent, comme illustré dans la **figure III.2** [22] :

- a. **La croissance de type 2D** : Ce mécanisme s'effectue couche par couche, appelée croissance de Frank-Van-der-Merwe, dans lequel les atomes déposés sont plus liés au substrat que les atomes présents dans le flux d'évaporation.
- b. **La croissance de type 3D** : Également appelée croissance de Volmer-Weber (3D), ce mode apparaît lorsque le contact entre les atomes du flux d'évaporation est plus fort entre eux que l'interaction des atomes évaporés avec ceux de substrat. Dans ce cas, les îlots en 2D sont plus susceptibles de se former et de se développer pour aboutir à la formation d'îlots en 3D.
- c. **La croissance de type 2D/3D** : Ce mode, appelé croissance de Stranski-Krastanov, basant sur les deux premiers modes. Il génère une croissance couche par couche, mais s'accompagne également de l'apparition des îlots.

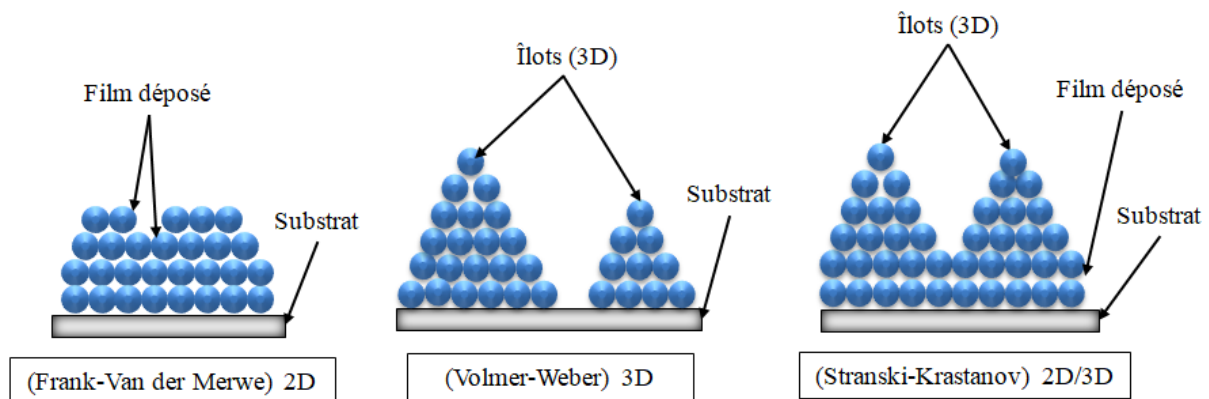


Figure III.2: Représentation schématique des différents modes de croissance des films minces.

III.4. Dispositif et conditions d'irradiation

Dans le cadre de cette étude, l'irradiation des échantillons de $Zr_{70}Ni_{30}$ a été effectuée auprès de l'installation IRRSUD (IRRadiation SUD) du GANIL (Grand Accélérateur National des Ions Lourds) situé à Caen, en France. Cet accélérateur est équipé de deux cyclotrons injecteurs d'ions (C01 et C02) et de sources ECR (ECR, *Electron Cyclotron Resonance* en anglais) qui fournissent des ions multichargés allant du ^{12}C à l' ^{238}U . De plus, il dispose de deux cyclotrons à secteur séparé (CSS1 et CSS2) qui permettent d'accélérer les ions en cascade.

Les faisceaux d'ions extraits de la source peuvent être dirigés vers la ligne d'irradiation à basse énergie IRRSUD, où nous avons mené nos expériences d'irradiation, ou injectés dans le cyclotron à secteurs séparés CSS1 pour être accélérés à des énergies variées de 4 MeV/u à

13 MeV/u. Pour atteindre un état de charge plus élevé, les ions quittent le CSS1 et traversent une feuille d'éplucheur de carbone. Les ions ayant les charges les plus faibles sont dirigés vers la ligne sortie moyenne énergie (SME), cependant les ions ayant la charge la plus élevée sont envoyés vers le second cyclotron CSS2, où ils sont accélérés à des énergies pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de MeV/u et peuvent être radioactifs. L'étape suivante consiste à les faire passer dans la ligne haute énergie (HE). Les particules du faisceau sont chargées et dotées d'une vitesse avant d'être transportées vers les différentes chambres expérimentales [23]. Le schéma du GANIL est illustré à la **figure III.3**, où la ligne IRRSUD est la partie gauche de la figure.

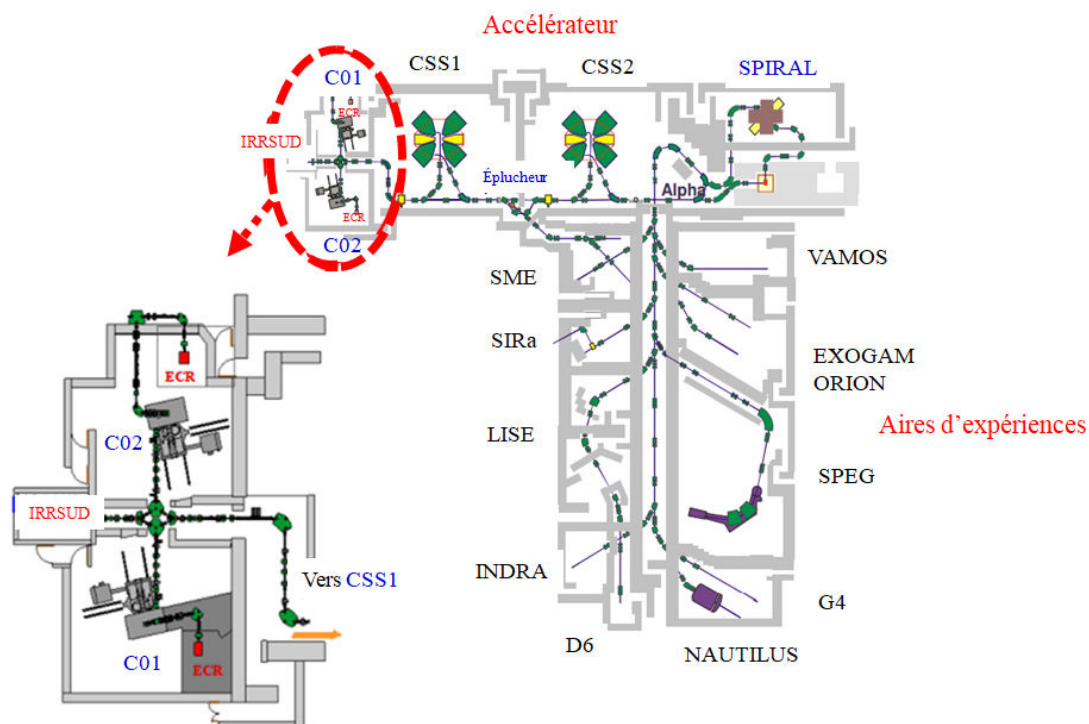


Figure III.3: Plan de l'installation du GANIL et des aires expérimentales. Le cercle en pointillés rouges indique la ligne d'irradiation IRRSUD utilisée durant ce travail [24].

La ligne IRRSUD qui a été mise en service en 2001, est une ligne de faisceaux et une station d'irradiation adaptée pour les expériences de physique, en particulier celles qui impliquent des interactions ion-matière. Elle est équipée d'une chambre d'irradiation qui permet aux chercheurs d'étudier l'influence de l'irradiation sur les matériaux destinés au stockage à long terme des déchets nucléaires. Les espèces ioniques accélérées par les injecteurs cyclotron du GANIL (C01 et C02) sur la ligne IRRSUD vont du carbone-12 à l'uranium-235 et sont accélérées à des énergies allant de 0.25 à 1 MeV par nucléon [25].

Le protocole d'irradiation consiste à placer les échantillons sur des supports rectangulaires, équipés de quatre emplacements, comme illustré à **la figure III.4**. Les échantillons sont fixés sur deux ou trois barrettes selon leurs dimensions, et leurs bordures sont collées à l'aide d'un scotch pour les soutenir et assurer l'évacuation de la chaleur induite par le faisceau d'ions au niveau de la plaquette. Ainsi, un système de balayage est utilisé pour obtenir une irradiation bien homogène sur les échantillons.

Sur la ligne IRRSUD de basse énergie, cinq échantillons de $Zr_{70}Ni_{30}$ ont été irradiés séparément à température ambiante ($25^{\circ}C$), avec un angle d'incidence normale du faisceau des ions lourds $^{129}Xe^{23+}$ d'une énergie de 0.71 MeV/u à différentes fluences de 5×10^{12} , 1×10^{13} , 2×10^{13} , 4×10^{13} et $8 \times 10^{13}\text{ Xe cm}^{-2}$. Pendant l'irradiation, une partie de chaque échantillon est cachée avec une feuille d'aluminium épaisse. Cette partie servira de référence, permettant de comparer directement entre la partie irradiée et la partie non irradiée afin d'évaluer l'effet d'irradiation provoqué par la contribution importante de la perte d'énergie électronique et un peu de perte d'énergie nucléaire (Ceci sera discuté en détail dans le chapitre suivant).



Figure III.4: Porte d'échantillon utilisé pour l'irradiation des couches $Zr_{70}Ni_{30}$ au GANIL. À gauche : porte-échantillon assemblé. À droite : pièces à monter.

III.5. Techniques expérimentales de caractérisation

Dans le cadre de cette étude, les films minces obtenus de $Zr_{70}Ni_{30}$ ont été caractérisés avant et après irradiation en utilisant différentes techniques, à savoir : la diffraction des rayons X en incidence rasante (GI-XRD) pour la caractérisation de la structure, la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (SEM/EDS) et la spectroscopie de

photoélectrons X (XPS) pour caractériser la surface, ainsi que la nanoindentation pour les propriétés mécaniques. Dans la suite, nous allons brièvement présenter le principe et l'appareil de chaque technique utilisée au cours de ce travail.

III.5.1. Diffraction des rayons X en incidence rasante (GI-XRD)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive, universelle en science des matériaux (métaux, céramiques, polymères, etc.), couramment utilisée pour la caractérisation de l'état structural des matériaux sous différentes formes : massives, couche mince ou poudre. Cette technique permet, d'une part, l'identification des différentes phases présentes dans l'échantillon à analyser, et d'autre part, l'accès aux informations physiques concernant leurs propriétés structurales, comme la taille des cristallites et leurs orientations.

Le principe général de la diffraction des rayons X consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau de rayons X émis par l'anticathode et d'enregistrer leur intensité diffractée par l'échantillon. L'interférence constructive des rayons X diffusés élastiquement permet donc d'obtenir un spectre de diffraction appelé diffractogramme. Ce diffractogramme représente l'intensité des rayons X détectés en fonction de l'angle de déviation du faisceau incident [26].

Les mesures de diffraction des rayons X fournissent donc des informations sur l'état structural du matériau : **i)** l'absence de pics de diffraction et la présence de halos diffus (une bande large) sur un diffractogramme des rayons X correspondent à l'état amorphe du matériau, cela indique l'existence d'un certain ordre à courte distance (ordre local) au sein du matériau désordonné, **ii)** l'apparition des pics implique la cristallinité du matériau, ce qui permet d'obtenir des informations sur les phases qui se forment [27]. Deux modes d'analyses peuvent distinguer :

- **Mode de Bragg-Brentano « $\theta - \theta$ » :** Dans ce montage, l'échantillon est positionné horizontal et reste immobile, tandis que le tube à rayons X et le détecteur se déplacent symétriquement en faisant un angle θ par rapport à la normale de l'échantillon. Ce mode permet d'analyser un volume très important.
- **Mode à incidence rasante :** Ce montage consiste à ajuster l'angle d'incidence du faisceau de rayons X à un angle de quelques degrés et à éclairer l'échantillon qui est placé horizontalement. Seul le détecteur de photons X se déplace pour balayer le domaine angulaire. Ce mode est particulièrement adapté à l'étude des couches minces et permet de limiter l'influence du substrat, notamment lorsqu'un substrat cristallin tel que le silicium est utilisé [23].

Les analyses de GI-XRD (GI-XRD, *Grazing Incidence X-Ray Diffraction* en anglais) ont été réalisées au sein du centre de recherche nucléaire de Birine (CRNB) à une température de 25°C, en utilisant un diffractomètre de type X'PERT-PRO MPD Philips de marque Panalytical (**Figure III.5**), équipé d'un tube à rayons X avec une anticathode en cuivre ayant une longueur d'onde ($\lambda_{K\alpha1} = 1.54060 \text{ \AA}$; $\lambda_{K\alpha2} = 1.54443 \text{ \AA}$) et d'un détecteur rapide de haute qualité de type PIXcel 1D. Le balayage a été effectué en incidence rasante, avec un angle d'incidence ω de 1.6°. Le détecteur rapide de type PIXcel 1D a été utilisé pour enregistrer le diffractogramme, avec un pas de 0.0750° et un temps d'environ 41.1581 s pour chaque pas. L'échantillon a été exposé à un faisceau de rayons X sous une tension de 30 kV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes ont été obtenus pour chaque échantillon, à la fois avant et après irradiation avec différentes fluences. Les couches minces nécessitent une augmentation suffisante du temps d'acquisition du signal en raison de leur faible intensité diffractée.

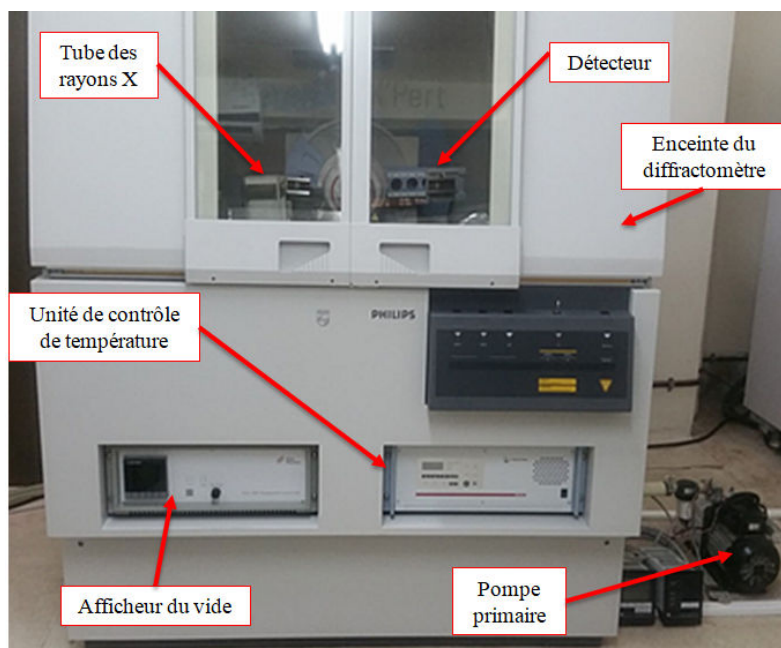


Figure III.5: Photographie d'un diffractomètre de rayons X (Centre de recherche nucléaire de Birine, Ain Oussera - Djelfa).

Dans ce travail, les mesures de diffraction des rayons X ont été utilisées pour caractériser les changements induits dans la structure des échantillons irradiés par rapport à la partie non irradiée. La profondeur de pénétration des rayons X, notée T , a été déterminée en utilisant la méthode du calculateur d'absorption de masse (MAC, *Mass Absorption Calculator* en anglais) intégrée dans le logiciel High Score Plus [28]. La formule suivante a été utilisée pour exprimer

cette profondeur de pénétration :

$$T = \frac{1}{2}L \sin(\omega) \quad (\text{III.1})$$

Où T la profondeur de pénétration, et L est La distance parcourue par les rayons X à travers un matériau, jusqu'à ce que 99% de l'intensité soit absorbée et seulement 1% de l'intensité initiale soit transmise.

III.5.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM, *Atomic Force Microscopy* en anglais) est une technique d'imagerie à très haute résolution, non destructive, permettant l'analyse de divers types de matériaux dans différents environnements, tels que le vide et l'air. Elle offre la possibilité de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon à l'échelle atomique, permettant ainsi d'obtenir des images bidimensionnelles ou tridimensionnelles réelles [29]. Cette technique fournit des informations sur divers paramètres caractéristiques de la surface, en particulier la rugosité (RMS, *Root Mean Square* en anglais), qui est couramment utilisée en science des matériaux. Elle est définie comme étant la racine carrée de la valeur moyenne des carrés des distances Z_i des points par rapport à la ligne moyenne de la surface. Mathématiquement, elle s'exprime par la formule suivante [30] :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - Z_m)^2} \quad (\text{III.2})$$

Où Z_i et Z_m sont respectivement la hauteur absolue au point i et la hauteur moyenne des points dans l'image enregistrée, N est le nombre de points mesurés durant le balayage de surface.

Le principe de cette technique repose sur la mesure des interactions entre les atomes de la surface à analyser et une pointe très fine, possédant un faible rayon de courbure, qui est positionnée au bout d'un levier, également appelé cantilever. Lorsque la pointe est assez près de la surface et selon la force de l'interaction, elle peut être soit attirée, soit repoussée. Ceci entraîne une déviation du levier, qui reflète les changements de la hauteur de l'échantillon. Un faisceau laser généré par une diode laser et localisé sur la face supérieure du cantilever est utilisé pour détecter cette déviation. Ensuite, la réflexion du faisceau sur un miroir permet de le capter à l'aide d'une photodiode à plusieurs quadrants qui enregistre le signal lumineux. Les déplacements dans les trois dimensions de l'espace (x , y et z) sont assurés par un tube piézoélectrique, ce qui permet

d'obtenir une représentation tridimensionnelle de la topographie de la surface de l'échantillon [29, 31].

De plus, selon les forces d'interaction entre la pointe et la surface, trois modes essentiels de fonctionnement sont distingués :

- a. Mode contact :** Le mode contact fonctionne dans la région de force de la répulsion interatomique, où l'interaction entre les atomes en contact de la pointe et l'échantillon maintient une force de répulsion constante d'environ 10^{-8} à 10^{-11} N. La pointe touche la surface de l'échantillon et se déplace sur celle-ci. Pendant le balayage, le cantilever maintient une déflexion verticale, qui est enregistrée pour visualiser la topographie de la surface. En fonction de la détection de la déflexion du cantilever, le système AFM peut acquérir des images topographiques en mode hauteur constante ou en mode force constante. Cependant, le contact direct de ce mode avec la surface pendant le balayage pourrait potentiellement endommager ou déformer le cantilever ou la morphologie de la surface mesurée [29].
- b. Mode contact intermittent :** Dans ce mode, le cantilever établit un contact bref et périodique avec la surface à sa fréquence de résonance. Ce mode est connu sous le nom de mode tapping en anglais, et il fonctionne sur une large gamme de forces, de répulsives à attractives, dues à l'interaction entre la pointe et l'échantillon qui est de l'ordre de 0.1 à 1 nN. Dans ce mode, le cantilever vibre légèrement au-dessous de sa fréquence de résonance à des amplitudes comprises entre 20 et 100 nm. Au cours du balayage, la pointe touche légèrement la surface de l'échantillon et entre en contact avec celle-ci à la fin de son oscillation. Ce mode donne de meilleurs résultats pour les matériaux ou les films fragiles [29, 32].
- c. Mode non-contact :** Dans ce mode, le cantilever est séparé à une distance de 0.1 à 10 nm de la surface de l'échantillon et vibre à une fréquence supérieure à sa fréquence de résonance, en position très proche de la surface de l'échantillon. La fréquence de résonance et l'amplitude de la vibration diminuent lorsque le cantilever s'éloigne de la surface de l'échantillon en raison des forces attractives de Van der Waals. Le mode sans contact de l'AFM offre la flexibilité de scanner la surface de l'échantillon dans différents environnements [32].

La microscopie à force atomique (AFM) est utilisée dans ce travail pour analyser la morphologie tridimensionnelle et caractériser l'état de surface des couches minces avant et après

irradiation en mesurant les paramètres tels que la rugosité (norme ISO 25178) et la fonction de densité spectrale de puissance (PSD, *Power Spectral Density* en anglais).

Les mesures d'AFM ont été réalisées au Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN) à l'université Ferhat-Abbas Sétif 1. Un microscope à force atomique de type MFP-3D classique d'Asylum Research (**Figure III.6**) a été utilisé en mode de contact à l'air libre et à température ambiante, avec une pointe de silicium ayant un rayon de courbure de 9 nm et une constante de raideur de 2 N/m. Des images AFM de taille ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) ont été prises à différentes positions de l'échantillon et ont été traitées par le logiciel WSxM (WSxM, *Windows Scanning x Microscope* en anglais) [33].

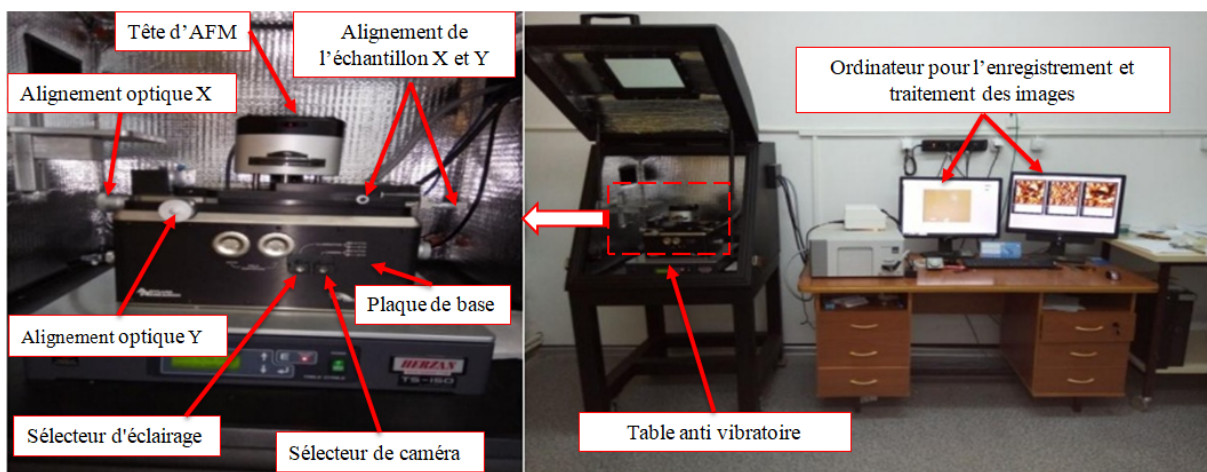


Figure III.6: Photographie de microscopie à force atomique (Univ. Ferhat Abbas, Sétif 1).

III.5.2.1. Fonction de densité spectrale de puissance (PSD)

La fonction de densité spectrale de puissance (PSD) est une fonction importante pour l'analyse de la rugosité de surface. Elle s'exprime en unité de longueur inverse et fournit une représentation graphique de l'amplitude de la rugosité en fonction de la fréquence spatiale de surface [34]. Les variations des fluctuations de hauteur dans l'espace réel sont analysées en termes de spectre de puissance dans l'espace de fréquence à l'aide de la transformée de Fourier [35].

La PSD est la variance de la largeur de ligne par unité de fréquence (**Figure III.7**). Elle est représentée sur une échelle log-log, où l'axe des y représente la puissance, et l'axe des x représente la fréquence, ou l'inverse de l'échelle de longueur de ligne. Dans un spectre de densité spectrale de puissance, on distingue deux régions : **i**) la région à haute fréquence caractérisée

par des échelles de longueur plus courtes, et **ii**) la région à basse fréquence qui est caractérisée par des échelles de longueur plus longues. La partie plate dans la gamme des basses fréquences est la région où les événements « non corrélés » influencent la PSD. Le point à partir duquel le graphique commence à s'incliner vers le bas est défini comme l'échelle de longueur à laquelle la rugosité devient corrélée, indiquant des événements qui ne sont plus indépendants les uns des autres, mais indiquent un processus qui est corrélé [36, 37].

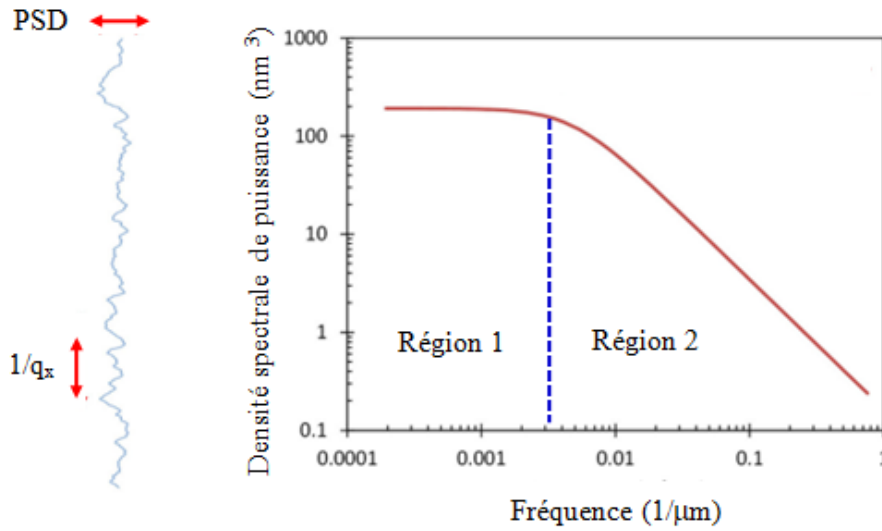


Figure III.7: Exemple typique de la relation entre la rugosité d'un bord de ligne et sa courbe de PSD [36].

Dans ce travail, la PSD est utilisée pour clarifier le mécanisme prédominant, c'est-à-dire la cinétique de l'évolution de la surface après irradiation. L'analyse de la PSD est particulièrement plus précieuse, car elle donne une représentation quantitative de la croissance de la surface dans les directions latérales et verticales indépendamment de la zone de balayage de l'échantillon. Pour une surface $h(x,y)$, la fonction (1D-PSD) est obtenue à l'aide de la transformation de Fourier de la surface, et elle est définie comme suit [38] :

$$\text{PSD}^{1D}(q_x) = L_x^{-1} \left[\int_{L_x} h(x,y) e^{-iq_x x} \right]^2 \quad (\text{III.3})$$

$$h(x,y) = L_x^{-1} \sum_{q_x} \text{PSD}^{1D}(q_x) e^{iq_x x} \quad (\text{III.4})$$

Où L_x est le nombre de pixels par ligne et q_x est la fréquence spéciale correspondant à chaque valeur de x dans le profil d'image AFM.

III.5.3. Microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage (SEM, *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est un élément essentiel de la famille de la microscopie électronique. C'est un instrument polyvalent largement utilisé dans divers domaines, tels que la nanotechnologie et la biologie, pour l'imagerie de la morphologie des micros et nanostructures, ainsi que la caractérisation de la composition chimique de divers matériaux [39, 40]. Le principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage consiste à détecter les électrons provenant de la surface de l'échantillon lorsqu'un faisceau d'électrons très fin est balayé sur celle-ci, ce qui permet la production d'images.

La **figure III.8** illustre schématiquement l'ensemble du dispositif d'un SEM, qui comprend le canon à électrons (source d'électrons), l'anode pour accélérer le faisceau d'électrons primaires, des lentilles électromagnétiques utilisées pour contrôler le diamètre du faisceau et le focaliser sur la surface de l'échantillon, ainsi que des bobines de balayage (bobines de déviation) situées à l'intérieur de la lentille objectif dans les directions x et y. Ces bobines sont utilisées pour balayer le faisceau d'électrons et ajuster la région balayée. Une chambre à vide fermée contient la platine de la porte-échantillon ainsi qu'un ensemble de détecteurs pour collecter les signaux émis par l'échantillon. Le signal du détecteur est synchronisé avec l'emplacement précis du faisceau sur l'échantillon. Ensuite, les signaux collectés sont utilisés pour construire une image de l'échantillon [39, 41].

Comme illustré également dans la **figure III.8**, les électrons incidents interagissent avec les atomes de la surface de l'échantillon et diffusent dans le vide. On peut classer ces électrons diffusés en deux types : **i)** ceux qui sont diffusés élastiquement à un grand angle avec une très faible perte d'énergie, et **ii)** ceux qui sont diffusés inélastiquement à un petit angle avec une perte d'énergie significative. En général, la diffusion inélastique correspond à l'émission d'électrons secondaires (SE, *Secondary Electrons* en anglais), qui sont générés à partir de la surface d'échantillon (sur une distance d'environ 10 - 100 nm) et sont utilisés pour l'imagerie topographique. Les électrons rétrodiffusés (BSE, *Back-Scattered Electrons* en anglais) sont des électrons qui quittent l'échantillon sans perte d'énergie notable et sont supposés être élastiques. Ils proviennent d'une profondeur allant jusqu'à un micromètre. Ainsi, les rayons X caractéristiques donnent des informations sur la composition chimique de la cible grâce à l'analyse de la

spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS, *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* en anglais) [39].

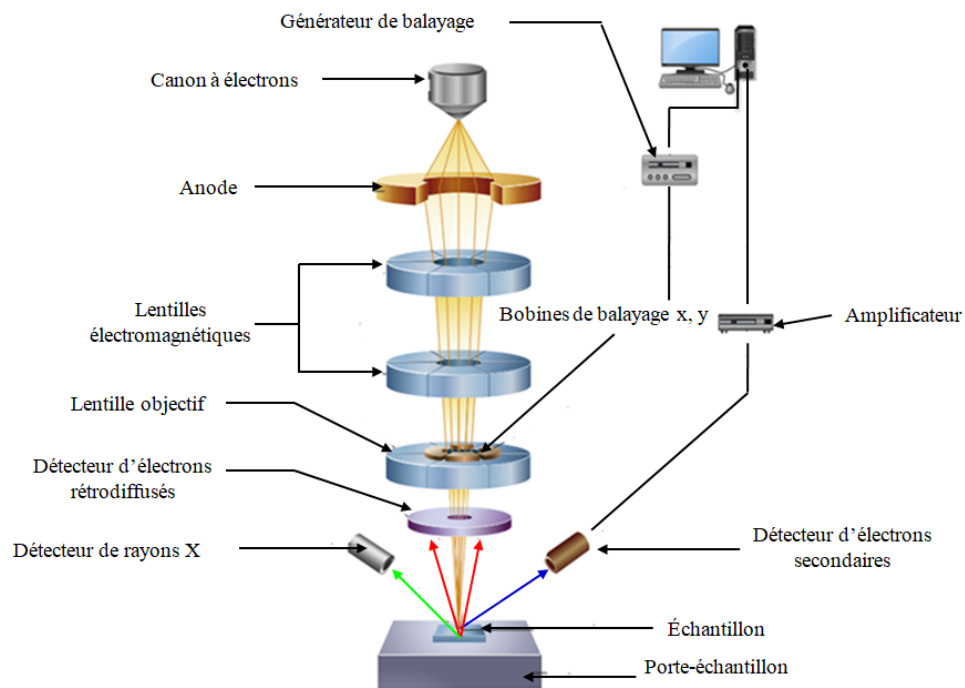


Figure III.8: Représentation schématique montrant les principaux composants d'un microscope électronique à balayage [41].

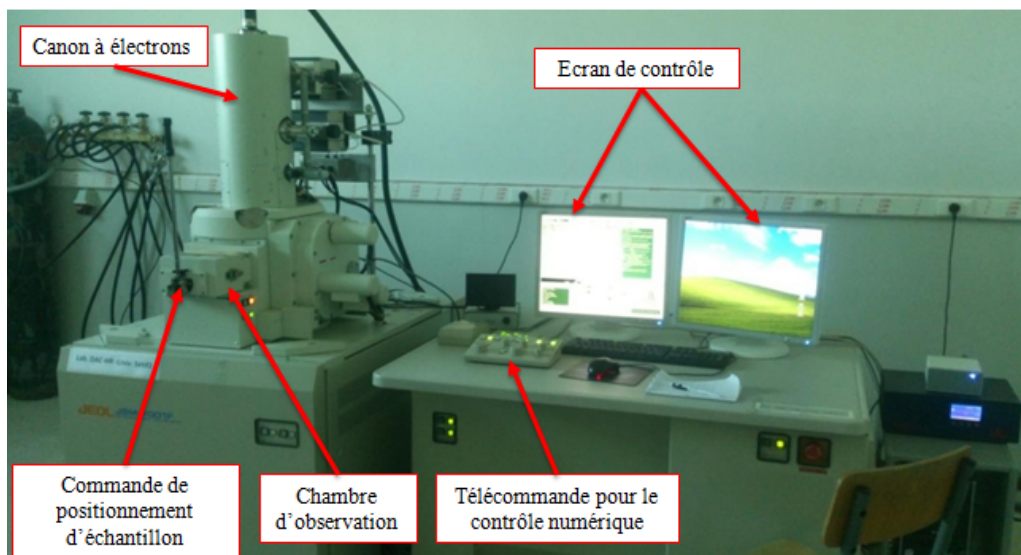


Figure III.9: Photographie de microscopie électronique à balayage (Univ. Ferhat Abbas, Sétif 1).

Dans le cadre de cette étude, nous avons effectué l'analyse de la morphologie de la surface du verre métallique avant irradiation en utilisant un microscope de type JSM-7001F de JEOL (**Figure III.9**). Cette analyse a été réalisée au sein du laboratoire de dosage, analyse et caractérisation en haute résolution (DAC-HR) de l'université Ferhat-Abbas Sétif 1. L'instrument est muni d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) qui permet l'analyse et l'identification de la composition chimique des échantillons.

III.5.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectron des rayons X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy* en anglais) est une technique non destructive de caractérisation chimique de surface qui permet d'avoir des renseignements sur la composition chimique globale des surfaces, l'état chimique de la matière solide sur une profondeur d'environ 10 nm. L'XPS est insensible à l'hydrogène ou à l'hélium, mais peut détecter tous les autres éléments présents à une concentration supérieure à 0.1 % atomique. Elle est couramment appelée spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique (ESCA, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* en anglais) et repose sur l'effet photoélectrique qu'il s'agit de l'interaction inélastique entre un photon incident et les électrons appartenant à une couche interne du cortège atomique. Dans ce processus, les atomes de solide absorbent l'énergie totale du photon incident, qui est ensuite transférée à un électron atomique, éjecté de sa couche électronique avec une énergie cinétique E_c également appelée « photoélectron ». Les spectres XPS représentent le nombre des photoélectrons (généralement exprimé en nombre de coups ou en coups par seconde) en fonction de l'énergie de liaison (E_b , *Binding Energy* en anglais). L'application de lois de conservation de l'énergie totale permet d'établir l'expression de l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome, qui s'écrit par [42, 43] :

$$E_b = h\nu - E_k - \phi_{\text{spectro}} \quad (\text{III.5})$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents du faisceau de rayon X, E_k est l'énergie cinétique du photoélectron éjecté et ϕ_{spectro} représente la fonction de travail du spectromètre.

À partir des spectres XPS, il est possible de déterminer l'énergie de liaison d'un électron provenant de la surface de l'échantillon à analyser, qui est spécifique à un atome (élément chimique). L'analyse des spectres nous permettra de déterminer si l'irradiation des verres métalliques par différentes fluences a eu un effet sur l'environnement chimique de surface.

Les mesures par spectroscopie de photoélectron des rayons X (XPS) ont été réalisées au sein du centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) à l'aide d'un spectromètre ESCALAB 250Xi (**Figure III.10**). Cette installation est équipée d'une source de rayons X monochromatique Al-K α ($h\nu = 1486.6$ eV), d'une porte d'échantillon, d'un analyseur d'électrons hémisphérique et d'un dispositif de détection. Les spectres ont été collectés avec un pas de 0.1 eV par le logiciel qui pilote le spectromètre.

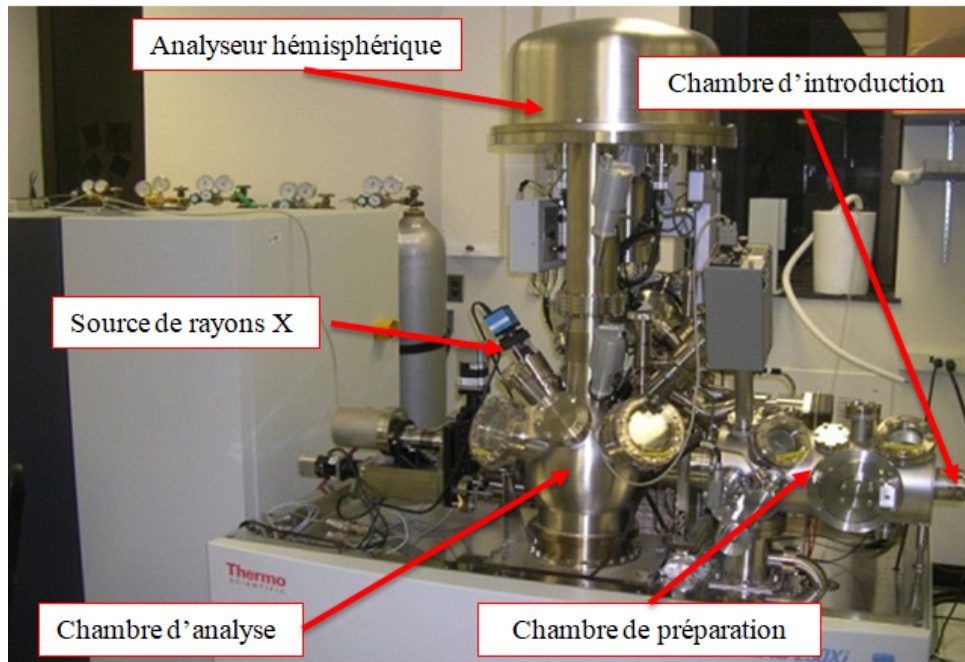


Figure III.10: Photographie d'un spectromètre XPS (Centre de recherche en technologie des semi-conducteurs pour l'énergétique - Alger).

III.5.5. Essai de nanoindentation

La technique de nanoindentation, également appelée indentation instrumentée, a suscité un intérêt particulier pour l'étude des propriétés mécaniques telles que la dureté et le module d'élasticité des films minces et des revêtements, elle a été progressivement développée au cours des années 1980. Cette approche diffère de l'indentation standard, qui nécessite d'évaluer la taille de l'empreinte résiduelle produite par l'indenteur [44].

Le principe de cet essai repose sur l'application d'une force (P) par un indenteur de géométrie définie sur la surface à analyser. Un capteur capacitif est utilisé pour mesurer le déplacement de l'indenteur. Le système d'acquisition permet alors d'enregistrer la courbe force-pénétration, souvent appelée courbe d'indentation en deux étapes : i) l'étape de chargement,

au cours de laquelle la pointe s'enfonce de plus en plus profondément dans l'échantillon jusqu'à une profondeur maximale h_{max} , et **ii**) l'étape de déchargement, au cours de laquelle la pointe est enlevée de l'échantillon, laissant une empreinte résiduelle à une profondeur notée h_r (**Figure III.11**) [44].

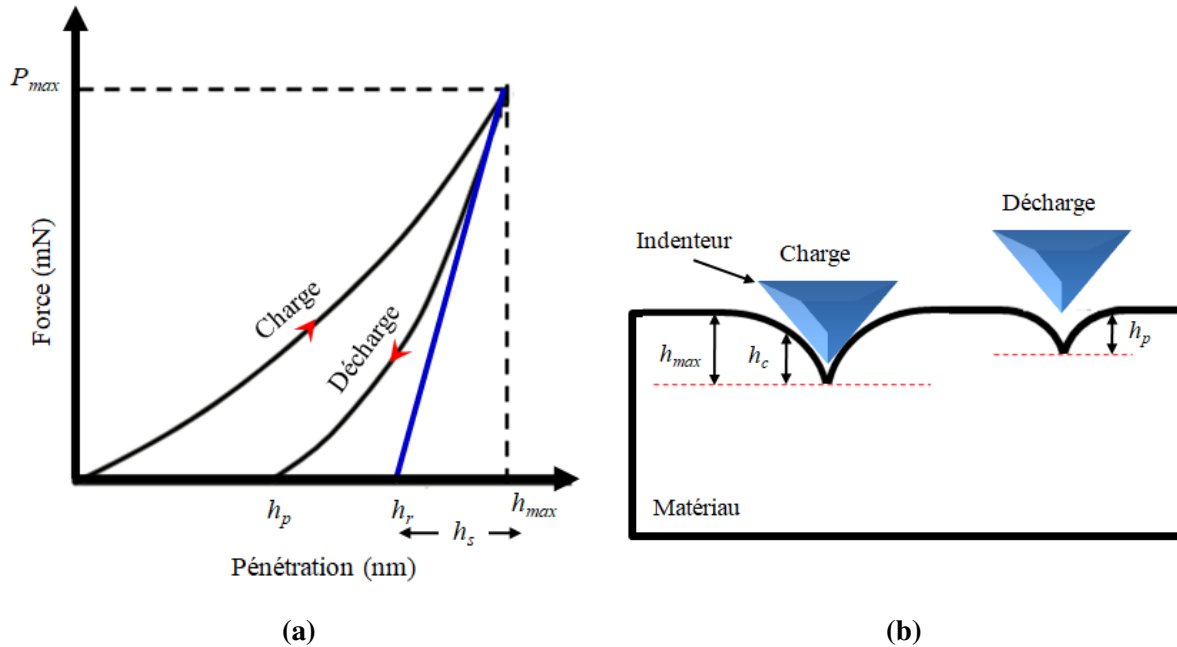


Figure III.11: Représentation du principe de la nanoindentation **(a)** Courbe charge-déplacement, **(b)** Schéma géométrique du processus d'indentation illustrant un cycle de charge et décharge. P_{max} : force maximale appliquée, h_{max} : déplacement maximum, h_p : profondeur plastique, h_r : profondeur résiduelle et h_s : profondeur sous la surface sans contact avec l'indenteur [45].

Les indenteurs couramment utilisés pour la caractérisation mécanique sont fabriqués en diamant, en carbure, en tungstène et en saphir. Ils peuvent prendre de nombreuses formes géométriques, les plus utilisés sont : **i**) les indenteurs de type Vickers, qui ont une base carrée avec une pointe triangulaire, **ii**) les indenteurs de type Berkovich, qui ont une géométrie pyramidale avec une base triangulaire, et **iii**) les indenteurs de coin cube, identiques aux indenteurs Berkovich, mais l'angle entre l'axe de la pyramide de leurs trois faces est de 35.26° au lieu de 65.27° [45]. Les paramètres et les corrections géométriques des trois types d'indenteurs sont répertoriés dans le **tableau III.2**.

Le dépouillement du spectre charge-déplacement permet alors d'obtenir des informations sur les propriétés mécaniques de l'échantillon, notamment le module de Young et la dureté.

En particulier, le modèle créé par Oliver et Pharr (O & P) en 1992 [46, 47] est aujourd'hui le modèle le plus développé et le plus couramment cité dans la littérature pour l'exploitation des courbes de nanoindentation [48]. Ce modèle est une extension des travaux antérieurs réalisés par d'autres chercheurs, tels que Loubet et al. [49] et Doerner et Nix [50]. Il permet d'établir une relation entre la force appliquée (P) et la profondeur de pénétration (h) en ajustant la pente de la courbe de décharge avec la relation de puissance suivante [45] :

$$P = \alpha (h - h_p)^m \quad (\text{III.6})$$

Avec α et m sont les constantes d'ajustement de la loi de puissance, et h la profondeur qui est mesurée lors de l'essai.

Tableau III.2: Paramètres et corrections géométriques caractérisant les trois types d'indenteurs les plus utilisés en nanoindentation [44].

Type d'indenteur	Surface projetée $A_p(h_c)$	Semi-angle ($^\circ$)	Facteur d'interception ε	Facteur de correction géométrique β
Berkovich	$3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta$	65.27	0.75	1.034
Vickers	$4h_c^2 \tan^2 \theta$	68	0.75	1.012
Coin du cube	$A3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta$	35.26	0.75	1.034

Selon l'approche d'Oliver et Pharr, la profondeur de contact h_c entre le pénétrateur et l'échantillon peut être définie par la formule suivante :

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (\text{III.7})$$

Pour la déterminer, une fois que la profondeur maximale est atteinte lors de l'essai de nanoindentation, la pente de la courbe de déchargement peut être calculée en utilisant la dérivée par rapport à la profondeur de l'équation (III.6). La valeur de h_r correspondant à l'intersection de l'extension de la pente de la courbe de déchargement avec l'axe des abscisses (l'axe de profondeur) peut ensuite être déterminée, comme illustré sur la **figure III.11**. La valeur de h_c est donnée par l'expression :

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \times (h_{\max} - h_r) \quad (\text{III.8})$$

Dans un premier temps, la dureté par définition, est le rapport de la force appliquée (P) sur l'indenteur à l'aire de contact sous charge projetée $A_p(h_c)$:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_p(h_c)} \quad (\text{III.9})$$

Connaissant l'aire de contact projetée, qui est calculée à partir les relations géométriques présentées dans le **tableau III.2**, on peut alors évaluer la valeur de la dureté. Ainsi, le module d'élasticité du matériau peut être déterminé par la formule suivante :

$$E = \frac{1 - \nu_s^2}{1/E_r - (1 - \nu_i^2)/E_i} \quad (\text{III.10})$$

Avec, l'expression de module d'élasticité réduit du matériau E_r donnée par :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C\sqrt{A_p(h_c)}} \quad (\text{III.11})$$

Où ν_i et E_i sont respectivement le coefficient de Poisson et le module d'élasticité de l'indenteur utilisée, ν_s étant la valeur du coefficient de Poisson de l'échantillon, et C est la compliance du contact correspondante à l'inverse de la pente $(dP/dh)^{-1}$ [45, 46].

Dans le cadre de ce travail, l'étude des propriétés mécaniques a été effectuée en utilisant des essais de nanoindentation sur des échantillons de verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ au centre de développement des technologies avancées (CDTA) à Alger. Pour cela, un instrument Nano Hardness Tester (NHT) (**Figure III.12**) a été utilisé, fonctionnant en mode de rigidité continue (CSM, *Continuous Stiffness Measurement* en anglais) à température ambiante avec les paramètres suivants :

- Pointe en diamant de type Berkovich avec une charge maximale de 3.5 mN ;
- Vitesse d'approche : 2000 nm/min ;
- Vitesse de charge et de décharge constantes : 7 mN/min ;
- Temps de décharge et de charge : 10 s ;
- Pente au contact : 80%.

Dans ces conditions, les mesures de nanoindentation ont été effectuées en appliquant une force maximale maintenue constante tout au long du processus. Ainsi, une série de mesures de nanoindentation a été réalisée à la fois sur la surface des échantillons irradiés et non irradiés à

différentes positions espacées de 0.15 nm afin confirmer la reproductibilité des mesures. Avant chaque essai d'indentation, une procédure de calibration de l'indenteur a été effectuée pour ajuster sa position. La valeur du coefficient de Poisson de 0.3 a été utilisée pour calculer le module de Young.

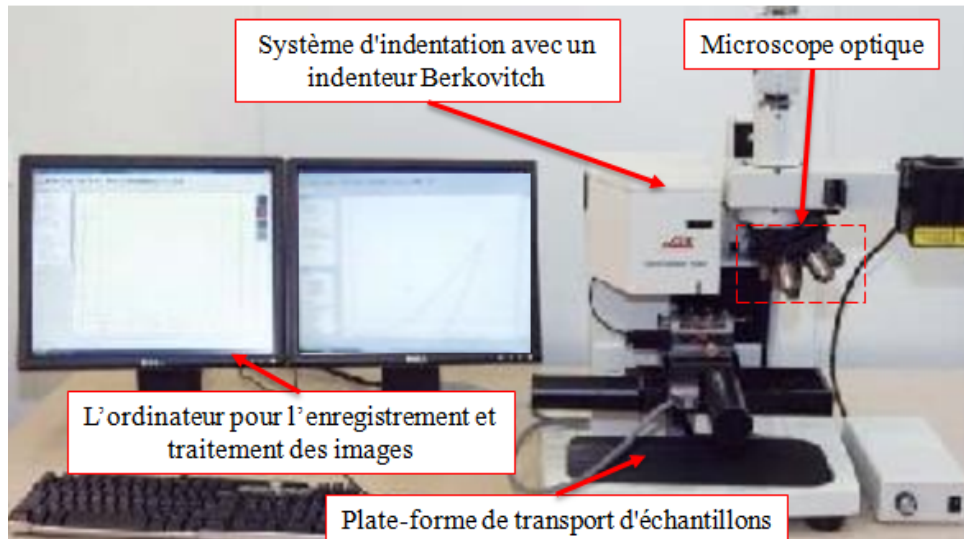


Figure III.12: Photographie d'un nanoindentation (Centre de développement des technologies avancées (CDTA) - Alger).

Conformément à la norme internationale [ISO 14577, partie 4] de l'organisation internationale de normalisation (ISO, *International Organization for Standardization* en anglais) et à l'étude de Sun et al. [51], l'utilisation directe des essais de nanoindentation pour déterminer les propriétés des films déposés n'est pas un outil fiable, car les résultats peuvent être affectés par les propriétés du substrat. Par conséquent, un critère préalable aux mesures est nécessaire, dans lequel l'effet du substrat est réduit au minimum en ajustant la profondeur de pénétration maximale à environ 10% de l'épaisseur des films minces. Nous avons appliqué cette règle à nos mesures d'indentation en utilisant une force bien adaptée.

La **figure III.13** illustre les différents cycles charge-décharge avec un indenteur Berkovitch obtenus avec plusieurs charges d'indentation pour le verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ élaboré.

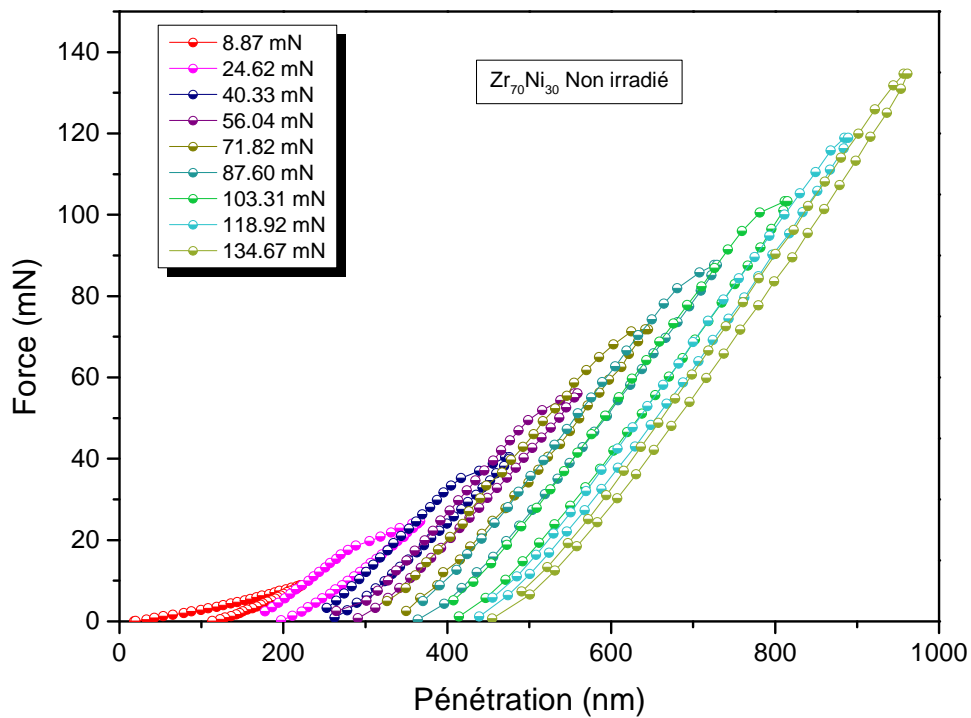


Figure III.13: Courbes d'indentation multicycles du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ à différentes charges et un temps de maintien de cinq secondes.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le type de verre métallique utilisé ainsi que le protocole de préparation et d'irradiation des échantillons en couches minces de $Zr_{70}Ni_{30}$. Afin d'étudier les différentes propriétés de ces films, nous avons décrit les techniques de caractérisation nécessaires, à la fois leurs principes de fonctionnement et l'appareillage associé : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (SEM), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la nanoindentation.

Références bibliographiques

- [1] Gaffet, E. Dynamic equilibrium induced by ball milling in the NiZr system. *Materials Science and Engineering : A*, 119 :185–197, 1989.
- [2] Ghidelli, M., Gravier, S., Blandin, J.-J., Pardoën, T., Raskin, J.-P., and Momprou, F. Compositional-induced structural change in Zr_xNi_{100-x} thin film metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 615 :S348–S351, 2014.
- [3] Idrus, R. and Grundy, P. The crystallization of thin Ni-Zr alloys observed in the diffraction mode of an electron microscope. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 27(1) :129, 1994.
- [4] Lee, A., Etherington, G., and Wagner, C. Partial structure functions of amorphous $Ni_{35}Zr_{65}$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 61 :349–354, 1984.
- [5] Liu, X., Chen, G., Hui, X., Liu, T., and Lu, Z. Ordered clusters and free volume in a Zr–Ni metallic glass. *Applied Physics Letters*, 93(1) :011911, 2008.
- [6] Liu, X., Hui, X., Chen, G., and Liu, T. Local atomic structures in Zr–Ni metallic glasses. *Physics Letters A*, 373(29) :2488–2493, 2009.
- [7] Huang, L., Wang, C., Hao, S., Kramer, M., and Ho, K. Atomic size and chemical effects on the local order of $Zr_2 M$ ($M= Co, Ni, Cu, \text{ and } Ag$) binary liquids. *Physical Review B*, 81(1) :014108, 2010.
- [8] Ichitsubo, T., Matsubara, E., Saida, J., and Chen, H.-S. Local structure and glass transition in Zr-based binary amorphous alloys. *Materials Transactions*, 46(10) :2282–2286, 2005.
- [9] Saida, J., Imafuku, M., Sato, S., Sanada, T., Matsubara, E., and Inoue, A. Correlation between local structure and stability of supercooled liquid state in Zr-based metallic glasses. *Materials Science and Engineering : A*, 449 :90–94, 2007.
- [10] Yang, L., Yin, S., Wang, X., Cao, Q., Jiang, J., Saksl, K., and Franz, H. Atomic structure in $Zr_{70}Ni_{30}$ metallic glass. *Journal of Applied Physics*, 102(8) :083512, 2007.
- [11] Niessen, A., Miedema, A., De Boer, F., and Boom, R. Enthalpies of formation of liquid and solid binary alloys based on 3d metals : V. Alloys of nickel. *Physica B : Condensed Matter*, 152(3) :303–346, 1988.
- [12] Kimura, H., Asami, K., Inoue, A., and Masumoto, T. The oxidation of amorphous Zr-base binary alloys in air. *Corrosion science*, 35(5-8) :909–915, 1993.

- [13] Yamasaki, M., Habazaki, H., Asami, K., and Hashimoto, K. Oxidation Behavior of Amorphous Ni-Zr and Ni-Zr-Sm Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(12) :4502, 2000.
- [14] Saltoğlu, İ. Synthesis and characterization of zirconium based bulk amorphous alloys. PhD thesis, Citeseer, 2004.
- [15] Fu-Qian, Z. Viscous flow behaviour of the metallic glass Ni₃₀Zr₇₀ under continuous heating. *Materials Science and Engineering*, 97 :487–491, 1988.
- [16] Sato, S., Sanada, T., Saida, J., Imafuku, M., Matsubara, E., and Inoue, A. Effect of Al on local structures of Zr–Ni and Zr–Cu metallic glasses. *Materials transactions*, 46(12) :2893–2897, 2005.
- [17] Grove, W. R. VII. On the electro-chemical polarity of gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 142 :87–101, 1852.
- [18] Volland, A. Etude des effets d'échelle sur le comportement mécanique de film mince en verre métallique. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012.
- [19] Morilhat, A. Synthèse de couches minces resistives par pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de résistances étalons calculables en courant alternatif. PhD thesis, Belfort-Montbéliard, 2011.
- [20] Ghidelli, M. Size dependent mechanical behavior of Zr-Ni thin metallic glass films. PhD thesis, Université catholique de Louvain, 2015.
- [21] El Younsi, I. Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO₂. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2015.
- [22] Djelloul, A. Etude des propriétés morphologiques, structurales et optiques des couches de CdS ZnS et CIS pour application cellules solaires de type métal / TCO / CdS / CIS. PhD thesis, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, 2017.
- [23] Hazem, R. Etude des défauts créés par irradiation aux ions lourds rapides et leurs effets sur la propriété photocatalytique des couches minces de TiO₂. PhD thesis, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2014.
- [24] Durantel, F. Mesure de luminescence induite par faisceaux d'ions lourds rapides résolue à l'échelle picoseconde. PhD thesis, Ecole polytechnique, 2018.
- [25] Jacob, Y. GANIL, Matière à Histoire. Technical report, Université de Caen / Basse-Normandie, 2001.

- [26] Brouri, T. *Élaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nanofils de ZnO*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2011.
- [27] Nowak, S. *Effet de la composition et de la technique d'élaboration sur le comportement mécanique des verres métalliques base zirconium*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2009.
- [28] Pan, B. *X'Pert HighScore Plus, V 3.0.4, Penetration Depth, Help File*. Software documentation, 2011.
- [29] Shen, C. *Atomic force microscopy for energy research*. CRC Press, 2022.
- [30] Zhang, H.-S., Endrino, J. L., and Anders, A. Comparative surface and nano-tribological characteristics of nanocomposite diamond-like carbon thin films doped by silver. *Applied Surface Science*, 255(5) :2551–2556, 2008.
- [31] Gailly, P. *Etude de l'évolution de l'état de surface de matériaux optiques sous bombardement ionique à faible énergie*. PhD thesis, Université de Liège – Centre Spatial de Liège, 2011.
- [32] Khan, M., Wang, Q., and Fitzpatrick, M. E. Atomic force microscopy (AFM) for materials characterization. In *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, pages 1–16. Elsevier, 2016.
- [33] Horcas, I., Fernández, R., Gomez-Rodriguez, J., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., and Baro, A. WSXM : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, 78(1) :013705, 2007.
- [34] Mwema, F. M., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P., and Oladijo, O. P. The use of power spectrum density for surface characterization of thin Films. In *Photoenergy and thin film materials*, pages 379–411. John Wiley & Sons, Ltd, 2019.
- [35] Buchko, C. J., Kozloff, K. M., and Martin, D. C. Surface characterization of porous, biocompatible protein polymer thin films. *Biomaterials*, 22(11) :1289–1300, 2001.
- [36] Cutler, C., Lee, C.-B., Thackeray, J. W., Mack, C., Nelson, J., DeSisto, J., Li, M., Aqad, E., Hou, X., Marangoni, T., et al. Utilizing roughness power spectral density variables to guide resist formulation and understand impact of frequency analysis through process. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 31(6) :679–687, 2018.
- [37] Mack, C. A. Reducing roughness in extreme ultraviolet lithography. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 17(4) :041006–041006, 2018.
- [38] Jacobs, T. D., Junge, T., and Pastewka, L. Quantitative characterization of surface topography using spectral analysis. *Surface Topography : Metrology and Properties*,

- 5(1) :013001, 2017.
- [39] Maeda, M., Takahara, A., Kitano, H., Yamaoka, T., and Miura, Y. Molecular soft-interface science principles, molecular design, characterization and application. Springer-Tokyo, 2019.
- [40] Vernon-Parry, K. D. Scanning electron microscopy : An introduction. III-Vs Review, 13(4) :40–44, 2000.
- [41] Inkson, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods, pages 17–43. Elsevier, 2016.
- [42] Geng, S., Zhang, S., and Onishi, H. XPS applications in thin films research. Materials Technology, 17(4) :234–240, 2002.
- [43] Watts, J. F. and Wolstenholme, J. An introduction to surface analysis by XPS and AES. John Wiley & Sons, 2019.
- [44] Fischer-Cripps, A. C. Nanoindentation of thin films and small volumes of materials. In Nanoindentation, pages 147–161. Springer, New York, 2011.
- [45] Lucca, D., Herrmann, K., and Klopstein, M. Nanoindentation : Measuring methods and applications. CIRP Annals, 59(2) :803–819, 2010.
- [46] Oliver, W. C. and Pharr, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation : Advances in understanding and refinements to methodology. Journal of Materials Research, 19(1) :3–20, 2004.
- [47] Oliver, W. C. and Pharr, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research, 7(6) :1564–1583, 1992.
- [48] Li, F., Long, Y., Guo, D., Guo, L., Lin, W., Chen, Y., Li, L., Ren, Q., and Liao, Y. Ion irradiation defects and hardening in FeCrAl alloy. Metals, 12(10) :1645, 2022.
- [49] Loubet, J.-L., Georges, J., Marchesini, O., and Meille, G. Vickers indentation curves of magnesium oxide (MgO). J. Tribology, 106 :43, 1984.
- [50] Doerner, M. F. and Nix, W. D. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. Journal of Materials Research, 1(4) :601–609, 1986.
- [51] Sun, Y., Bell, T., and Zheng, S. Finite element analysis of the critical ratio of coating thickness to indentation depth for coating property measurements by nanoindentation. Thin Solid Films, 258(1-2) :198–204, 1995.

Résultats et interprétations

IV.1. Introduction

Ce dernier chapitre est principalement consacré à présenter les résultats obtenus. Tout d'abord, la simulation SRIM est présentée, ainsi que les calculs effectués pour estimer le rayon de la trace à l'aide du modèle de pointe thermique. Ensuite, une description détaillée des résultats des caractérisations obtenus par les différentes méthodes mentionnées précédemment est fournie. Cela nous permet d'évaluer l'impact de la perte d'énergie en fonction du nombre de déplacements par atome sur les propriétés structurales, morphologiques et mécaniques. Ces résultats sont ensuite interprétés et discutés afin de déterminer la pertinence de l'utilisation du matériau en tant que matériau de structure dans les environnements de forte irradiation ionisante dans l'industrie nucléaire.

IV.2. Simulation de l'endommagement par le logiciel SRIM

Dans le cadre de ce travail, les films de $Zr_{70}Ni_{30}$ ont été irradiés aux ions $^{129}Xe^{23+}$ à une énergie de 0.71MeV/u à température ambiante pour des fluences comprises entre 5×10^{12} à $8 \times 10^{13} Xe\ cm^{-2}$. Le programme SRIM version 2008 a été utilisé pour simuler cette irradiation en mode « *Quick damage cascades* ». Le choix de ce mode est intéressant, car il simule l'endommagement neutronique [1]. La distribution d'implantation ionique, le parcours des ions incidents et les profils de dommage ont été obtenus grâce à cette simulation. La simulation a été effectuée avec 99999 ions incidents et les paramètres d'entrée suivants :

- Densité de la couche $Zr_{70}Ni_{30}$: 7.21 g/cm³ ;
- Énergie seuil de déplacement de Zr et Ni est de 40 eV [2];
- Angle incident normal.

Les **figures IV.1.a** et **IV.1.b** montrent respectivement le profil d'implantation des ions xénon calculé pour un échantillon massif de $Zr_{70}Ni_{30}$, ainsi que la distribution du nombre de lacunes

produites le long du parcours. Selon la **figure IV.1.a**, le parcours moyen des ions de Xe de 0.71 MeV/u est d'environ 7 μm . Sachant que l'épaisseur de la couche de $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ est de 1.2 μm , cela explique que les ions Xe traversent complètement la couche sans être implantés. Par ailleurs, la **figure IV.1.b** montre clairement que les lacunes sont assez uniformément réparties dans toute la couche, comme le montre le rectangle bleu.

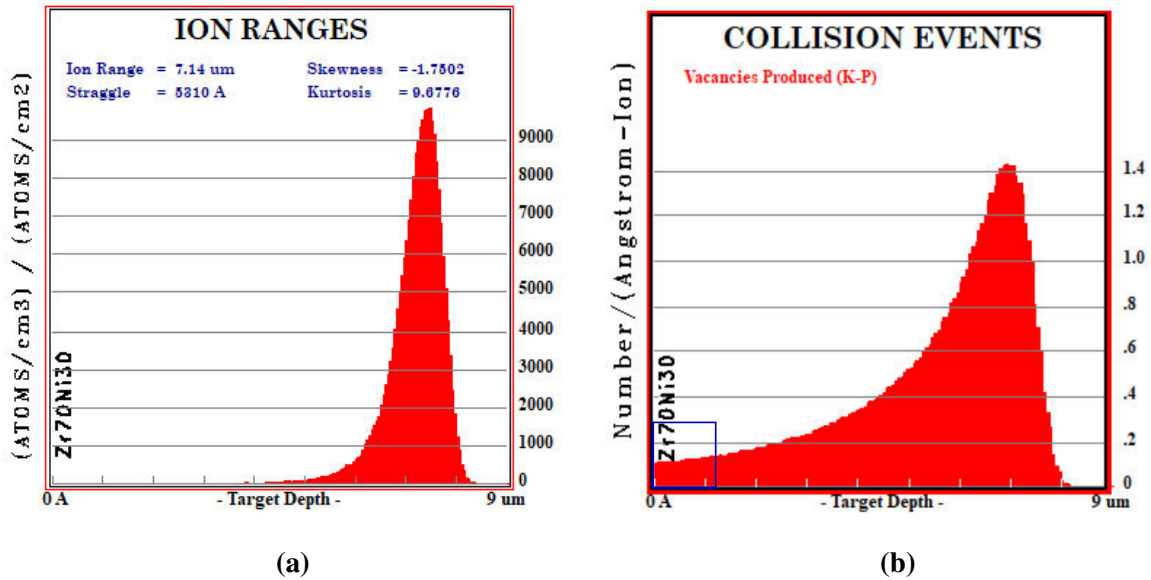
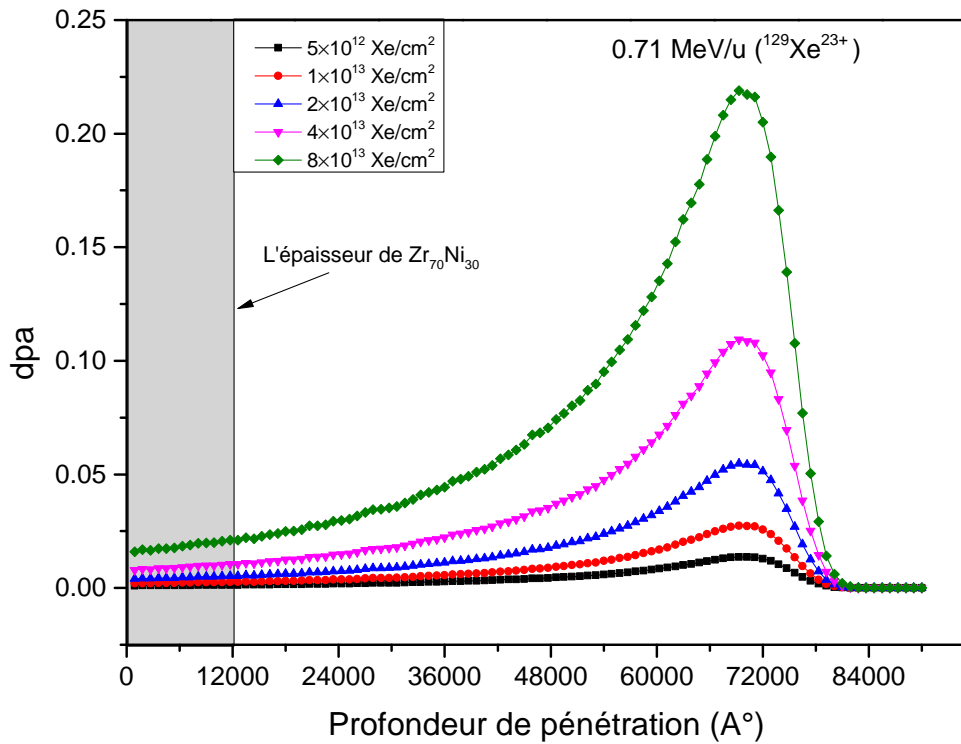


Figure IV.1: Résultats de simulation de l'interaction des ions Xe avec le verre métallique $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ par le code SRIM-2008 : (a) Distribution des ions incidents et (b) Distribution des lacunes induites dans la couche.

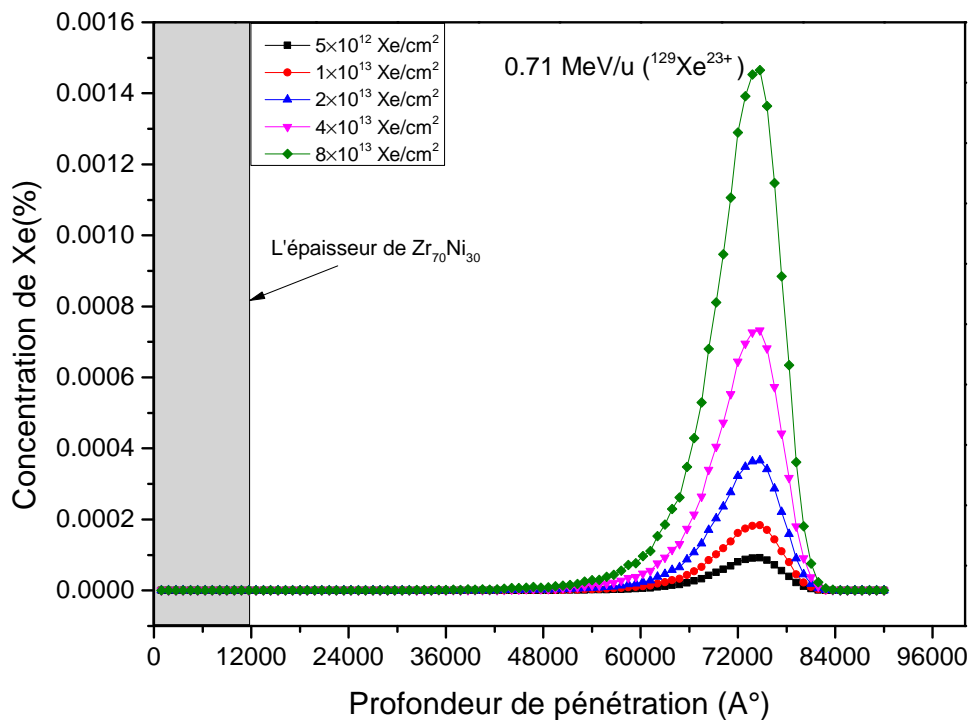
Les valeurs de la perte d'énergie nucléaire S_n , électronique S_e et le parcours des ions dans la couche de $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ ont été déduites du code SRIM-2008 et sont respectivement 0.22 keV/nm, 23.29 keV/nm et 7180 nm. Le nombre de déplacements total par ions dans la couche est de 1454 ions⁻¹. Le calcul du nombre de déplacements par atome et la distribution des ions ont été effectués en utilisant les relations (I.15) et (I.16) décrites dans le **chapitre I** et montrés sur la **figure IV.2**. Le **tableau IV.1** récapitule les valeurs de dpa pour chaque fluence.

Tableau IV.1: Valeurs de dpa correspondant à chaque fluence dans le $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$.

Fluence (ions cm^{-2})	5×10^{12}	1×10^{13}	2×10^{13}	4×10^{13}	8×10^{13}
dpa	0.001	0.002	0.004	0.008	0.017



(a)



(b)

Figure IV.2: (a) Évolution du déplacement par atome (dpa), et (b) Distribution des ions Xe implantés, dans le verre métallique $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ en fonction de la profondeur de pénétration des ions à différentes fluences d'irradiation.

IV.3. Application du modèle de la pointe thermique

Le modèle de pointe thermique a été utilisé dans cette étude pour prédire la formation de trace dans le verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ et estimer leur taille. Les matériaux amorphes, tels que les métaux, les semi-conducteurs et les isolants, sont plus sensibles au dépôt d'énergie électronique que les matériaux cristallins [3, 4]. Le modèle de la pointe thermique est basé sur l'évolution de la température dans les sous-systèmes électronique et atomique, comme nous l'avons présenté dans le **chapitre I**.

Nos mesures ont été effectuées en utilisant le code de pointe thermique en mode métallique, avec un pas de temps de $\Delta t = 1 \times 10^{-18}$ s et un pas de distance radiale de $\Delta r = 0.5$ nm. Les paramètres d'entrée nécessaires sont présentés dans le **tableau IV.2**.

Tableau IV.2: Paramètres utilisés pour la simulation par le code de calcul.

Paramètres	$Zr_{70}Ni_{30}$
Température de fusion (K)	1343
Potentiel d'ionisation (eV)	10
Masse molaire moyenne (g mole ⁻¹)	81.46
Masse spécifique moyenne du solide (g cm ⁻³)	7.21
Masse spécifique moyenne du liquide (g cm ⁻³)	6.8
Couplage électron-phonon (W/cm ³ /K)	4×10^{12}
Densité électronique (e cm ⁻³)	5.3×10^{22}

Vu la non-disponibilité des données thermodynamiques du film, y compris la chaleur spécifique et la conductivité thermique en fonction de la température, nous avons utilisé les données de Zr_2Ni . Comme mentionné précédemment, la structure du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ ressemble à celle de la phase cristalline Zr_2Ni [5]. Par conséquent, les calculs ont été effectués en utilisant les données de référence [6], qui contiennent les valeurs de la chaleur spécifique de Zr_2Ni en fonction de la température. Ainsi, la formule suivante a été utilisée pour calculer la conductivité thermique (K_a) :

$$K_a = C_a \cdot \rho \cdot D \quad (IV.1)$$

Où C_a représente la chaleur spécifique, ρ est la densité et $D = 0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ est la diffusivité thermique [7].

En utilisant le logiciel MTDATA [8] et la base des données de solution SGTE (SGTE, *Scientific Group Thermodata Europe* en anglais) [9], la chaleur latente de fusion de Zr_2Ni a été déterminée. De plus, la constante du couplage électron phonon qui a été utilisée pour la simulation a été obtenue à partir de référence [10]. Il convient de noter que Monsieur Robinson Jim A.J., chercheur principal en science de la recherche au Laboratoire National de Métrologie Physique au Royaume-Uni en Angleterre, a effectué les calculs pour nous, car nous ne disposons pas du logiciel MTDATA.

Les résultats des calculs de la pointe thermique sont présentés sur les **figures IV.3 et IV.4** montrant respectivement l'évolution de la température électronique et atomique au cours du temps en fonction de la distance radiale r par rapport à l'axe de l'ion incident de $^{129}\text{Xe}^{23+}$ (0.71 MeV/u) dans le $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$.

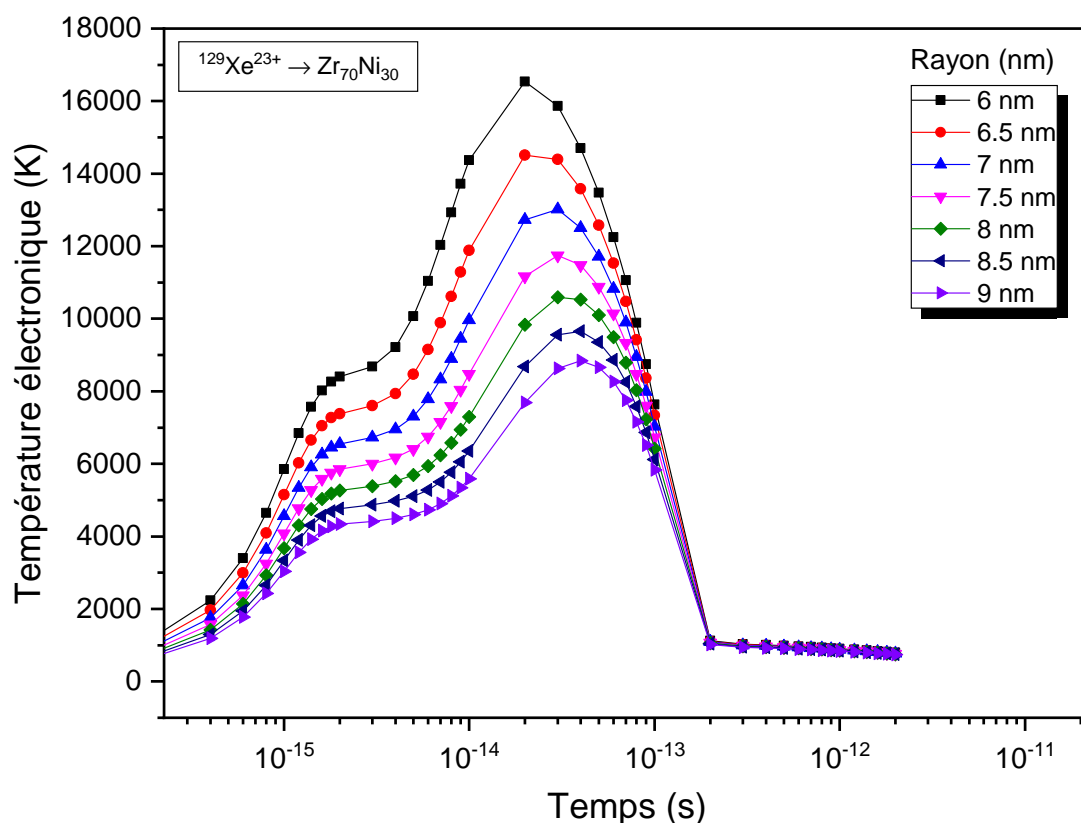


Figure IV.3: Évolution de la température électronique au cours du temps dans le verre métallique $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$, pour différentes distances r par rapport à l'axe de l'ion incident.

À partir de la **figure IV.3**, la température électronique commence d'augmenter dans un intervalle de temps de 10^{-16} à 10^{-13} s, correspondant à la transmission d'énergie aux électrons de la cible par des collisions électron-électron. Cette augmentation de la température électronique est accompagnée d'une augmentation rapide de la température atomique, de 10^{-14} à 10^{-13} s, via l'interaction électron - phonon. Ensuite, les deux sous-systèmes électronique et atomique atteignent leur état d'équilibre vers environ 10^{-11} s, ce qui provoque l'endommagement du matériau.

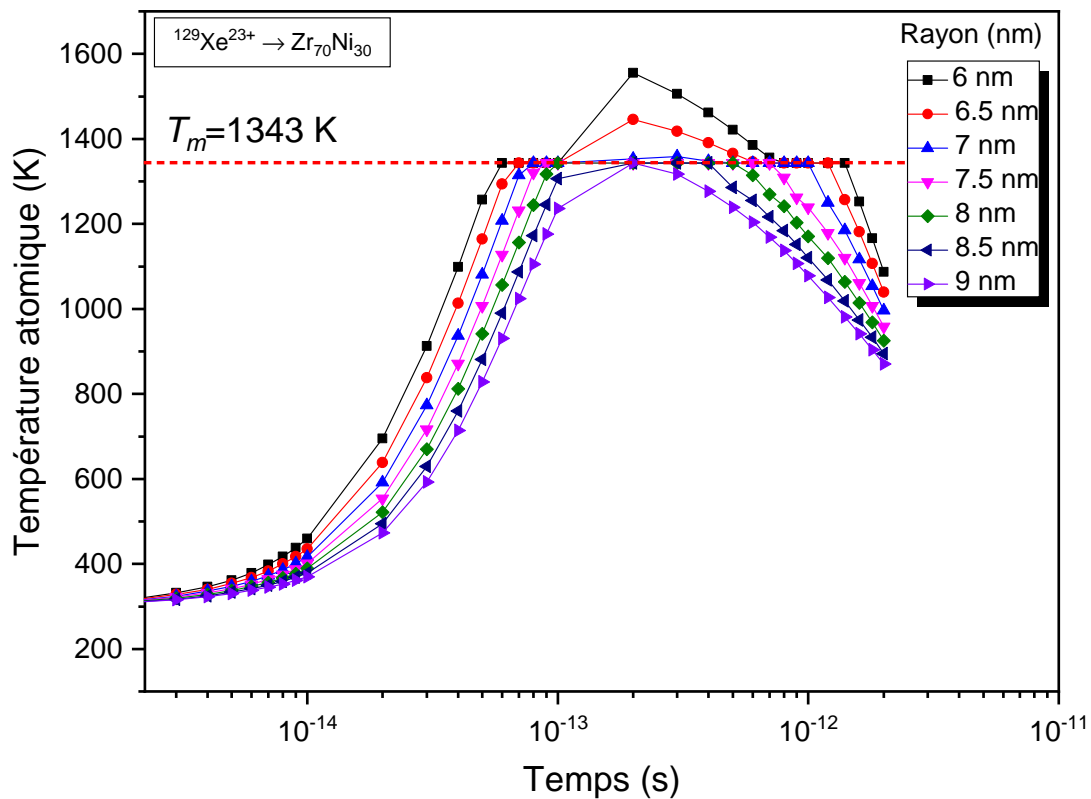


Figure IV.4: Évolution de la température atomique au cours du temps dans le verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$, pour différentes distances r par rapport à l'axe de l'ion incident.

La **figure IV.4** montre l'apparition du palier de transformation de phase solide-liquide où la température du réseau atteint la température de fusion T_m , indiquant une fusion locale du matériau. Cela suggère que le passage d'un ion de $^{129}Xe^{23+}$ (0.71 MeV/u) avec un pouvoir d'arrêt électronique de 23.29 keV/nm laisse une trace dans le verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$. Le calcul donne une trace de 7 nm. Ce dernier correspond au rayon au-delà duquel la température du réseau atomique atteint la température de fusion. La formation de traces a été reportée dans certains travaux précédents en utilisant le modèle de la pointe thermique dans divers alliages métalliques

amorphes irradiés avec différents ions [11–13]. Ainsi, la formation de traces dues à la pointe thermique peut être utilisée pour interpréter la formation de précipités observée dans certains travaux (voir le **tableau II.1**). En outre, Bian et al. [14] ont expérimentalement démontré la formation de précipités d'une taille de 6 nm dans le verre métallique $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ irradié avec des ions Xe^{26+} de 7 MeV à l'aide de la microscopie électronique en transmission (TEM).

Cette simulation de la pointe thermique nous a permis de conclure que le $Zr_{70}Ni_{30}$ est très sensible aux excitations électroniques, et que l'irradiation ionique peut altérer la structure du verre métallique, provoquant ainsi la formation d'une trace. Cette dernière présente une zone différente à celle de la matrice, avec des caractéristiques distinctes. De plus, les verres métalliques amorphes se caractérisent par un ordre atomique à courte distance, contrairement aux matériaux cristallins, ce qui les rend plus sensibles à la formation de défauts et à la modification de leurs propriétés.

Nous avons également utilisé le code i-TS pour évaluer le seuil de perte d'énergie électronique nécessaire à la formation de traces dans le $Zr_{70}Ni_{30}$ sous irradiation d'ions $^{129}Xe^{23+}$. Pour cela, une série de calculs a été effectuée, en faisant varier l'énergie des ions incidents jusqu'à une valeur la plus faible possible. Nous avons calculé la perte d'énergie électronique pour chaque énergie à l'aide du logiciel SRIM. Les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres du modèle de la pointe thermique décrits précédemment. Selon les résultats de la **figure IV.5**, la valeur du rayon de trace augmente assez rapidement avec l'augmentation de S_e . Le plateau de la transformation solide-liquide commence à apparaître au-delà d'une valeur seuil de perte d'énergie électronique de $S_{eth} \geq 6.32$ keV/nm correspondant à l'énergie de 13.2 MeV. Cette valeur est en accord avec les résultats précédemment reportés auparavant par Itoh et ses collaborateurs [15], qui ont indiqué une valeur seuil inférieure à 10 keV/nm pour les matériaux amorphes, ainsi la valeur seuil S_{eth} dépend fortement du type de matériau. Les dommages causés au $Zr_{70}Ni_{30}$ peuvent être considérés comme résultant de l'impact d'ions lourds au-delà d'un seuil de perte d'énergie électronique.

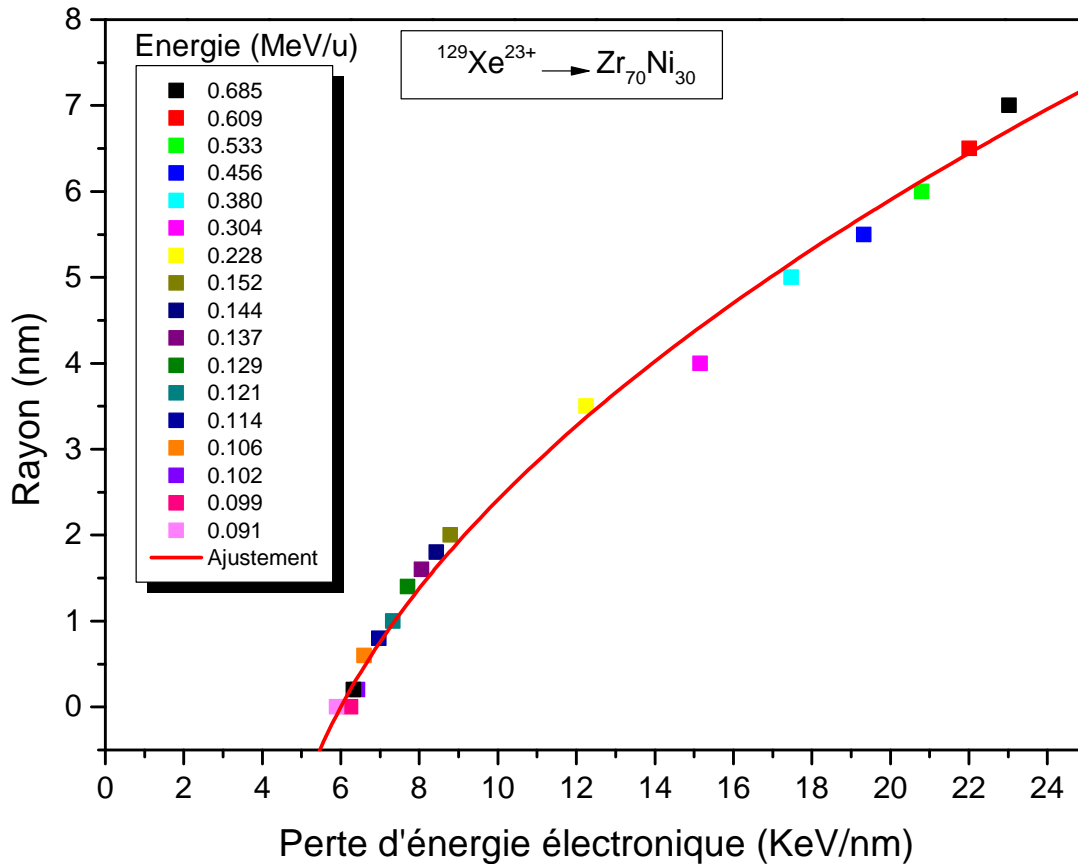


Figure IV.5: Variation du rayon de la trace dans un film mince de $Zr_{70}Ni_{30}$ en fonction de la perte d'énergie électronique. Les points colorés sont les valeurs du rayon des traces calculées pour les différentes énergies des ions de Xe indiquées dans la légende. La ligne en rouge indique l'ajustement de ces points en utilisant un polynôme du deuxième degré.

IV.4. Analyse des résultats expérimentaux

IV.4.1. Caractérisation du matériau $Zr_{70}Ni_{30}$ élaboré avant irradiation

La **figure IV.6.a** montre le spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante (GI-XRD) de l'échantillon $Zr_{70}Ni_{30}$ élaboré. Le spectre a été enregistré dans la plage de 2θ allant de 20° à 80° . À partir de ce spectre, on constate l'absence des pics de diffraction, mais on note la présence d'une large bosse autour de 37° . Cette bosse indique le caractère amorphe des verres métalliques $Zr_{70}Ni_{30}$ avant irradiation, ce qui permet de confirmer la présence d'un ordre à courte distance dans le matériau élaboré, comme cela a déjà été vu dans des travaux précédents [16, 17].

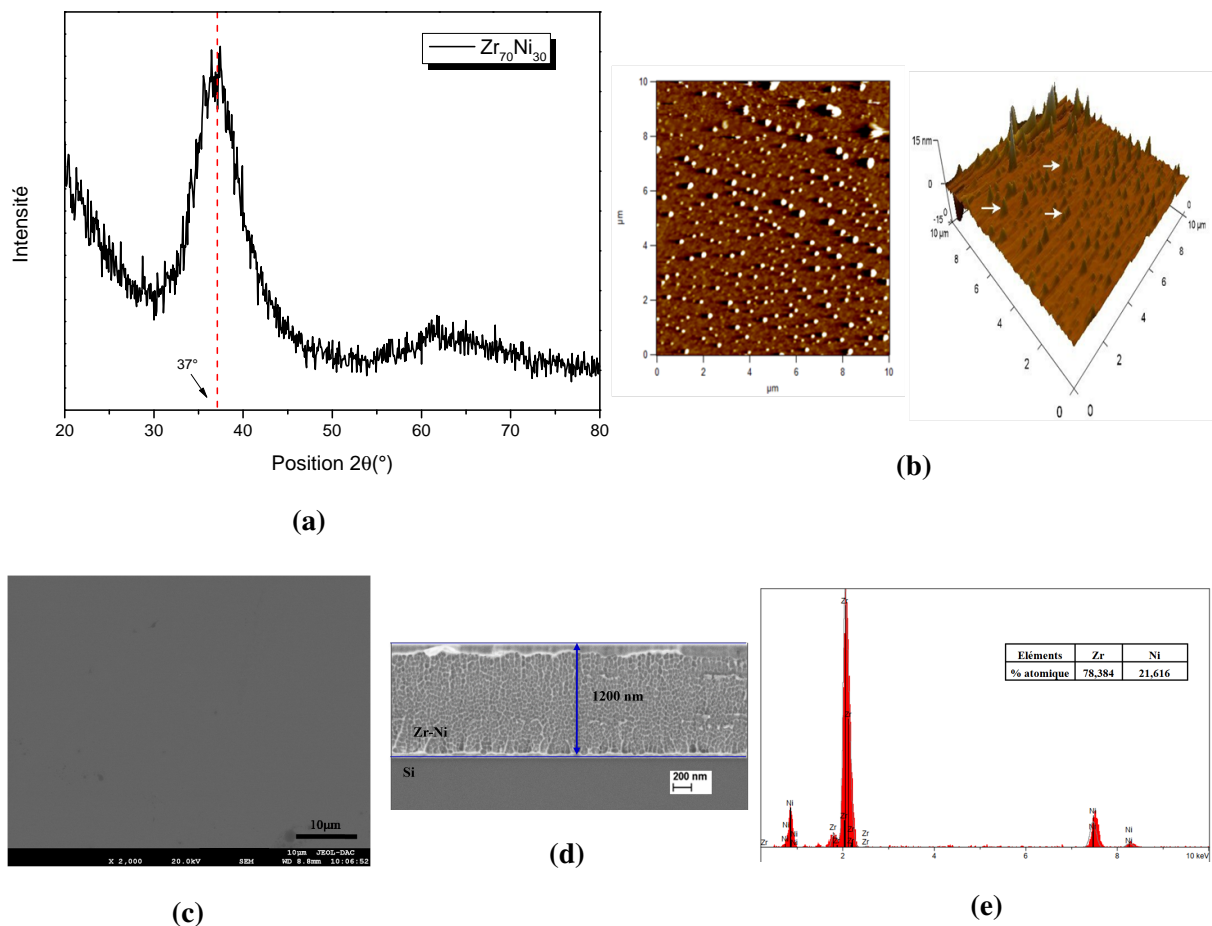


Figure IV.6: Caractérisation des films $Zr_{70}Ni_{30}$ avant irradiation : (a) Spectre de diffraction des rayons X en incidence rasante dans la plage de 2θ de 20° à 80° . La ligne en pointillés indique le centre de la bosse à 37° , (b) Images AFM en 2D et 3D, (c) Image SEM du film, (d) Micrographie SEM en coupe transversale et (e) Spectre EDS du film, accompagné d'un tableau indiquant la composition du film.

Les images AFM en 2D et 3D de l'échantillon synthétisé ont été obtenues à partir des zones d'analyse de taille ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$) (**Figure IV.6.b**). Les flèches blanches sur la figure indiquent la formation de bosses (collines) de faible hauteur sur la surface, avec une rugosité d'environ $0.94 \pm 0.18\ \text{nm}$. Cette observation est en accord avec les travaux de Zeng et al. [18] qui ont utilisé la même méthode de dépôt. La faible valeur de rugosité observée suggère une surface plutôt plane, ce qui est en accord avec le caractère amorphe du matériau.

La **figure IV.6.c** montre une surface propre, lisse et plate. La coupe transversale de la **figure IV.6.d**, montre une épaisseur de 1200 nm de la couche de $Zr_{70}Ni_{30}$ élaborée. La procédure utilisée consiste à induire une fissure qui se propage du substrat en silicium vers le film. Par

conséquent, nous évitons tout artéfact dans la propagation de la fissure, laissant une surface de section transversale propre, et les fissures arrivent à l'interface du film avec un rayon de courbure infiniment petit. Cela permet à estimer l'épaisseur du film par l'observation de la section transversale par SEM [19]. Le spectre EDS obtenu pour les films $Zr_{70}Ni_{30}$ déposés est représenté à la **figure IV.6.e**. Les films contiennent respectivement les éléments Zr et Ni, avec un pourcentage atomique de 78.384 % et 21.616%. La composition du $Zr_{70}Ni_{30}$ est très similaire à ces valeurs.

Le module de Young (E) et la dureté (H) sont de 105 ± 11 GPa et 7.7 ± 0.5 GPa, respectivement, conformément aux valeurs rapportées par Volland et al. [20].

IV.4.2. Caractérisation du matériau $Zr_{70}Ni_{30}$ sous irradiation ionique

IV.4.2.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X (GI-XRD)

La **figure IV.7** illustre les diffractogrammes obtenus avant et après irradiation des échantillons. L'analyse en mode rasant des films irradiés à différentes fluences montre que la couche des films étudiée après irradiation présente une structure amorphe, sans aucun pic de diffraction. La bosse est étalée entre les angles $2\theta=32^\circ$ et $2\theta=42^\circ$. Ces résultats montrent que la structure de $Zr_{70}Ni_{30}$ n'a pas été affectée par l'irradiation ionique jusqu'à une fluence de 8×10^{13} Xe cm^{-2} et que tous les échantillons sont restés amorphes. La structure du verre métallique est stable sous irradiation ionique dans cette plage de fluences, selon cette observation. Ce résultat apparaît d'une grande importance pour comprendre les propriétés structurales des matériaux soumis à des environnements d'irradiation énergétique, en particulier dans le domaine des applications nucléaires et spatiales.

Les résultats obtenus sur le $Zr_{70}Ni_{30}$ irradié montrent que la structure amorphe est restée inchangée, en accord avec certains travaux publiés notamment, les résultats des articles [21, 22] sur le $Zr_{67}Ni_{33}$ irradié avec des ions He de 100 keV à une fluence inférieure à 6×10^{17} He cm^{-2} . Par ailleurs, comme indiqué dans la **section II.6.1.**, de nombreux résultats se contredisent concernant l'évolution de la structure des verres métalliques sous irradiation. Nagase et al. [23, 24] ont trouvé une cristallisation après une irradiation électronique de 2 MeV sur un alliage amorphe $Zr_{66.6}Ni_{33.3}$ pour un flux compris entre 1.6×10^{24} et 1.1×10^{25} $m^{-2} s^{-1}$ à température ambiante.

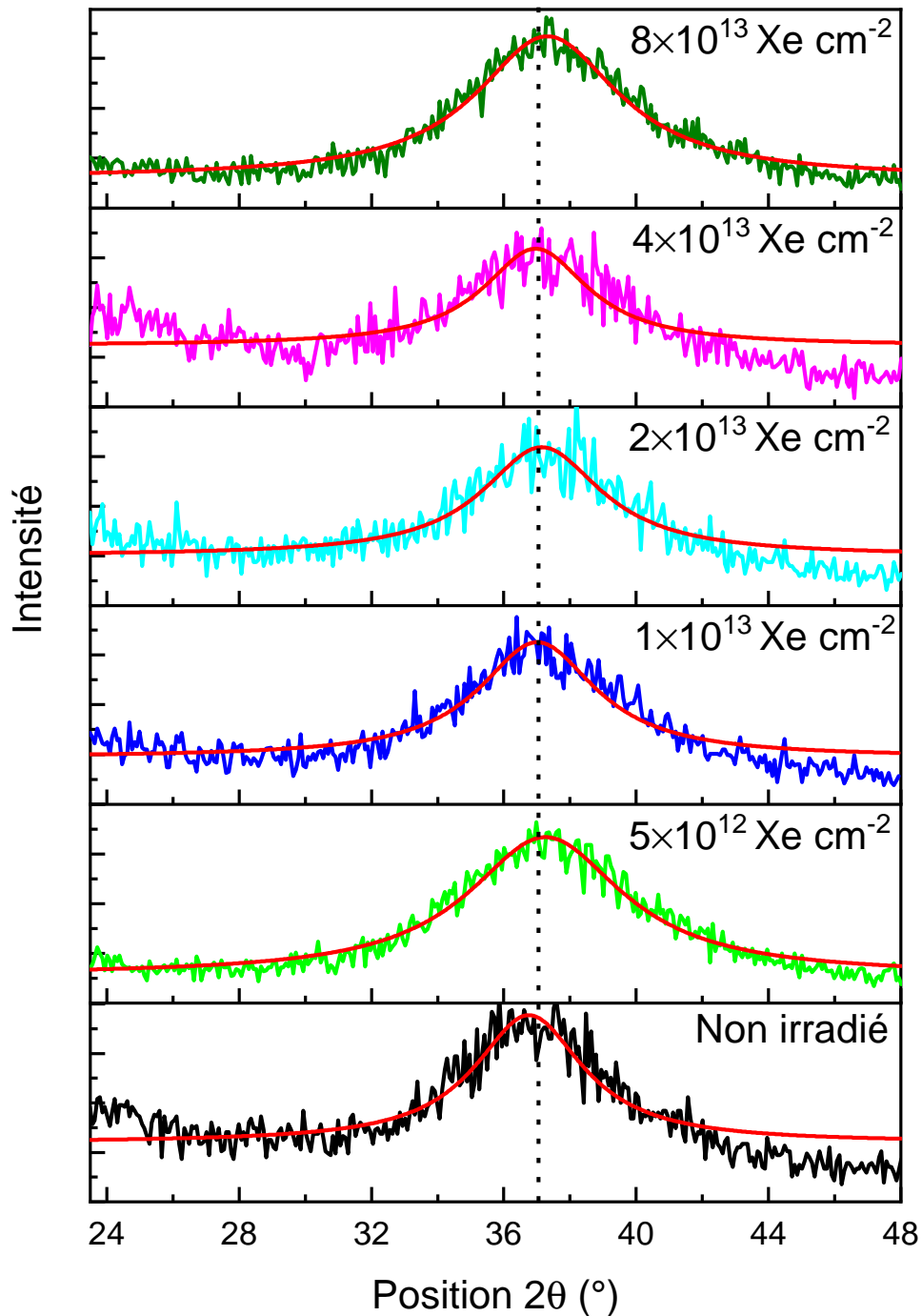


Figure IV.7: Diagrammes de diffraction des rayons X en incidence rasante (GI-XRD) du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ avant et après irradiation avec des ions $^{129}Xe^{23+}$ à une énergie de 0.71MeV/u à différentes fluences. La ligne verticale en pointillés indique la position de la bande. La ligne rouge représente l'ajustement Lorentzien des données expérimentales.

Les spectres GI-XRD des échantillons ont été ajustés à l'aide de la fonction lorentzienne. Le **tableau IV.3** récapitule les valeurs de la position et de la largeur à mi-hauteur (FWHM, *Full Width at Half Maximum* en anglais) de la bande amorphe pour les couches minces $Zr_{70}Ni_{30}$

élaborées et irradiées. D'après l'ajustement, la position de la bande reste pratiquement inchangée en fonction de la fluence d'irradiation, toutefois, les données du tableau indiquent clairement qu'une augmentation de FWHM est observée à 5×10^{12} Xe cm⁻² et à 8×10^{13} Xe cm⁻². Cette augmentation significative de largeur à mi-hauteur (FWHM) peut indiquer une modification du degré de désordre dans le matériau. L'augmentation de FWHM a été révélée dans des études antérieures [14, 25]. Liu et al. [25] ont démontré que la valeur de FWHM augmente rapidement avec l'augmentation de la fluence, allant de 0 à 1.11×10^{15} Ni cm⁻², puis augmente légèrement jusqu'à 1.11×10^{16} Ni cm⁻². Les auteurs ont déduit de l'évolution rapide de FWHM à faible fluence, puis de son augmentation plus lente à haute fluence, que le désordre atteint une saturation au-delà d'une certaine fluence, ce qui pourrait éventuellement entraîner une transition du désordre vers l'ordre de Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅.

Tableau IV.3: Variation de la position et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande amorphe des films minces Zr₇₀Ni₃₀ avant et après irradiation à différentes fluences.

Fluence d'irradiation (Xe/cm ²)	2θ (°)	FWHM (°)
0	36.75 ± 0.08	3.99 ± 0.30
5 × 10 ¹²	37.25 ± 0.04	5.70 ± 0.20
1 × 10 ¹³	37.01 ± 0.06	4.32 ± 0.30
2 × 10 ¹³	37.14 ± 0.09	4.40 ± 0.20
4 × 10 ¹³	37 ± 0.10	3.87 ± 0.40
8 × 10 ¹³	37.31 ± 0.04	5.26 ± 0.10

Des résultats contradictoires ont été rapportés dans la littérature sur l'évolution de la position de la bande. Par exemple, Bian et al. [14] ont observé un déplacement de la position de la bande amorphe vers un angle plus petit pour le verre métallique Zr_{50.7}Cu₂₈Ni₉Al_{12.3} irradié avec des ions Xe²⁶⁺ de 7 MeV dans la plage de dose de 0.5 à 1 dpa. Ce fut interprété comme une augmentation de l'espacement interatomique moyen associé à une augmentation du volume libre. En revanche, la position de la bosse n'a pas changé pour le ruban de verre métallique Ni₅₀Nb₁₀Zr₁₅Ti₁₅Pt_{7.5}Cu_{2.5} irradié par des ions Au²⁺ de 3 MeV, selon Qiu et al. [26]. Cependant, les chercheurs ont signalé des perturbations de l'ordre à courte distance (SRO) à une dose faible de 0.49 et 4.9 dpa, ce qui a entraîné un excès de volume libre. Le volume libre diminue à mesure

que la dose augmente jusqu'à 49 dpa, ce qui est dû à la formation d'une structure locale causée par l'amélioration de la mobilité atomique.

IV.4.2.2. Caractérisation morphologique par AFM

Lorsqu'une surface solide est soumise à un faisceau d'ions, cela entraîne des modifications de sa topographie qui sont influencées par deux éléments clés : la rugosité de la surface et le processus de lissage. L'évolution globale de la topographie de la surface au fil du temps est déterminée par l'interaction de ces deux facteurs [27]. La **figure IV.8** montre la morphologie de la surface des couches de $Zr_{70}Ni_{30}$ après irradiation à une énergie de 0.71 MeV/u à diverses fluences.

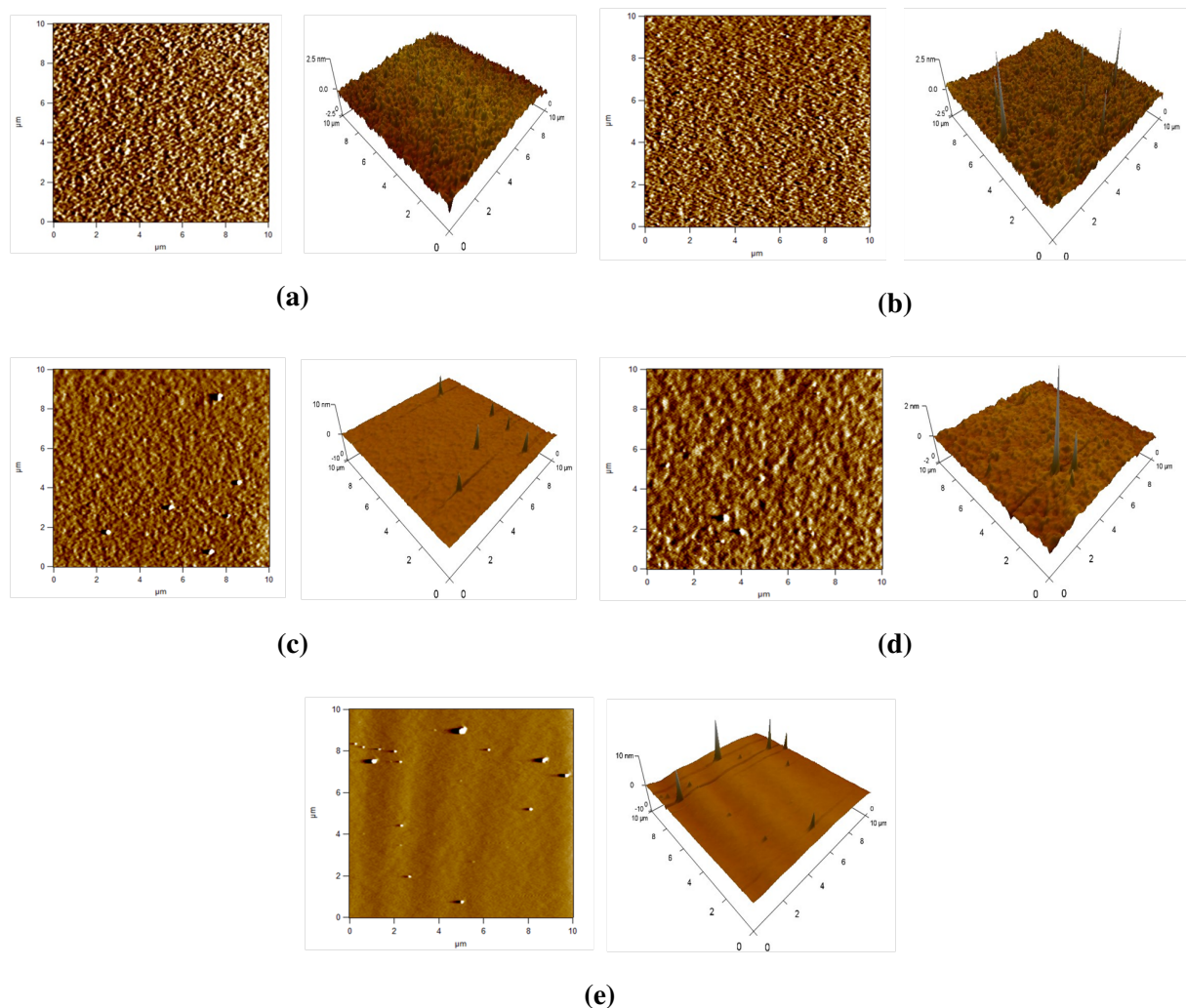


Figure IV.8: Images AFM en deux et à trois dimensions du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ irradié à différentes fluences : (a) $5 \times 10^{12} \text{ Xe cm}^{-2}$, (b) $1 \times 10^{13} \text{ Xe cm}^{-2}$, (c) $2 \times 10^{13} \text{ Xe cm}^{-2}$, (d) $4 \times 10^{13} \text{ Xe cm}^{-2}$ et (e) $8 \times 10^{13} \text{ Xe cm}^{-2}$.

Après l'irradiation, on peut observer la disparition des petites bosses présentes sur l'échantillon déposé, ce qui donne une surface plus lisse, en bon accord avec plusieurs travaux [28, 29]. La **figure IV.9**, qui montre l'évolution de la rugosité en fonction des différentes fluences d'irradiation, confirme également cette observation. La rugosité diminue d'abord dans la gamme de fluence allant de 0 à 1×10^{13} ions cm^{-2} , passant de 0.94 ± 0.18 nm pour l'échantillon non irradié jusqu'à 0.19 ± 0.01 nm pour l'échantillon irradié à 1×10^{13} ions cm^{-2} . Ensuite, la rugosité augmente légèrement jusqu'à atteindre 0.51 ± 0.02 nm à une fluence de 4×10^{13} ions cm^{-2} . Au-delà de cette valeur, elle reste presque constante jusqu'à 8×10^{13} ions cm^{-2} . Il est intéressant de noter que la réduction de la rugosité contribue à renforcer la résistance à la corrosion [30–32], ce qui justifie l'intérêt d'utiliser le $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ comme revêtement protecteur dans des applications nucléaires.

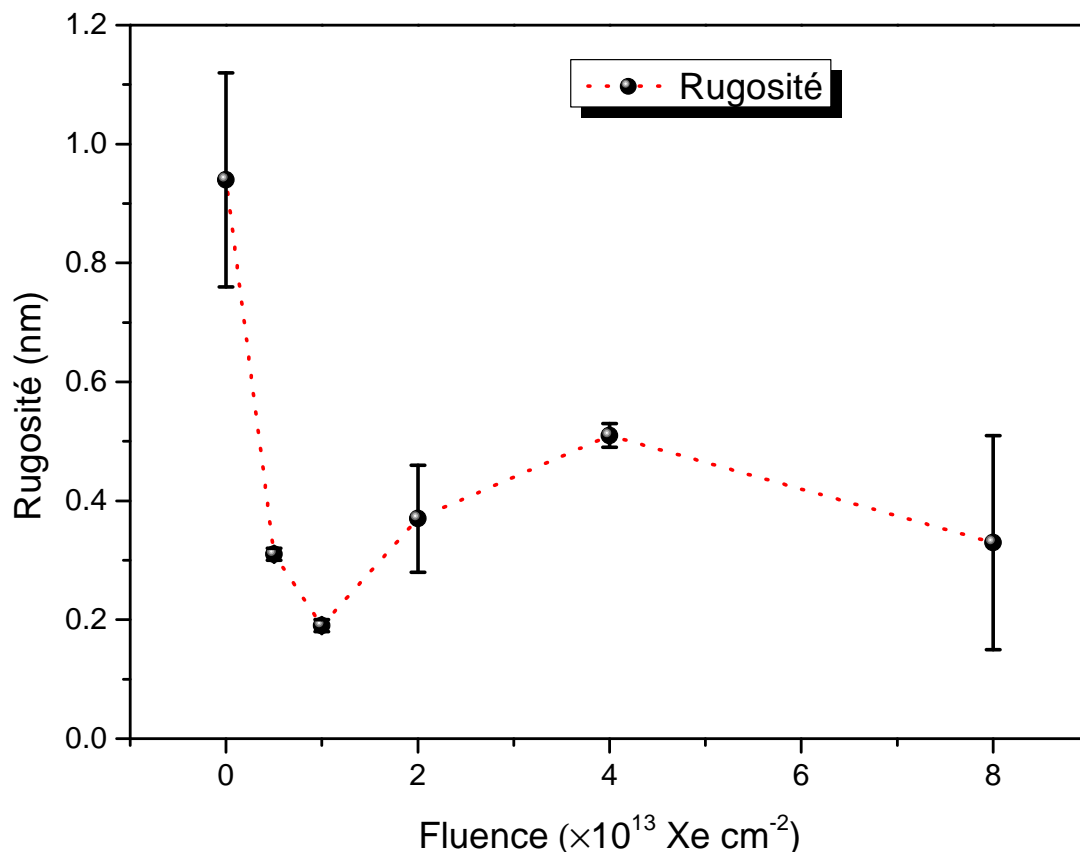


Figure IV.9: Variation de la rugosité (RMS) en fonction de la fluence d'irradiation pour $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$. La ligne en pointillés est destinée à guider l'œil. Les barres d'erreur pour la rugosité représentent les écarts-types obtenus à partir de différentes mesures expérimentales.

Les résultats précédemment mentionnés sont similaires aux observations de Thomas et al. [33] sur des films minces amorphes de Fe-Ni irradiés avec des ions Au⁹⁺ ayant une énergie de 103 MeV. Ils ont démontré que la rugosité de surface de ces films Fe-Ni diminue d'abord, puis augmente à des niveaux de fluence élevés. Ils ont attribué ces modifications de la morphologie de la surface à la contribution de deux mécanismes : la diffusion volumique et à l'évaporation-condensation en surface. Les mécanismes de modification de la morphologie de la surface sont discutés plus bas. Par ailleurs, d'autres études sur divers verres métalliques ont révélé l'augmentation de la rugosité par irradiation avec des ions [34, 35], ce qui peut être attribué aux dommages induits par l'irradiation. Cette différence de comportement de morphologie de surface par irradiation peut être attribuée à plusieurs paramètres, notamment l'énergie de l'ion, le type d'ion, l'angle d'incidence et le matériau cible.

Afin de comprendre le mécanisme responsable de la réduction de la rugosité, nous avons utilisé la densité spectrale de puissance (PSD). Une fonction disponible dans le logiciel de traitement des images AFM. Cette fonction permet de représenter l'amplitude de la rugosité de la surface en fonction de la fréquence spatiale [36], ce qui aide à comprendre les mécanismes responsables du lissage et de la rugosité de surface après une irradiation ionique. Nous pouvons distinguer deux zones distinctes à partir des courbes PSD présentées à la **figure IV.10** :

i) une zone à basse fréquence spatiale (région I) correspondant à un bruit non corrélé, le bruit est un type de bruit aléatoire dans lequel toutes les fréquences ont la même densité spectrale de puissance. Cela signifie que le niveau de puissance est uniforme sur toute la plage de fréquences de la région I.

ii) une zone à haute fréquence (région II) représentant des caractéristiques de surface corrélées. Cela indique qu'il y a une structure ou une organisation dans les caractéristiques de surface à des échelles spatiales plus petites. À des fréquences spatiales plus élevées, les variations de puissance dans cette zone sont plus évidentes [33, 37].

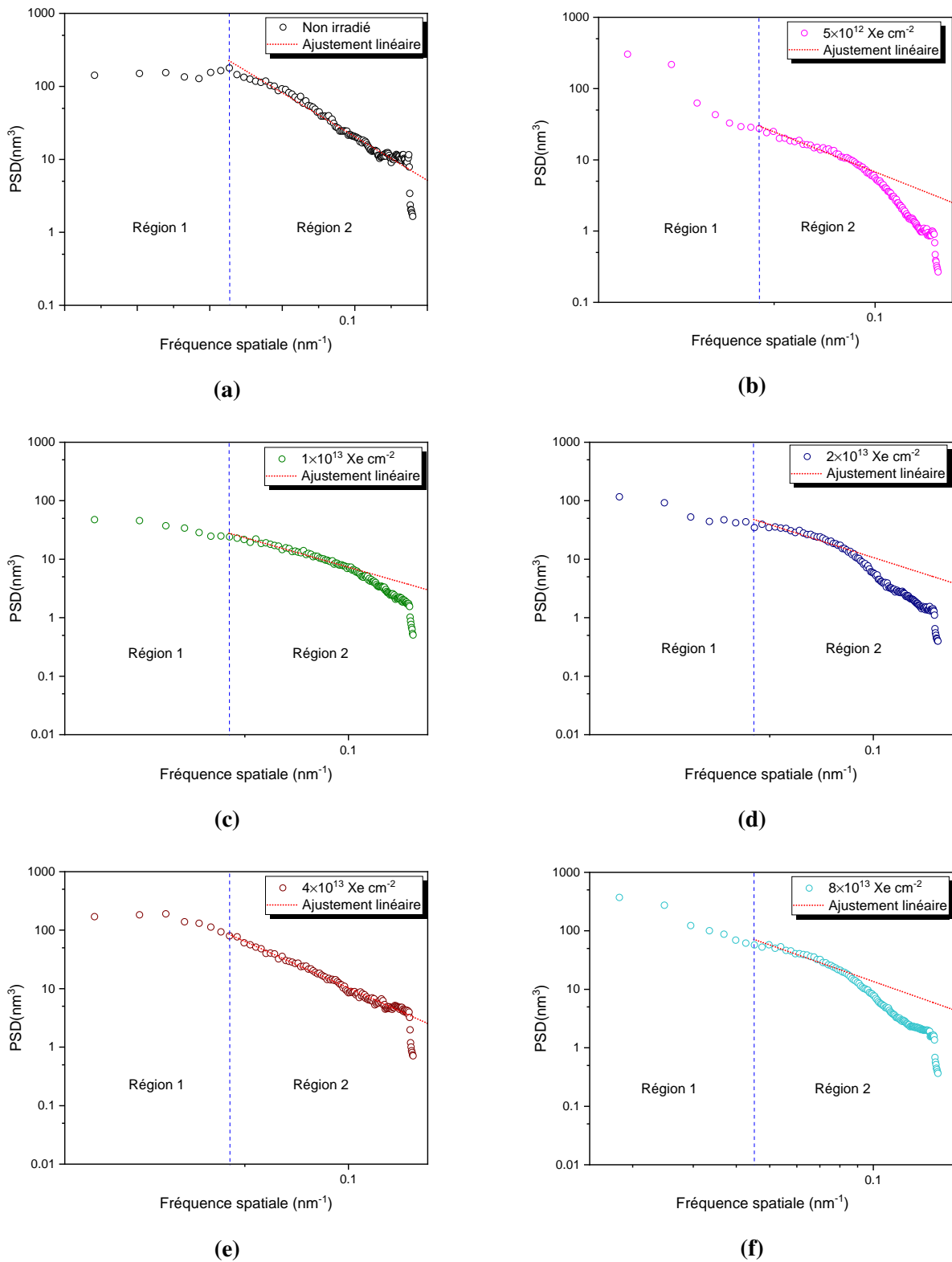


Figure IV.10: Variation de la densité spectrale de puissance (PSD) en fonction de la fréquence spatiale de surface pour le film $Zr_{70}Ni_{30}$: (a) Non irradié, et irradié à différentes fluences de (b) $5 \times 10^{12} \text{ Xe cm}^{-2}$, (c) $1 \times 10^{13} \text{ Xe cm}^{-2}$, (d) $2 \times 10^{13} \text{ Xe cm}^{-2}$, (e) $4 \times 10^{13} \text{ Xe cm}^{-2}$ et (f) $8 \times 10^{13} \text{ Xe cm}^{-2}$. La ligne en pointillés rouges représente l'ajustement linéaire des données. La ligne en pointillés bleus indique la séparation des zones (1) et (2).

Selon l'étude de Tong et Williams [38], un plateau plat s'étend jusqu'à la fréquence spatiale critique pour de faibles valeurs de fréquence spatiale. La densité spectrale de puissance diminue de manière linéaire au-delà de cette fréquence spatiale critique. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\text{PSD} = C \cdot q^{-n} \quad (\text{IV.2})$$

Où C est une constante, q est la fréquence spatiale et n est la pente obtenue, n représente la cinétique de l'évolution de la surface, ce qui indique le mécanisme dominant responsable de la morphologie de surface. Chacun des mécanismes concernés, y compris l'écoulement visqueux, l'évaporation-condensation, la diffusion en volume et la diffusion de surface, est lié à une valeur de pente particulière : 1, 2, 3 et 4, respectivement [38, 39].

La deuxième région de notre étude est ajustée linéairement à partir de la valeur critique de fréquence spatiale (0.045 nm^{-1}). Le **tableau IV.4** présente les pentes d'ajustement linéaire.

Tableau IV.4: Valeurs de la rugosité (RMS) et de la pente des courbes de densité spectrale (PSD) des films minces de $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ avant et après irradiation à différentes fluences.

Fluence d'irradiation (Xe cm^{-2})	Rugosité (nm)	Pentes des courbes de densité spectrale de puissance (n)
0	0.94 ± 0.18	2.84 ± 0.04
5×10^{12}	0.31 ± 0.01	1.86 ± 0.06
1×10^{13}	0.19 ± 0.01	1.67 ± 0.03
2×10^{13}	0.37 ± 0.09	1.87 ± 0.10
4×10^{13}	0.51 ± 0.02	2.64 ± 0.04
8×10^{13}	0.33 ± 0.18	2.07 ± 0.09

La valeur de n est estimée à 2.84 ± 0.04 pour les films $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ non irradiés. Lorsque la fluence augmente jusqu'à $2 \times 10^{13} \text{ ions cm}^{-2}$, la pente se situe entre 2 et 1. Par conséquent, la modification de la morphologie de surface est interprétée comme une combinaison d'écoulement visqueux et d'évaporation-condensation à faible fluence ($\leq 2 \times 10^{13} \text{ ions cm}^{-2}$). Mayr et al. [29] ont démontré que le transfert d'énergie cinétique à la surface favorise l'augmentation de la mobilité des atomes en provoquant la formation de défauts ponctuels. Cette augmentation engendre des contraintes liées à l'expansion thermique et à la diminution de la viscosité, ce qui provoque une relaxation des contraintes, qui entraîne un écoulement visqueux dans les matériaux

amorphes. En supposant que les atomes de surface n'acquièrent pas suffisamment d'énergie pour s'échapper de la surface à faible niveau de fluence, ils peuvent tout de même se déplacer parallèlement à celle-ci, ce phénomène pourrait expliquer le lissage observé.

Au fur et à mesure que la fluence augmente, la valeur de la pente se rapproche à 2. Cette observation indique que le processus d'évaporation-condensation est dominant, ce qui pourrait fournir une explication plausible de l'élévation de la rugosité observée lorsque la fluence atteint des niveaux plus élevés. Comme nous l'avons déjà discuté avec le modèle de la pointe thermique, l'augmentation de la température le long du parcours de l'ion est également responsable de cette évolution. Pookat et al. [40] ont interprété le lissage de la surface des films minces amorphes $\text{Co}_{77}\text{Fe}_{23}$ irradiés avec des ions Ag^{7+} de 100 MeV par le mécanisme d'écoulement visqueux à faible fluence (2×10^{11} ions cm^{-2}), et l'augmentation de la rugosité par le mécanisme d'évaporation-condensation à une fluence élevée (1×10^{12} ions cm^{-2} et 3×10^{13} ions cm^{-2}).

IV.4.2.3. Analyse par spectroscopie de photonélectrons X (XPS)

La **figure IV.11** illustre les spectres de spectroscopie de photoélectron (XPS) de la surface des échantillons de $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ avant et après irradiation. Les scans étroits de la figure montrent les pics correspondant aux orbitales O1s, Zr3d et C1s pour l'échantillon non irradié. Le signal Si2p a également été trouvé, indiquant la présence d'une quantité très faible de silicium à la surface. En raison des procédures de séparation utilisées, cela peut être attribué à une fraction de Si remontant à la surface. Le signal correspondant au nickel (Ni) n'est pas détectable, ce qui peut être expliqué par le fait que la technique XPS ne capture que les signaux sur une profondeur de quelques nanomètres des régions les plus externes de l'échantillon.

Le pic associé à l'orbital 1s de l'oxygène et le composant correspondant à l'orbital 1s du carbone ont également été observés et identifiés. La présence de ces deux éléments indique une contamination naturelle de la surface du matériau $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$, probablement causée par l'exposition à l'atmosphère et la manipulation des échantillons. On peut conclure que l'analyse EDS a révélé que la surface du matériau est principalement composée de nickel et de zirconium. Cependant, il n'a pas été possible de déterminer la présence de carbone et d'oxygène au sein de la couche en raison des limites de cette technique.

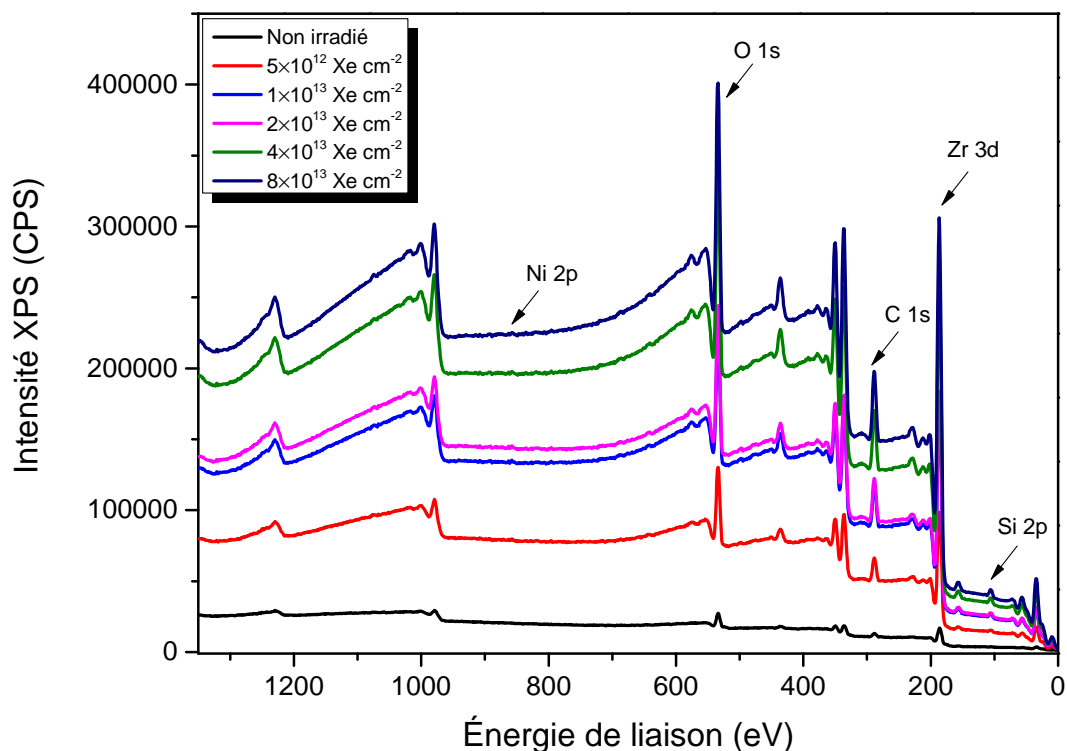


Figure IV.11: Spectres généraux de l'XPS du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ avant et après irradiation à différentes fluences d'irradiation.

Tableau IV.5: Énergie de liaison et pourcentage atomique des éléments à la surface des films minces de $Zr_{70}Ni_{30}$ avant et après irradiation ionique à différentes fluences.

Fluence d'irradiation ($Xe\ cm^{-2}$)	Énergie de liaison (eV)					Pourcentage atomique (%)				
	O 1s	C 1s	Zr 3d	Ni 2p	Si 2p	O 1s	C 1s	Zr 3d	Ni 2p	Si 2p
0	534.27	288.95	186.25	/	105.45	46.14	34.93	16.8	/	2.14
5×10^{12}	533.99	288.54	186.1	857.79	/	45.26	36.88	17.56	0.3	/
1×10^{13}	534.04	288.54	186.24	863.29	/	46.18	35.57	17.99	0.27	/
2×10^{13}	534.6	288.68	186.72	856.25	/	43.51	44.25	11.33	0.91	/
4×10^{13}	534.22	288.71	186.62	857.34	104.92	47.47	30.69	18.04	0.18	3.63
8×10^{13}	534.48	288.92	186.77	868	/	45.24	36.59	17.7	0.24	/

Les mêmes observations ont été enregistrées après irradiation. De plus, le signal du nickel a également été détecté, indiquant la mobilité atomique induite par l'irradiation au sein du matériau $Zr_{70}Ni_{30}$ et la diffusion des atomes de nickel à la surface du film. D'après le **tableau IV.5**, il est

très clair qu'il existe un décalage de l'énergie de liaison des composants principaux de Zr et Ni en fonction de la fluence d'irradiation. Ce décalage peut être attribué aux changements dans la structure électronique de l'environnement, entraînant des variations de l'énergie de liaison. Cette variation peut être expliquée par la formation de défauts dans l'échantillon suite à l'irradiation.

IV.4.2.4. Caractérisation mécanique des échantillons $Zr_{70}Ni_{30}$

Comme indiqué dans le **chapitre III** (voir **section III.5.5.**), le modèle Oliver et Pharr a été utilisé pour calculer les mesures du module de Young et de la dureté en utilisant les courbes charge-décharge (voir **Figure IV.12**). Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau IV.6** et présentés sur la **figure IV.13**.

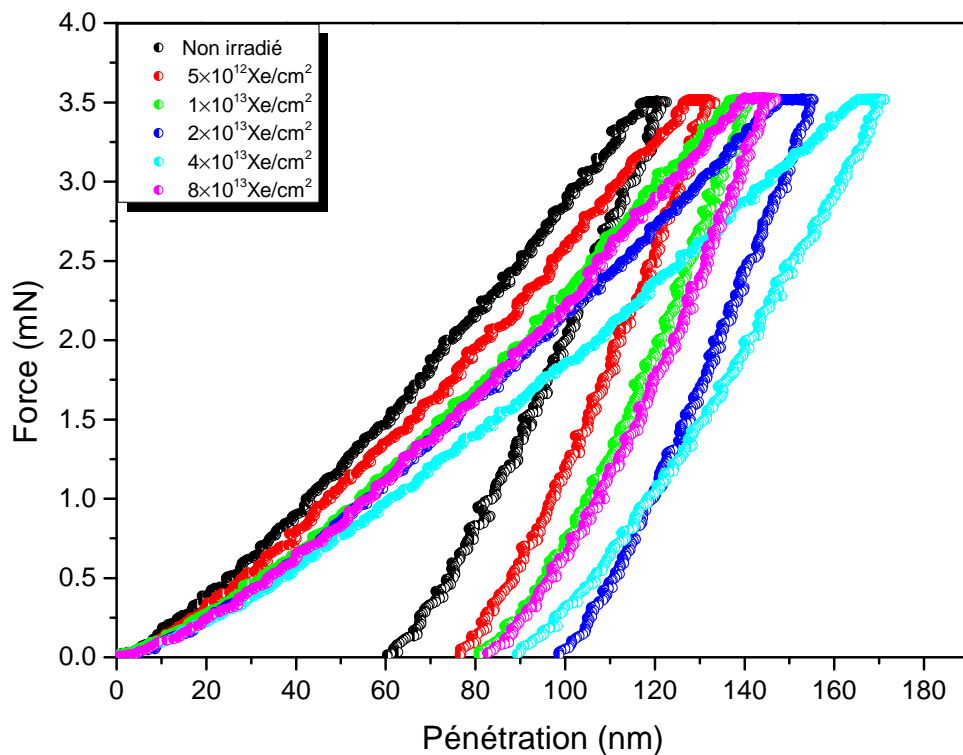


Figure IV.12: Courbes force-déplacement illustrant la reproductibilité des tests de nanoindentation avec l'indenteur Berkovich sur les films minces de $Zr_{70}Ni_{30}$ avant et après irradiation ionique.

La **figure IV.13** illustre l'évolution du module de Young (E) et de la dureté (H) en fonction de la fluence d'irradiation. Lorsque la fluence d'irradiation augmente jusqu'à 4×10^{13} ions cm^{-2} , les résultats montrent une réduction significative de la dureté et du module de Young. La dureté passe de 7.7 ± 0.5 GPa à 4.9 ± 0.2 GPa, tandis que le module de Young diminue de $105 \pm$

11 GPa à 62 ± 4 GPa. Cependant, à une fluence de 8×10^{13} ions cm^{-2} , on observe une légère augmentation du module de Young et de la dureté.

Tableau IV.6: Propriétés mécaniques du film mince de $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ avant et après irradiation ionique à partir des expériences de nanoindentation.

Fluence d'irradiation (Xe cm^{-2})	Dureté (GPa)	Module de Young (GPa)	H/E
0	7.7 ± 0.5	105 ± 11	0.07 ± 0.01
5×10^{12}	5.9 ± 0.3	102 ± 4	0.06 ± 0.01
1×10^{13}	5.6 ± 0.5	89 ± 6	0.06 ± 0.01
2×10^{13}	5.2 ± 0.7	89 ± 9	0.06 ± 0.01
4×10^{13}	4.9 ± 0.2	62 ± 4	0.08 ± 0.01
8×10^{13}	6.0 ± 0.4	81 ± 6	0.07 ± 0.01

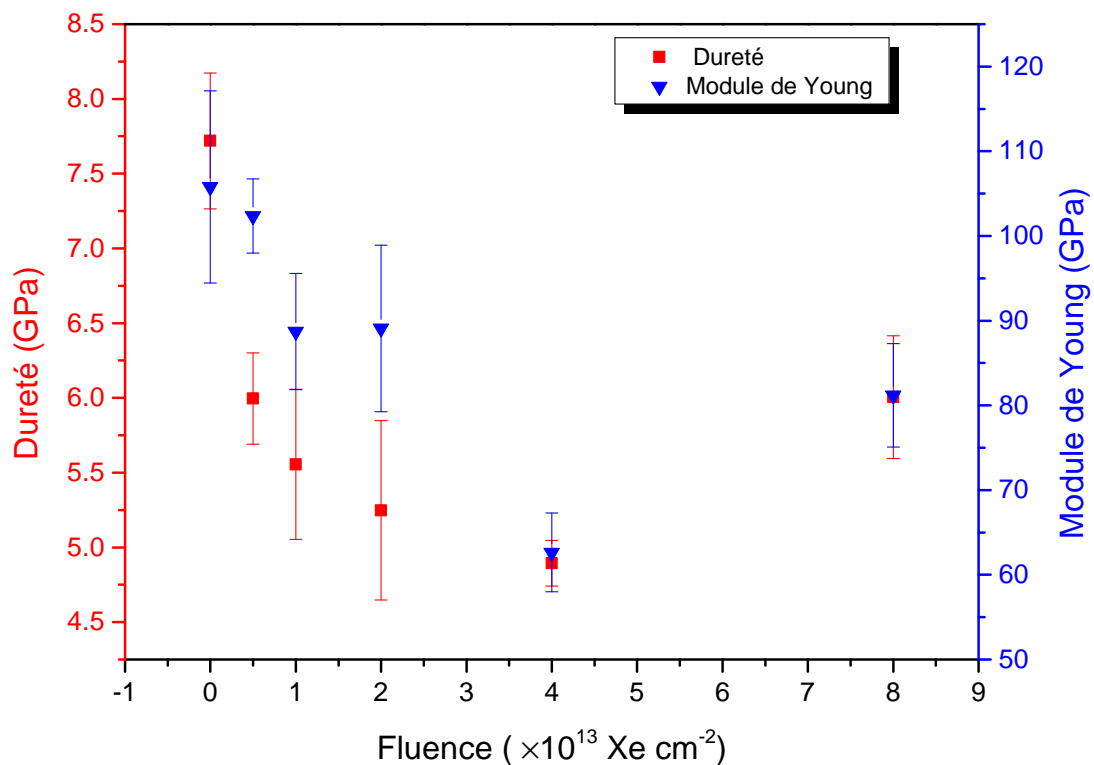


Figure IV.13: Variation de la dureté (H) et du module de Young (E) du verre métallique $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ en fonction de la fluence d'irradiation. Les barres d'erreur indiquent les écarts-types.

Sachant qu'il existe une corrélation inverse entre le module de Young d'un matériau et la distance entre les atomes voisins [41], la diminution de la dureté et du module de Young peut

être expliqué par l'augmentation du volume libre. Par conséquent, la formation d'un excès de volume libre ou de nano vides par collision ion-solide [42] réduit probablement les propriétés mécaniques des films de $Zr_{70}Ni_{30}$. Après irradiation ionique de verres métalliques à base de Zr à température ambiante, un comportement similaire a été observé dans d'autres études [43, 44]. Brechtel et al. [45] ont observé qu'une irradiation avec les neutrons rapides ($E_n > 0.1$ MeV) à $70^\circ C$ jusqu'à une fluence de 1.4×10^{20} n cm^{-2} provoque une croissance du volume libre, ce qui entraîne une réduction de la dureté du verre métallique $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al_{10}Ni_5$ et une réduction du module de Young. Onodera et al. [46] ont attribué la diminution de la dureté à la perturbation atomique causée par l'irradiation dans le verre métallique $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$.

Dans les verres métalliques, l'évolution de la dureté et du module de Young en fonction de la dose est inversée par rapport à celle observée dans les métaux purs cristallins et les systèmes d'alliage métallique où l'irradiation provoque un durcissement [47]. Afin de mettre en évidence cette relation et quantifier le changement de la dureté en fonction de la dose d'irradiation (dpa) dans le cas du $Zr_{70}Ni_{30}$, une loi en puissance de la forme suivante est utilisée [48] :

$$|\Delta H| = |(H - H_0)| = h(dpa)^n \quad (IV.3)$$

Où h et n sont deux paramètres empiriques représentant respectivement l'amplitude et le comportement du changement de la dureté ΔH induit par l'irradiation, H_0 est la dureté d'un échantillon non irradié et H est la dureté après irradiation ionique.

La variation de $|\Delta H| = |(H - H_0)|$ en fonction de la dose (dpa) est présentée dans la **figure IV.14** dans un format log-log. Deux régimes d'irradiation différents sont observés : un régime à faible dose et un régime à haute dose. La valeur de n dans le régime de faible dose est de 0.23 ± 0.023 . Cependant, la pente change de signe au-delà d'une dose critique d'environ $D_c = 0.008$ dpa dans le régime à haute dose. Ce résultat indique que l'irradiation induit une réduction de la dureté du $Zr_{70}Ni_{30}$ pour des doses inférieures à une valeur critique D_c , puis le matériau se durcit progressivement avec l'augmentation de la dose.

L'observation d'une légère élévation de la dureté (H) et du module de Young (E) à une fluence élevée (8×10^{13} ions cm^{-2}) suggère que le film a atteint un niveau de saturation de concentration de défauts, ce qui conduit à une plus grande mobilité atomique, cette mobilité accrue favorise ensuite le réarrangement des atomes. La formation de nanocristaux peut être le résultat de ces processus de réarrangement atomique combinés au facteur thermique. Dans

une étude menée par Huang et al. [49], une augmentation de la dureté a été observée dans les rubans amorphes en $\text{Ti}_{45}\text{Cu}_{40}\text{Zr}_5\text{Ni}_5\text{Sn}_5$ irradiés, cette augmentation de la dureté est attribuée à la réduction de la quantité de volume libre, tout en maintenant la structure amorphe des rubans.

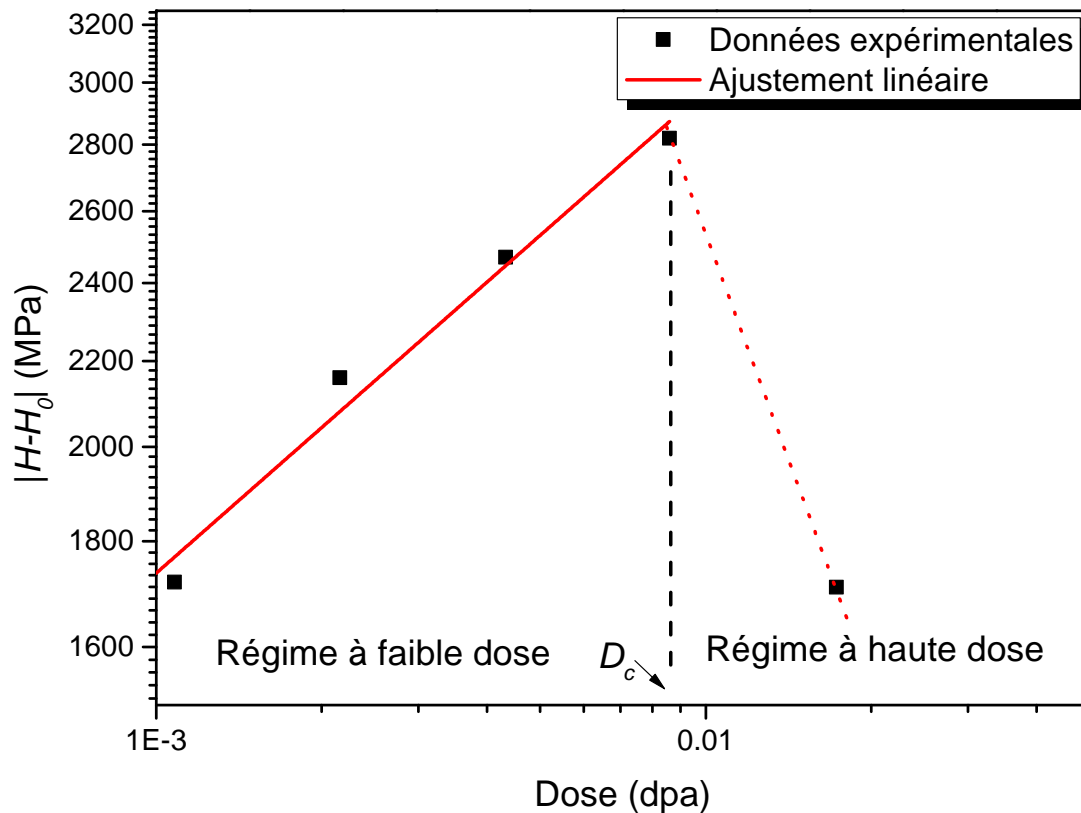


Figure IV.14: Dépendance du changement de dureté ΔH par irradiation ionique en fonction de la dose d'irradiation dans le verre métallique $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$. La ligne rouge représente l'ajustement linéaire des données expérimentales. La ligne en pointillés rouges indique la dépendance de la dose dans le régime de dose élevée.

Cependant, d'autres études [50, 51] ont conclu que la formation de nanocristaux est la principale cause de l'effet de durcissement observé dans les verres métalliques après irradiation ionique. Il est important de noter que le recuit du verre métallique à base de Zr à une température de 300 à 325°C provoque l'annihilation du volume libre, ce qui entraîne une relaxation structurale et une amélioration des propriétés mécaniques. En effet, il existe plusieurs mécanismes qui permettent la relaxation structurale : **i)** l'annihilation des défauts ou du volume libre, **ii)** la recombinaison des défauts de caractères opposés, et **iii)** la modification à la fois de l'ordre topologique et compositionnel à courte distance, qui peut être mis en évidence par une analyse de l'arrangement local des atomes voisins [52–54].

Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes responsables de la variation de la dureté à haute fluence. Il convient également de noter que les propriétés mécaniques des échantillons irradiés évoluent de manière similaire à celles observées précédemment dans le cas des verres métalliques $Zr_{50.7}Cu_{28}Ni_9Al_{12.3}$ irradiés par des ions Xe^{26+} de 7 MeV [14], où les propriétés mécaniques ont tendance à diminuer à une dose de 1 dpa puis à augmenter légèrement à une dose de 5 dpa.

Nous avons également reporté sur le **tableau IV.6** le rapport H/E , qui est un paramètre essentiel pour évaluer la résistance à l'usure [55], il diminue légèrement après l'irradiation jusqu'à une fluence de 2×10^{13} ions cm^{-2} , puis reste presque identique à celui de l'échantillon non irradié à des fluences élevées ($> 2 \times 10^{13}$ ions cm^{-2}). Ceci suggère que l'irradiation ionique semble avoir peu d'effet sur la résistance à l'usure du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$. Cela indique une autre caractéristique importante du $Zr_{70}Ni_{30}$, en particulier lorsqu'il est exposé à des fluides en mouvement, comme c'est le cas pour les revêtements utilisés dans les conteneurs de déchets nucléaires [50, 56]. Cela met en évidence l'intérêt potentiel du verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ en tant que revêtement dans tels environnements, où il doit résister aux contraintes d'irradiation et aux conditions de flux de fluides. Ce qui lui permet d'être un candidat prometteur pour des applications dans des environnements d'irradiation sévère, tels que le nucléaire et l'espace.

Les nouveaux verres métalliques à structure amorphe, qui ont une dureté exceptionnelle et une résistance remarquable à la corrosion (voir la référence [57] et les références mentionnées dans cet article), ont connu des progrès considérables dans leur conception. Ces revêtements sont très attrayants pour une utilisation en tant que revêtements de matériaux de structure en raison de leurs propriétés. L'utilisation de revêtements résistants à l'oxydation est courante pour prévenir l'oxydation thermique et protéger le substrat en alliage de zirconium [58, 59] en raison de la faible corrosion du matériau de gaine de combustible en alliages de zirconium dans des conditions accidentelles. Dans cette optique, un revêtement de verre métallique composé principalement de Zr pourrait être une option intéressante en raison de la compatibilité des éléments, ce qui devrait garantir une bonne adhérence du revêtement.

IV.5. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons examiné l'impact de l'irradiation sur les couches minces de verre métallique $Zr_{70}Ni_{30}$ déposées sur un substrat en silicium à l'aide de la pulvérisation magnétron à courant continu. L'irradiation a été effectuée en utilisant des ions

lourds énergétiques $^{129}\text{Xe}^{23+}$ à 0.71 MeV/u, avec des fluences comprises entre 5×10^{12} et 8×10^{13} Xe cm^{-2} . Dans le but de déterminer leur potentiel d'utilisation en tant que revêtements pour les composants des réacteurs nucléaires dans des environnements à haute énergie, nous avons analysé les caractéristiques mécaniques, morphologiques et structurales des films minces après l'irradiation.

Même à une fluence de 8×10^{13} Xe cm^{-2} , les films minces $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ conservent leur structure amorphe. Les données combinées de la microscopie à force atomique (AFM) et de la nanoindentation montrent qu'à des doses d'irradiation relativement faibles (jusqu'à 0.008 dpa), l'augmentation du volume libre due à l'irradiation entraîne un adoucissement du matériau. Au-delà de cette valeur critique, nous remarquons une légère augmentation de la dureté, probablement due à la formation de nano-cristaux. Les résultats des calculs du modèle de pointe thermique montrent la formation de traces d'environ 7 nm, soutenant ces observations. De plus, il a été déterminé que le seuil de perte d'énergie électronique nécessaire pour créer des traces dans le matériau $\text{Zr}_{70}\text{Ni}_{30}$ est d'environ 0.632 keV/nm.

Références bibliographiques

- [1] Stoller, R. E., Toloczko, M. B., Was, G. S., Certain, A. G., Dwaraknath, S., and Garner, F. A. On the use of SRIM for computing radiation damage exposure. *Nuclear instruments and methods in physics research section B : beam interactions with materials and atoms*, 310 :75–80, 2013.
- [2] Chen, H., Hai, Y., Liu, R., Lei, Q., Ye, L., Xu, J., Wang, G., Yin, W., Yan, L., and Zhou, X. The microstructure and mechanical properties of He⁺ ion irradiated Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ bulk metallic glass. *Intermetallics*, 104 :52–58, 2019.
- [3] Toulemonde, M., Dufour, C., and Paumier, E. Transient thermal process after a high-energy heavy-ion irradiation of amorphous metals and semiconductors. *Physical Review B*, 46(22) :14362, 1992.
- [4] Gupta, A. Swift heavy ion-induced modification of metallic thin films and multilayers. *Vacuum*, 58(1) :16–32, 2000.
- [5] Ichitsubo, T., Matsubara, E., Saida, J., and Chen, H.-S. Local structure and glass transition in Zr-based binary amorphous alloys. *Materials Transactions*, 46(10) :2282–2286, 2005.
- [6] Jana, A., Sridar, S., Fries, S. G., Hammerschmidt, T., and Kumar, K. H. Thermodynamic modelling of the Ni–Zr system. *Intermetallics*, 116 :106640, 2020.
- [7] Yamasaki, M., Kagao, S., Kawamura, Y., and Yoshimura, K. Thermal diffusivity and conductivity of supercooled liquid in Zr₄₁Ti₁₄Cu₁₂Ni₁₀Be₂₃ metallic glass. *Applied Physics Letters*, 84(23) :4653–4655, 2004.
- [8] Davies, R., Dinsdale, A., Gisby, J., Robinson, J., and Martin, a. M. MTDATA-thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory. *Calphad*, 26(2) :229–271, 2002.
- [9] SGTE Solution Database. <https://www.sgte.net/en/sgte-solution-database-sgsol>.
- [10] Inoue, A., Matsuzaki, K., Masumoto, T., and Chen, H. Superconducting and electrical properties of amorphous zirconium-transition metal binary alloys. *Journal of Materials Science*, 21 :1258–1268, 1986.
- [11] Trautmann, C., Dufour, C., Paumier, E., Spohr, R., and Toulemonde, M. Track etching in amorphous metallic Fe₈₁B_{13.5}Si_{3.5}C₂. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 107(1-4) :397–402,

1996.

- [12] Dufour, C., Paumier, E., and Toulemonde, M. A transient thermodynamic model for track formation in amorphous metallic alloys. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 126(1-4) :119–122, 1993.
- [13] Rodriguez, M., Afra, B., Trautmann, C., Toulemonde, M., Bierschenk, T., Leslie, J., Giulian, R., Kirby, N., and Kluth, P. Morphology of swift heavy ion tracks in metallic glasses. *Journal of Non-crystalline Solids*, 358(3) :571–576, 2012.
- [14] Bian, X., Wang, G., Chen, H., Yan, L., Wang, J., Wang, Q., Hu, P., Ren, J., Chan, K. C., Zheng, N., et al. Manipulation of free volumes in a metallic glass through Xe-ion irradiation. *Acta Materialia*, 106 :66–77, 2016.
- [15] Itoh, N., Duffy, D., Khakshouri, S., and Stoneham, A. Making tracks : Electronic excitation roles in forming swift heavy ion tracks. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(47) :474205, 2009.
- [16] Ghidelli, M., Gravier, S., Blandin, J.-J., Pardoën, T., Raskin, J.-P., and Momprou, F. Compositional-induced structural change in Zr_xNi_{100-x} thin film metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 615 :S348–S351, 2014.
- [17] Yang, Y., Zeng, J., Volland, A., Blandin, J., Gravier, S., and Liu, C. T. Fractal growth of the dense-packing phase in annealed metallic glass imaged by high-resolution atomic force microscopy. *Acta Materialia*, 60(13-14) :5260–5272, 2012.
- [18] Zeng, J., Chu, J., Chen, Y., Volland, A., Blandin, J., Gravier, S., and Yang, Y. On the use of atomic force microscopy for structural mapping of metallic-glass thin films. *Intermetallics*, 44 :121–127, 2014.
- [19] Ghidelli, M., Gravier, S., Blandin, J.-J., Raskin, J.-P., Lani, F., and Pardoën, T. Size-dependent failure mechanisms in ZrNi thin metallic glass films. *Scripta Materialia*, 89 :9–12, 2014.
- [20] Volland, A. Etude des effets d'échelle sur le comportement mécanique de film mince en verre métallique. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012.
- [21] Tyagi, A., Nandedkar, R., and Krishan, K. Effect of 100 keV helium ion bombardment on surface topography and microstructure of $Ni_{33}Zr_{67}$ glass. *Journal of Nuclear Materials*, 114(2-3) :181–189, 1983.
- [22] Tyagi, A. and Nandedkar, R. Helium irradiation of Ni-(Zr or Nb) metallic glasses : Blistering, flaking and bubble formation. *Journal of Nuclear Materials*, 132(1) :62–69,

1985.

- [23] Nagase, T., Nakamura, M., and Umakoshi, Y. Electron irradiation induced nano-crystallization in $Zr_{66.7}Ni_{33.3}$ amorphous alloy and $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ metallic glass. *Intermetallics*, 15(2) :211–224, 2007.
- [24] Umakoshi, Y., Nagase, T., and Hosokawa, T. Electron irradiation induced crystallization Behavior in $Zr_{66.7}M_{33.3}$ (M= Cu, Ni, Pd) metallic glasses. *Materials Transactions*, 48(7) :1644–1650, 2007.
- [25] Liu, T., Guo, W., Crespillo, M. L., Jin, K., Zhang, Y., Bei, H., and Gao, Y. Indirectly probing the structural change in ion-irradiated Zr-Based metallic glasses from small scale mechanical tests. *Intermetallics*, 121 :106794, 2020.
- [26] Qiu, Y., Xu, C., Fu, E., Wang, P., Du, J., Hu, Z., Yan, X., Cao, X., Wang, Y., and Shao, L. Mechanisms for the free volume tuning the mechanical properties of metallic glass through ion irradiation. *Intermetallics*, 101 :173–178, 2018.
- [27] Thomas, S., Thomas, H., Avasthi, D., Tripathi, A., Ramanujan, R., and Anantharaman, M. Swift heavy ion induced surface modification for tailoring coercivity in Fe–Ni based amorphous thin films. *Journal of Applied Physics*, 105(3) :033910, 2009.
- [28] Huang, Y., Zhou, B., Fan, H., Wang, Y., Wang, D., Sun, J., and Shen, J. Effect of ion irradiation in an $Al_{90}Fe_2Ce_8$ metallic glass. *Materials & Design*, 62 :133–136, 2014.
- [29] Mayr, S. and Averbach, R. Surface smoothing of rough amorphous films by irradiation-induced viscous flow. *Physical Review Letters*, 87(19) :196106, 2001.
- [30] Alshamsi, A. S. and AlBlooshi, A. Effect of surface roughness on the corrosion behavior of pure iron in acidic solutions. *Int. J. Electrochem. Sci*, 14 :5794–5812, 2019.
- [31] Evgeny, B., Hughes, T., and Eskin, D. Effect of surface roughness on corrosion behaviour of low carbon steel in inhibited 4 M hydrochloric acid under laminar and turbulent flow conditions. *Corrosion Science*, 103 :196–205, 2016.
- [32] Leban, M. B., Mikyška, Č., Kosec, T., Markoli, B., and Kovač, J. The effect of surface roughness on the corrosion properties of type AISI 304 stainless steel in diluted NaCl and urban rain solution. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 23 :1695–1702, 2014.
- [33] Thomas, H., Thomas, S., Ramanujan, R. V., Avasthi, D., Al-Omari, I., Al-Harhi, S., and Anantharaman, M. Swift heavy ion induced surface and microstructural evolution in metallic glass thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* :

- Beam Interactions with Materials and Atoms, 287 :85–90, 2012.
- [34] Hou, W., Mei, X., Zhang, X., Wang, Y., Qiang, J., Sun, J., and Wang, Y. Resistance to He²⁺ irradiation damage in metallic glass Ta₃₈Ni₆₂. *Applied Surface Science*, 383 :106–112, 2016.
- [35] Zhang, H., Mei, X., Zhang, X., Li, X., Wang, Y., Sun, J., and Wang, Y. H⁺-induced irradiation damage resistance in Fe- and Ni-based metallic glass. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 375 :79–86, 2016.
- [36] Mwema, F. M., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P., and Oladijo, O. P. The use of power spectrum density for surface characterization of thin Films. In *Photoenergy and thin film materials*, pages 379–411. John Wiley & Sons, Ltd, 2019.
- [37] Hysen, T., Geetha, P., Al-Harhi, S., Al-Omari, I., Lisha, R., Ramanujan, R., Sakthikumar, D., Avasthi, D., and Anantharaman, M. Effect of 100 MeV Ag⁺⁷ ion irradiation on the bulk and surface magnetic properties of Co–Fe–Si thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 372 :224–232, 2014.
- [38] Tong, W. M. and Williams, R. S. Kinetics of surface growth : Phenomenology, scaling, and mechanisms of smoothing and roughening. *Annual Review of Physical Chemistry*, 45(1) :401–438, 1994.
- [39] Herring, C. Effect of change of scale on sintering phenomena. *Journal of Applied Physics*, 21(4) :301–303, 1950.
- [40] Pookat, G., Hysen, T., Al-Harhi, S., Al-Omari, I., Lisha, R., Avasthi, D., and Anantharaman, M. Magnetic and topographical modifications of amorphous Co–Fe thin films induced by high energy Ag⁷⁺ ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 310 :81–86, 2013.
- [41] Brechtel, J., Wang, H., Kumar, N., Yang, T., Lin, Y.-R., Bei, H., Neufeind, J., Dmowski, W., and Zinkle, S. J. Investigation of the thermal and neutron irradiation response of BAM-11 bulk metallic glass. *Journal of Nuclear Materials*, 526 :151771, 2019.
- [42] Raghavan, R., Kombaiah, B., Döbeli, M., Erni, R., Ramamurty, U., and Michler, J. Nanoindentation response of an ion irradiated Zr-based bulk metallic glass. *Materials Science and Engineering : A*, 532 :407–413, 2012.
- [43] Perez-Bergquist, A. G., Bei, H., Leonard, K. J., Zhang, Y., and Zinkle, S. J. Effects of ion irradiation on Zr_{52.5}Cu_{17.9}Ni_{14.6}Al₁₀Ti₅ (BAM-11) bulk metallic glass. *Intermetallics*,

- 53 :62–66, 2014.
- [44] Sadeghilaridjani, M., Ayyagari, A., Muskeri, S., Hasannaemi, V., Jiang, J., and Mukherjee, S. Small-scale mechanical behavior of ion-irradiated bulk metallic glass. *JOM*, 72 :123–129, 2020.
- [45] Brechtel, J., Crespillo, M. L., Agarwal, S., Bei, H., and Zinkle, S. J. Effects of irradiation spectrum on the microstructural and mechanical properties of bulk metallic glasses. *Journal of Nuclear Materials*, 533 :152084, 2020.
- [46] Onodera, N., Ishii, A., Fukumoto, Y., Iwase, A., Yokoyama, Y., and Hori, F. Local structure and hardness change of $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$ bulk glassy alloy after heavy ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 282 :1–3, 2012.
- [47] Yan, C., Wang, R., Dai, X., Wang, Y., Wang, X., Bai, G., and Zhang, Y. Investigation of hardening behavior in Xe ion-irradiated Zr–1Nb. *Journal of Nuclear Materials*, 473 :256–263, 2016.
- [48] Byun, T. and Farrell, K. Irradiation hardening behavior of polycrystalline metals after low temperature irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 326(2-3) :86–96, 2004.
- [49] Huang, Y., Fan, H., Zhou, X., Xue, P., Ning, Z., Daisenberger, D., Sun, J., and Shen, J. Structure and mechanical property modification of a Ti-based metallic glass by ion irradiation. *Scripta Materialia*, 103 :41–44, 2015.
- [50] Luo, W., Yang, B., and Chen, G. Effect of Ar^+ ion irradiation on the microstructure and properties of Zr-Cu-Fe-Al bulk metallic glass. *Scripta Materialia*, 64(7) :625–628, 2011.
- [51] Liang, Y., Du, J., Xu, C., Wang, P., Hu, Z., Qiu, Y., Wang, P., and Fu, E. Roles of ion irradiation and thermal annealing in inducing crystallization in metallic glass. *Intermetallics*, 114 :106608, 2019.
- [52] Chen, H. Structural relaxation in metallic glasses. In Luborsky, F., editor, *Amorphous metallic alloys*, pages 169–186. Butterworth-Heinemann, 1983.
- [53] Suryanarayana, C. and Inoue, A. Metallic glasses. In *Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry*, pages 1–48. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA- Weinheim, 2012.
- [54] Kartouzian, A. Cluster-assembled metallic glasses. *Nanoscale Research Letters*, 8(1) :1–4, 2013.
- [55] Leyland, A. and Matthews, A. On the significance of the H/E ratio in wear control : A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*, 246(1-2) :1–11,

2000.

- [56] Shao, L., Gorman, B. P., Aitkaliyeva, A., David Theodore, N., and Xie, G. Nanometer-scale tunnel formation in metallic glass by helium ion irradiation. *Applied Physics Letters*, 101(4) :041901, 2012.
- [57] Yiu, P., Diyatmika, W., Bönninghoff, N., Lu, Y.-C., Lai, B.-Z., and Chu, J. P. Thin film metallic glasses : Properties, applications and future. *Journal of Applied Physics*, 127(3) :030901, 2020.
- [58] Lee, G. C., Noh, H., Yeom, H., Jo, H., Kim, T. K., Kim, M., Sridharan, K., and Park, H. S. Zirconium-silicide coating on zircaloy-4 substrate for accident tolerance : Effects on oxidation resistance and boiling. *Annals of Nuclear Energy*, 126 :350–358, 2019.
- [59] Tunes, M. A., Vishnyakov, V. M., Camara, O., Greaves, G., Edmondson, P. D., Zhang, Y., and Donnelly, S. E. A candidate accident tolerant fuel system based on a highly concentrated alloy thin film. *Materials Today Energy*, 12 :356–362, 2019.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier le comportement d'un verre métallique à base de zirconium en couche mince sous irradiation ionique en raison de ses propriétés mécaniques et chimiques intéressantes : une résistance élevée (2-3 GPa), une limite élastique élevée (2 %), une bonne ténacité à la rupture (40-50 MPa m^{-1/2}) et une excellente résistance à la corrosion. Peu d'études ont été menées sur le comportement des verres métalliques en couches minces sous irradiation. Les verres métalliques à base de Zr sont considérés comme des candidats potentiels dans les environnements d'irradiation nucléaire. Afin de mieux comprendre l'impact de l'irradiation sur le comportement du verre métallique Zr₇₀Ni₃₀ en couche mince et de mettre en lumière l'impact de la perte d'énergie électronique sur la formation de trace au sein de ce matériau. Nous avons mené une étude sur l'évolution des propriétés mécaniques, morphologique et structurale du verre métallique Zr₇₀Ni₃₀ en couche mince avant et après irradiation par des ions énergétiques.

Tout d'abord, la technique de pulvérisation magnétron a été utilisée pour synthétiser des couches minces de Zr₇₀Ni₃₀ déposées sur un substrat de silicium monocristallin. De plus, les films minces ont été irradiés auprès de l'installation IRRSUD du GANIL avec des ions lourds énergétiques de ¹²⁹Xe²³⁺ qui ont une énergie de 0.71 MeV/u à température ambiante dans une large gamme de fluence comprise entre 5×10^{12} et 8×10^{13} Xe cm⁻², pour simuler l'endommagement induit par les neutrons dans un réacteur. Sachant que les interactions électroniques sont plus élevées que les interactions nucléaires.

La simulation par le logiciel SRIM dans la première partie de ce travail a montré que le profil d'endommagement est relativement uniforme sur toute l'épaisseur du film mince et que la concentration d'ions implantée au sein du film mince est négligeable. D'autre part, les calculs effectués par le modèle de la pointe thermique ont révélé la sensibilité du verre métallique aux excitations électroniques, ce qui a conduit à la formation d'une trace avec un rayon d'environ 7 nm. Une analyse par le modèle de la pointe thermique fournit également une estimation de la valeur seuil de perte d'énergie électronique nécessaire pour la formation de trace dans le Zr₇₀Ni₃₀, la valeur de l'ordre de 6.32 keV nm⁻¹ que nous avons obtenue est similaire à celle trouvée dans d'autres matériaux amorphes.

Ainsi, les analyses par GI-XRD, SEM et AFM ont révélé que les films élaborés avaient une structure amorphe d'une épaisseur d'environ 1200 nm, la surface était généralement propre, uniforme et lisse, et que la rugosité était d'environ 0.94 nm. De plus, les analyses combinées de XPS et EDS ont confirmé la présence des éléments Zr et Ni ainsi qu'une faible contamination en oxygène et en carbone à la surface, indiquant une meilleure qualité des films $Zr_{70}Ni_{30}$.

Dans la deuxième partie de ce travail, la caractérisation par la diffraction des rayons X en incidence rasante (GI-XRD) montre le caractère amorphe de $Zr_{70}Ni_{30}$ après irradiation, indiquant que l'ordre à courte distance est conservé, quelle que soit la fluence d'irradiation. De plus, l'irradiation par des ions Xe de 0.71 MeV/u a provoqué un lissage de la surface jusqu'à une fluence de 2×10^{13} Xe cm^{-2} , ce qui peut être expliqué par une transition entre un mécanisme d'écoulement visqueux et un mécanisme d'évaporation-condensation. Cependant, nous avons observé une augmentation de la rugosité pour des fluences élevées ($>2 \times 10^{13}$ Xe cm^{-2}), indiquant que le processus d'évaporation-condensation est prépondérant. Ce dernier effet est fortement lié à l'augmentation de la température le long du parcours ionique, ce qui est confirmé à l'aide du modèle de la pointe thermique dans la première partie de cette étude.

La dernière partie de cette étude est consacrée aux caractéristiques mécaniques et aux résultats obtenus par XPS, qui montrent l'impact d'irradiation sur la structure électronique, ce qui est une preuve de la formation de défauts dans l'échantillon suite à l'irradiation à différentes fluences. De plus, l'exploitation des résultats de la nanoindentation nous a permis de démontrer que l'irradiation modifie les propriétés mécaniques en fonction de la fluence. Une augmentation de la dose d'irradiation jusqu'à une valeur critique de 0.008 dpa induit un adoucissement du $Zr_{70}Ni_{30}$. Cette observation peut être liée à l'augmentation du volume libre causée par l'irradiation. Cependant, une légère augmentation de la dureté peut être attribuée à la formation de nanocristaux pour des doses élevées (>0.008 dpa). Cela est confirmé par les résultats de la pointe thermique, ce dernier effet doit être confirmé expérimentalement en utilisant le microscope électronique en transmission pour mieux le comprendre et le montrer.

Les résultats obtenus, en particulier la non-sensibilité du rapport H/E à l'irradiation et le lissage de la surface après irradiation, indiquent une amélioration de la résistance à la corrosion. Par conséquent, la couche de $Zr_{70}Ni_{30}$ est un candidat prometteur pour les applications dans un environnement d'irradiation sévère tel que le nucléaire et dans le domaine spatial comme revêtement de matériaux de structure.

Ainsi, cette étude a suscité plusieurs questions afin de mieux comprendre le comportement de ce verre métallique sous irradiation. Pour continuer ce travail, il serait donc intéressant d'envisager les perspectives suivantes :

- Afin de confirmer nos résultats de simulation de la pointe thermique, une étude préliminaire peut être réalisée à l'aide de la microscopie électronique en transmission (TEM). La résolution élevée de cette méthode permettra d'examiner directement la microstructure du matériau et d'étudier les traces et les éventuels changements de phase induits par l'irradiation.
- Étude de l'évolution des volumes libre en utilisant la technique d'annihilation de positons, une technique très robuste pour ce type de défauts.
- Mener une étude similaire en utilisant des irradiations neutroniques afin de comparer nos résultats obtenus avec ceux des irradiations neutroniques et d'obtenir des données plus complètes.
- Effectuer une analyse supplémentaire pour étudier les arrangements atomiques locaux des atomes constitutifs autour de chaque atome de Zr et Ni en utilisant la technique de spectroscopie d'Absorption X (EXAFS, *Extended X-ray Absorption for Fine Structure* en anglais) qui permet d'analyser l'environnement d'un élément.